

# PROJET de FIN D'ÉTUDES

1/76

ner

Présenté

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE D'ALGER

En vue de l'obtention du grade

d'Ingénieur - Spécialité : "PETROCHIMIE - POLYMERES"

Par : {  
- Ahmed BEN ABBAS  
- Djafer BENACHOUR

## ETUDE de la SYNTHÈSE et de la POLYMERISATION et COPOLYMERISATION du BROMO-4-STYRENE



MM. M. ABADIE , Maître de Conférences à l'U. S. T. A.

A. HAMITOU , Maître de Conférences à l'E. N. P. A.

R. HARAOUBIA , Maître-Assistant à l'Université d'ALGER

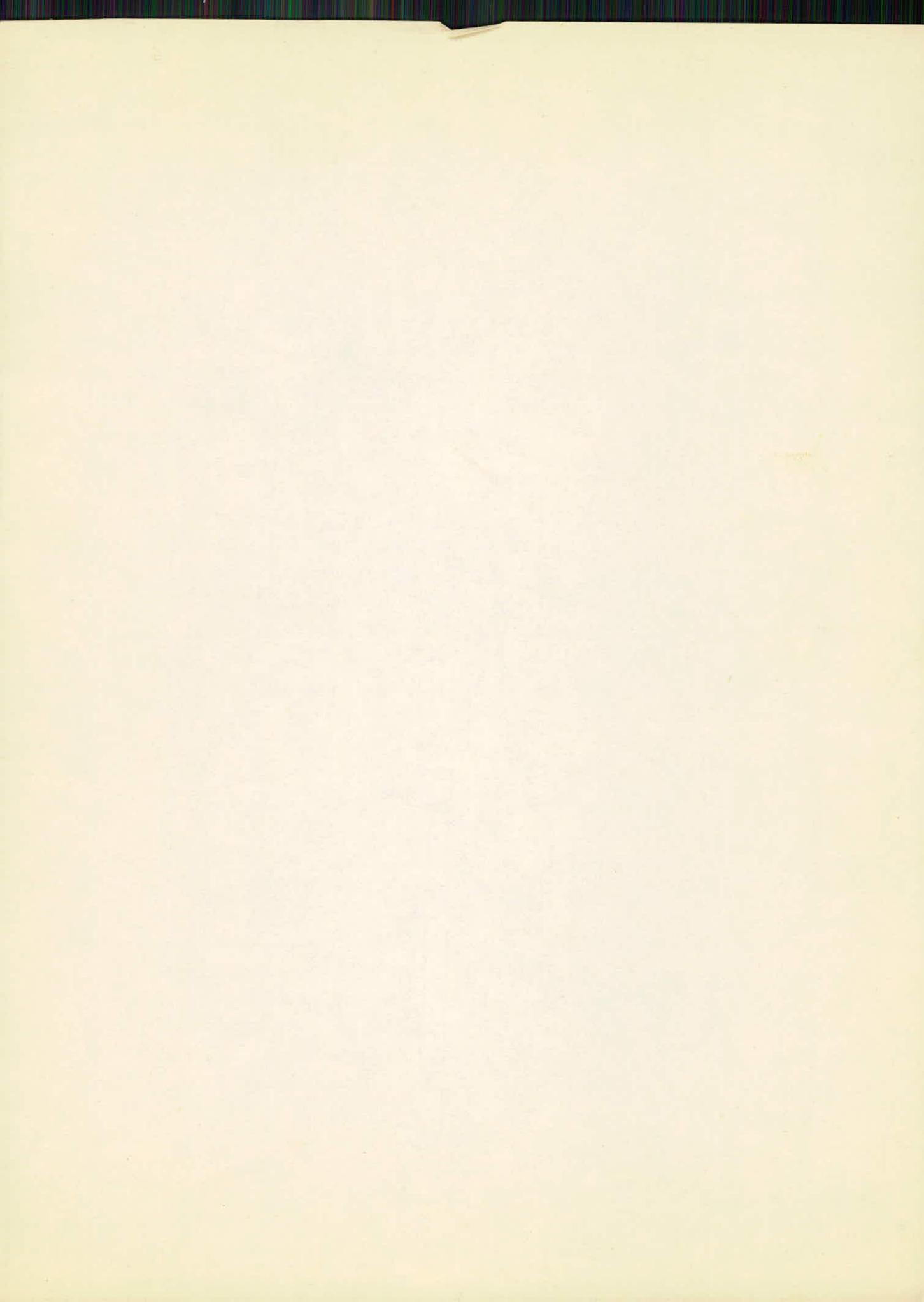
G. STANKOI , Maître-Assistant à l'E. N. P. A.

Ph. CAILLAUD , Maître-Assistant à l'Université d'ALGER

PRESIDENT

} INVITES

RAPPORTEUR



# Projet de fin d'études

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Présenté

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE D'ALGER.

-----  
En vue de l'obtention du grade

d'Ingénieur-Spécialité : "PETROCHIMIE-POLYMERES".

par : ( - Ahmed BEN ABBAS  
( - Djafer BENACHOUR.

ETUDE DE LA SYNTHÈSE ET DE LA POLYMERISATION  
ET COPOLYMERISATION DU BROMO-4-STYRENE.

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Soutenu le 21 Juin 1976

devant la Commission d'Examen.

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

MM. M. ABADIE , Maître de Conférences à l'U.S.T.A.  
A. HAMITOU , Maître de Conférences à l'E.N.P.A. }  
R. HARAUBIA , Maître-Assistant à l'Université d'ALGER. }  
G. STANKOI , Maître-Assistant à l'E.N.P.A. }  
Ph. CAILLAUD , Maître-Assistant à l'Université d'ALGER.

PRESIDENT.

INVITES.

RAPPORTEUR.

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

//-) mes parents qui m'ont tout donné. -

//-) la mémoire de MOUSSAOUI Abdelhamid.

//-) tous mes amis qui n'ont jamais  
cessé de m'encourager.

BENACHOUR Djafer.

//-) mes parents -

- //-) mes amis -

BEN-ABBAS Ahmed.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences d'ALGER, à l'Ecole Nationale Polytechnique - et nous en remercions la Direction du Département de Génie-Chimique - sous la direction de Monsieur Philippe CAILLAUD, Maître-Assistant. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre profonde gratitude pour l'aide et les conseils qu'il nous a prodigués ainsi que pour le précieux temps qu'il nous a consacré.

Nous remercions vivement Monsieur M. ABADIE, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques d'ALGER, d'avoir bien voulu accepter de présider le Jury de ce projet.

Nous sommes très sensibles à l'honneur que nous font Messieurs : -

- A. HAMITOU, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique d'ALGER.

- G. STANKOT, Maître-Assistant à l'Ecole Nationale Polytechnique d'ALGER.

pour s'être intéressés à ce travail en acceptant d'être membres de notre Jury.

Nos très vifs remerciements vont aussi à Monsieur R. HARAUBIA, Maître-Assistant à l'Université d'ALGER, qui a accepté de faire partie du Jury et d'examiner ce travail ; nous le remercions aussi pour les conseils qu'il a bien voulu nous donner.

Nous tenons à remercier également Monsieur J.C. GRESSIER et Mademoiselle Y. DAUDI pour leurs conseils pratiques et leur aide.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur Mustapha MOKHTARI pour sa contribution efficace à la réalisation du présent mémoire.

.../...

/// O M M A I R E

	<u>P A G E</u>
INTRODUCTION : .....	1
PREMIERE PARTIE : SYNTHESE DU MONOMERE .....	3
DEUXIEME PARTIE : HOMOPOLYMERISATIONS - COPOLYMERISATIONS .....	10
TROISIEME PARTIE : ANALYSE DES POLYMERES OBTENUS .....	18
QUATRIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE .....	24
CONCLUSION : .....	32
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES : .....	33

-----

## II INTRODUCTION

Une part importante de la Chimie Macromoléculaire est aujourd'hui l'étude des réactions chimiques des composés macromoléculaires. En effet, le nombre de monomères mis à disposition par la Pétrochimie est limité et il semble d'un prix de revient moins élevé d'effectuer des transformations chimiques sur les polymères eux-mêmes que sur les monomères.

Parmi les polymères étudiés, le polystyrène - d'une diffusion et d'un prix de revient accessible - occupe une place de choix. Le cycle aromatique de chaque motif est accessible à de très nombreuses réactions de substitution, halogénéation [1,2], métallation [3], chlorométhylation et chlorosulfonation [4], nitration [5], alkylation [6] et acylation [7].

Les organo-métalliques macromoléculaires, d'une réactivité comparables aux dérivés lithiens et magnésiens de composés organiques de faible masse moléculaire, permettent d'autre part, trois types de réactions fondamentales :

- Amorçage de polymérisation pour l'obtention de copolymère greffés et séquencés.
- Fixation de groupes fonctionnels divers et polycondensation en chaîne latérale.
- Synthèse de polymères de configuration spéciale en étoile ou en peigne.

Le polystyrène sodé a été obtenu par action du naphthalène-sodium sur le polychloro-4-styrène [8] : le produit formé peut initier à son tour la polymérisation anionique de la vinylpyridine, du méthacrylate de méthyle et du styrène.

Le polystyrène lithié est préparé de façon similaire par action du butyl-lithium ou du naphthalène-lithium sur le poly bromo-4-styrène [9] - L'oxygène, S, CO<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, Cl-Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> etc... réagissent en engendrant respectivement les fonctions alcool, thiol, acide carboxylique, chloroformiate, sulfochlorure, méthoxy et triméthylsilanyle. L'oxyde d'éthylène donne un alcoolate, les esters une cétone [10].

Très récemment, Borg [11] a réussi une réaction de Grignard sur le polychloro-4-styrène par action d'un magnésium divisé préparé suivant Rieke [12]. Cette réaction s'avère difficile et a de faibles rendements de conversion. Il nous semblerait plus facile d'opérer sur le polybromo-4-styrène.

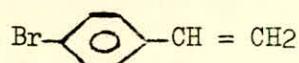
C'est donc l'objet de ce travail de préparer des échantillons de polybromo-4-styrène et de copolymères bromo-4-styrène/styrène. Pour des raisons évidentes de solubilité et de réactivité en solution, les polymères préparés doivent être linéaires et de faible masse.

---

BIBLIOGRAPHIE.

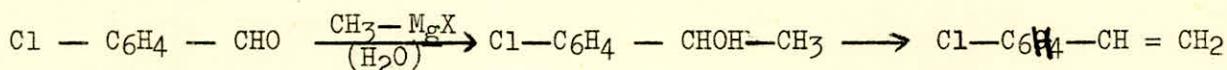
- [1] . KAGANOFF - Brit.patent 606,400 (1948).
- [2] . OSHAKOV et MATUZOV - J. Appl. Chem. USSR 17, 538 (1944).
- [3] . EBERHARD - J. Org. Chem. 29, 2928 (1964).  
CHALK - Polym. Letters. 6, 649 (1968).
- [4] . JONES - "Styrène". Rheinhold N.Y. (1952).  
SEIFERT - US Pat. 3,008,927 (1961).
- [5] . BLYTH et HOFMANN - Ann. Chem. 53, 316 (1945).  
BACHMANN et COLL - J. Org. Chem. 12, 108 (1947).  
ZENTFMANN - J. Chem. Soc. 1950, 982.
- [6] . MEDALIA, FREEDMAN et SIMKA - J. Pol.Sci. 40, 15 (1959).
- [7] . KENYAN et VANGH - J. Pol. Sci. 32, 83 (1958).  
UNRUH - J. Appl. Pol. Sci. 2, 238 (1959).
- [8] . GREBER et TOLLE - Makromol. Chem. 53, 208 (1962).
- [9] . HOUEL - C.R.Ac. Sci. PARIS 248, 800 (1959).  
BRAUN - ANGEW. Chem. 71,5 (1959).  
DONDOS - C.R.Ac. Sci. PARIS 258, 4045 (1964).
- [10] . FINAZ et REMPP - C.R. Ac. Sci. PARIS 253, 457 (1961).  
REMPP et COLL - Bull. Soc. Chim. 262 (1962).
- [11] . BORG - Thèse de Docteur-Ingénieur. Fac.Sci.ROUEN 07/75.
- [12] . RIEKE et BALES - J.A.C.S., 96, 1774 (1974).

I. PREPARATION DU MONOMERE BROMO-4-STYRENE :



INTRODUCTION :

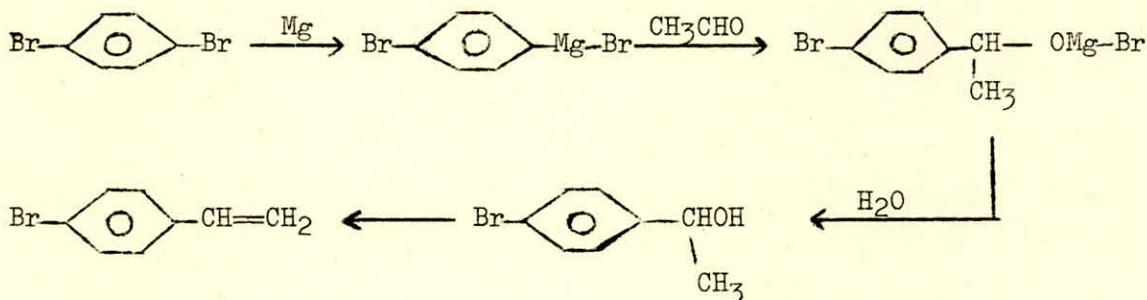
Les premières synthèses des dérivés halogénés du styrène ont été faites à partir des aldéhydes correspondants. Les monochlorosytrènes furent obtenus selon les réactions suivantes : (1).



Le substituant halogène peut se trouver en ortho, para ou méta.

On peut utiliser, dans la pratique, des mélanges d'isomères pour obtenir des polymères et des copolymères peu combustibles et de haut point de ramollissement : les polymères du chlorostyrène ont un point de ramollissement qui atteint 112-115° C, d'où leur résistance à l'eau bouillante) ; ils ont surtout été utilisés dans la fabrication des caoutchoucs synthétiques.

Etant donné les produits dont nous disposons, le principe d'obtention du monomère est le suivant :



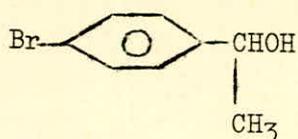
Par un procédé identique, R. HARAUBIA (2) a préparé le chloro-4-styrène.

La synthèse comprend deux parties :

- Synthèse du p-bromophénylméthylcarbinol.
- Obtention du bromo-4-styrène.

.../...

I.1. PREPARATION DU P-BROMOPHENYLMETHYLCARBINOL :



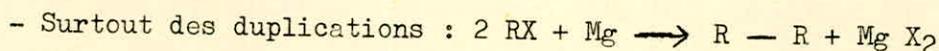
a) - SYNTHESE DE L'ORGANOMAGNESIEN :

Nous l'avons obtenu selon la réaction classique de GRIGNARD, en faisant réagir, dans un appareil sec, un dérivé halogéné - le dibromo-1,4-benzène - sur du magnésium en copeaux en milieu éther anhydre (3)

le bilan de la réaction s'écrit :



Cette réaction principale (dont le rendement moyen est de 80%) s'accompagne de réactions parasites :



(La présence d'oxygène augmente ces duplications).

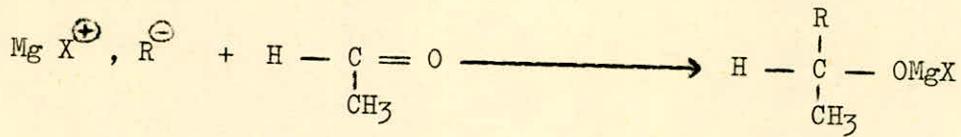
- D'autres impuretés peuvent aussi se former ultérieurement (après addition de l'éthanal sur l'organomagnésien).

b) - ADDITION DE L'ACETALDEHYDE SUR L'ORGANOMAGNESIEN :

Les magnésiens ne s'additionnent pas aux liaisons multiples carbone-carbone; cependant ils se fixent sur les groupes insaturés  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$  ;  $-\text{CH}=\text{N}-$  ;  $-\text{C}\equiv\text{N}$ .

L'action des magnésiens sur le groupe  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$  est d'une application courante. Elle conduit, à partir des aldéhydes et des cétones, et après hydrolyse du produit d'addition, aux alcools.

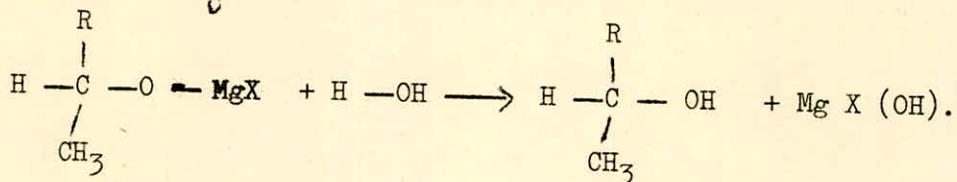
Cette réaction peut s'expliquer par un mécanisme ionique (3) ; ce qui nous nous amène à écrire, dans notre cas, le bilan suivant :



Ethanal (Acétaldéhyde).

On opère avec un excès d'aldéhyde.

L'hydrolyse du produit d'addition nous donne un alcool secondaire (vu que le groupe  $\text{—}\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\text{—}$  appartient à une aldéhyde). :



On réalité  $\text{MgX(OH)}$  est instable ; il donne  $2 \text{MgX(OH)} \longrightarrow \text{MgX}_2 + \underline{\text{Mg(OH)}_2}$ ,

et le complexe  $\text{Mg(OH)}_2$  est décomposé par l'eau acidulée (généralement on utilise une solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . (3).).

Au cours des opérations que nous avons effectuées, nous avons pu remarquer :

1°/ - Le premier rendement de la réaction ne fut pas bon (40%) et le p-bromophénylméthylcarbinol obtenu était impur, d'après le spectre RMN.

Ceci s'explique surtout par le fait que lors de nos premières synthèses, nous avons travaillé à l'air libre (la présence d'oxygène augmente les réactions de duplications ; de même que les impuretés suivantes étaient très probables  $\text{R}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{R}$  ; d'où le mauvais rendement).

.../...

2°/ - Par contre, par la suite, nous avons opéré sous une atmosphère inerte d'azote. De ce fait le rendement de la réaction s'améliora ainsi que la pureté du p-bromophénylméthylcarbinol.

3°/ - La purification du p-bromophénylméthylcarbinol se fait par distillation sous vide :

- Lors de la première synthèse, au cours de la distillation, le dibromo-1,4-benzène qui n'avait pas réagi avec le magnésium (la réaction n'est pas totale) distille en premier, se condense, et se dépose dans le réfrigérant et dans le ballon-recette.

c) - RESULTATS :

1°/ - RENDEMENT : nous avons obtenu un rendement moyen de 60%.

2°/ - CARACTERISTIQUES :

Le p-bromophénylméthylcarbinol est un liquide, très légèrement coloré d'un jaune-pâle, d'une agréable odeur (anis). Sous 1 mmHg, il distille à 90° C.

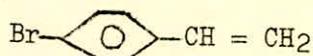
3°/ - ANALYSE SPECTRALE :

Le dépouillement du spectre RMN donne :

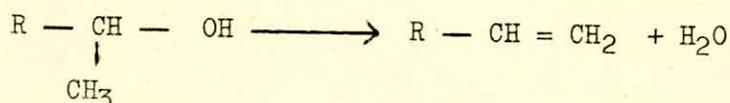
- a) - Un pic complexe entre 6,9 et 7,5 p.p.m pour les protons aromatiques.
- b) - Un ensemble de 3 pics :
  - 2 pour le H du -CH : entre 4,5 et 4,8 p.p.m.
  - 1 pour le H du -OH : entre 4,35 et 4,5 p.p.m.
- c) - Un ensemble de 2 pics entre 1,17 et 1,4 p.p.m correspondant aux protons du -CH<sub>3</sub>.

L'intégration du spectre correspond bien à 4 protons aromatiques pour 2 protons du carbinol et 3 protons du méthyl.

I.2. - PREPARATION DU BROMO-4-STYRENE :



Le bromo-4-styrène est obtenu directement par déshydratation du p-bromo-phényl<sup>me</sup>thylcarbinol et formation de la double liaison.



Cette déshydratation peut se faire selon les deux méthodes suivantes :

a) - Par le sulfate acide de potassium anhydre :

La déshydratation a lieu vers 230° C avec distillation sous pression réduite.

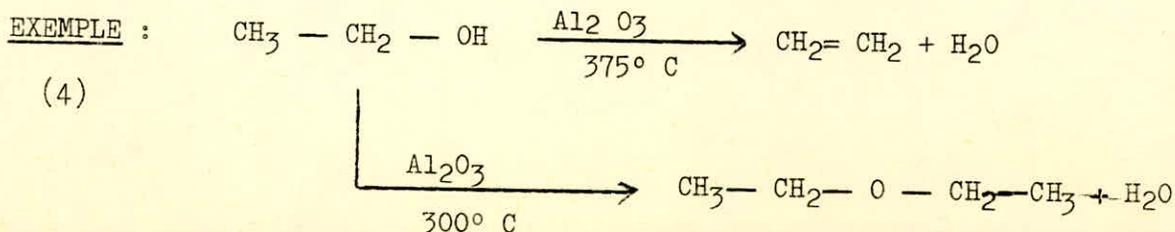
Cette réaction est employée pour les petites quantités seulement vu qu'elle conduit à des rendements moyens (polymérisation partielle, entrainement du carbinol) (2).

Dans notre présente étude nous avons essayé puis abandonné cette méthode de déshydratation en raison d'un rendement faible.

En effet, lors de la première synthèse, la déshydratation du carbinol en présence de KHSO<sub>4</sub> fondu vers 230° C ne nous donna pas les résultats escomptés. Ces mauvais résultats s'expliquent par le fait que, à plusieurs reprises, nous avons remarqué, en faisant fondre KHSO<sub>4</sub>, cristallisé, qu'il y avait un dégagement de fumée dû à la présence d'impuretés organiques.

b) - Sur un catalyseur à base d'Alumine :

La déshydratation se fait en phase vapeur sur Alumine (ou sur gel de silice).



Cette méthode nécessite l'emploi d'un four, et un tel montage se justifie pour des études employant des quantités assez importantes (2).

Dans notre cas, nous avons obtenu le bromo-4-styrène (vu la nature de R, c'est surtout le composé éthylémique qui se forme et non l'éther oxyde correspondant qui n'est qu'une probable impureté), en utilisant une colonne, remplie de batonnets cylindriques d'Alumine, chauffée à 180 - 210° C, avec distillation sous vide. (Voir le schéma du montage utilisé dans la partie expérimentale).

Dans les deux précédentes méthodes de déshydratation, la présence d'un inhibiteur de polymérisation est nécessaire. Nous avons utilisé du tertio-butyl-pyrocatechol.

REMARQUES :

Après déshydratation, il faut purifier le monomère (pour éliminer l'eau formée et le carbinol qui ne s'est pas déshydraté). Cette purification a toujours été une opération difficile.

1°/ - Au cours de la première distillation, nous avons eu une polymérisation thermique ; ce qui nous a donné :

- Une petite quantité de monomère pur obtenue au début de la distillation.
- Un polymère réticulé insoluble dans les solvants organiques.
- Une très petite quantité de polymère linéaire que nous avons fait dissoudre dans du dichlorométhane. Après décoloration au charbon actif (le polymère présentait une couleur jaunâtre) le polymère fut reprécipité dans 5 volumes de méthanol. Nous avons obtenu une poudre blanche.

2°/ - A partir de la deuxième distillation, nous avons tenu à bien sécher le mélange monomère/eau + traces de carbinol.

La distillation sous pression réduite fut réalisée avec plus de soins (nous avons pris aussi la précaution d'ajouter un inhibiteur au mélange à distiller), et les différentes fractions — tête, corps et queue de distillation — furent recueillies à l'aide d'un séparateur. Ainsi nous pûmes obtenir du bromo-4-styrène assez pur pour être utilisé dans une polymérisation.

c) - Résultats :

1°/ - RENDEMENT : 70 %

Pureté du monomère : 99% (d'après spectre RMN).

2°/ - CARACTERISTIQUES :

Entre 6 et 8 mmHg le monomère pur distille entre 70 et 74° C.

DONNEES DE LA LITTERATURE : (5).

Eb (°C)	n	d
102-104° (20mmHg)	1,586	1,408 (18 °C)
83,5° (11mmHg)	1,5961 $n_D^{20}$	1,401 $d_4^{20}$
87 - 88° (12mmHg)	1,599 $n_D^{15}$	1,401 $d_{20}^{18}$

3°/ - ANALYSE SPECTRALE :

Le dépouillement du spectre RMN nous donne :

- Un pic complexe entre 7 et 7,6 p.p.m correspondant aux **protons** aromatiques.
- Un ensemble de 4 pics entre 6,35 et 7 p.p.m relatif au proton du **-CH =**
- Un ensemble de 4 pics entre 5,05 et 5,86 p.p.m pour les protons du **= CH<sub>2</sub>**.

De plus, l'intégration du spectre donne bien les rapports respectifs : 4 ; 1 ; 2.

II. - POLYMERISATION RADICALEIRE DU BROMO-4-STYRENE. COPOLYMERISATIONS BROMO-4-STYRENE/STYRENE :

II.1. : POLYMERISATION RADICALEIRE DU BROMO-4-STYRENE :

Pour l'obtention du polyparabromostyrène, nous avons fait une polymérisation radicalaire du bromo-4-styrène, en solution dans le Toluène, avec comme initiateur l'Azobisisobutyronitrile (A.I.B.N.).

La polymérisation se produit par l'intermédiaire de centres actifs portés par les macromolécules et sur lesquels viennent se fixer des molécules de monomère.

Les chaînes macromoléculaires sont formées par une réaction en chaîne : amorçage suivi d'une réaction de propagation et terminaisons diverses.

II.1.1. : REACTION D'AMORCAGE :

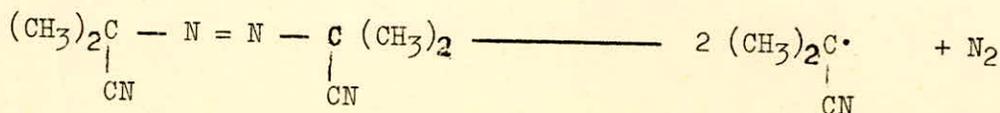
Elle comprend le processus de formation des radicaux libres et celui de leur addition sur le monomère.

Elle est le plus souvent réalisée à l'aide de réactifs amorceurs dont la dissociation donne naissance à des radicaux libres.

Les principales familles d'amorceurs sont les peroxydes, les systèmes rédox et les azoïques.

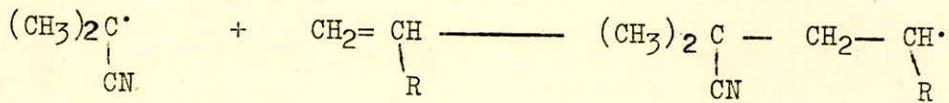
Les composés azoïques sont très intéressants pour les études au Laboratoire et leur efficacité est très grande. Dans notre cas, nous avons utilisé le plus important d'entre eux : l'azobisisobutyronitrile (A.I.B.N.) de formule  $(\text{CH}_3)_2\underset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{N} = \text{N} - \underset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{C}}} (\text{CH}_3)_2$

et qui se décompose, par chauffage, entre 60 et 80° C suivant le schéma suivant :



.../...

Ensuite le radical libre ainsi formé peut se fixer sur la double liaison du bromo-4-styrène selon la réaction :

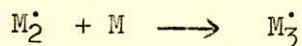
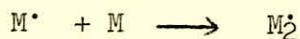


Nous savons, d'après les équations de la cinétique des réactions de polymérisation radicalaire, que la masse moléculaire est inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration en amorceur, aussi nous avons travaillé avec une concentration en A.I.B.N. assez importante (5 %) pour avoir des chaînes de macromolécules assez courtes, de masse moléculaire n'excédant pas 30.000.

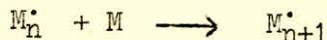
### II.1.2. : REACTION DE PROPAGATION :

La phase de propagation est une réaction en chaîne due à l'addition successive de molécules <sup>monomère</sup> sur les molécules actives formées dans la phase d'amorçage.

En désignant par M<sup>•</sup> un centre actif et par M le monomère, nous avons les réactions suivantes :



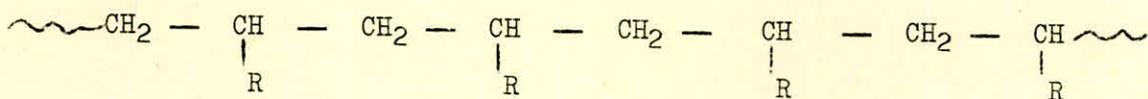
-----



La réaction  $\text{M}_n^\cdot + \text{M}_m^\cdot \longrightarrow \text{M}_{n+m}^\cdot$  est également possible mais il ne s'agit que d'un processus accessoire qui ne modifie pas le cours global de la réaction. Elle ne fait que déplacer la distribution des degrés de polymérisation vers des valeurs plus élevées..

Pour les polymérisations radicalaires, il se forme en général des enchainements réguliers "tête à queue" soit, dans notre cas :

.../...



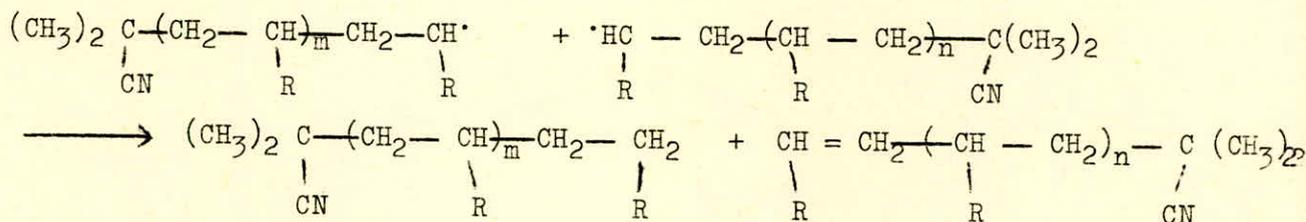
II.1.3. - REACTIONS DE TERMINAISON :

La croissance des chaînes macromoléculaires se trouve interrompue par différents processus de désactivation.

On distingue deux principaux types de réactions :

a) - DESACTIVATION PAR DISMUTATION :

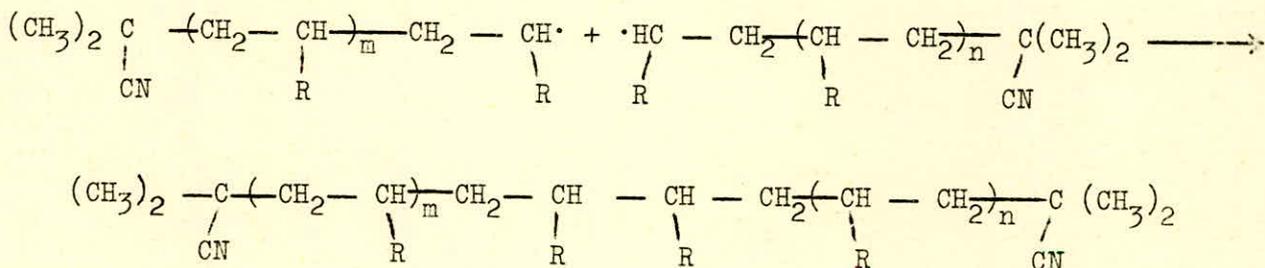
Où l'on aurait la réaction :



Il se produit, ici, une capture d'un atome d'hydrogène d'une chaîne macromoléculaire par une autre. Chaque macromolécule contiendra un seul <sup>reste</sup> organique de l'Amorceur.

b) - DESACTIVATION PAR COMBINAISON :

La réaction qui se produit serait alors :



Dans ce cas, chaque macromolécule contient deux restes organiques de l'amorceur.

Par dosage des restes de l'amorceur dans le polymère, on peut déterminer le genre de désactivation.

Ainsi il a été établi (7) que, pour le polystyrène, on a essentiellement terminaison par combinaison ; et vue l'analogie de structure entre le styrène et le bromo-4-styrène, nous pensons avoir le même genre de terminaison.

Ces réactions conduisent à la fois à l'interruption de la croissance des chaînes macromoléculaires et à la disparition des centres actifs.

D'autres réactions peuvent provoquer l'interruption de la croissance sans que le centre actif disparaisse ; il s'agit des réactions de transfert.

#### II.1.4. - REACTIONS DE TRANSFERT :

Il se forme un centre actif qui n'est plus lié à la macromolécule. Le transfert peut s'effectuer avec une molécule de monomère ou de solvant.

##### a) - TRANSFERT AU MONOMERE :

Dans ce cas, on peut envisager une capture d'un hydrogène soit par le radical soit par le monomère.

##### b) - TRANSFERT AU SOLVANT :

Dans notre cas où nous avons utilisé le toluène, le transfert à ce solvant est assez important ; ce qui a pour effet d'abaisser le degré de polymérisation. Le choix d'un tel solvant est voulu puisque notre but est d'avoir des chaînes macromoléculaires de masse moléculaire limitée.

Il y a aussi les réactions de ramifications et de pontage comme cas particuliers des réactions de transfert.

En effet, lorsque la concentration du polymère dans le milieu devient assez importante, les possibilités de réactions entre les radicaux libres et les macromolécules, déjà formées ou en croissance, augmentent.

Notre but est d'avoir un polymère aussi linéaire que possible, aussi la polymérisation a lieu en solution avec une durée de réaction limitée à trois heures.

## II.2. - COPOLYMERISATION RADICALAIRE BROMO-4-STYRENE/STYRENE :

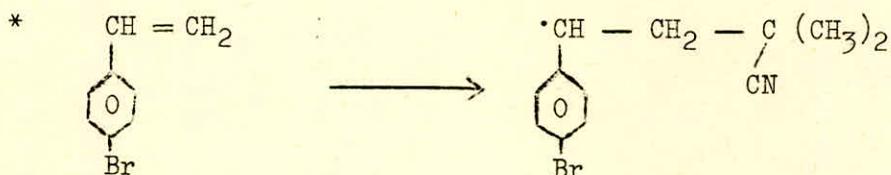
Les copolymères sont des composés macromoléculaires qui comportent plusieurs motifs monomères différents.

Pour l'obtention des différents copolymères p-bromostyrène/Styrène, nous avons fait une copolymérisation radicalaire, en solution dans le Toluène, avec comme initiateur l'A.I.B.N.

Comme pour la polymérisation radicalaire du bromo-4-styrène, nous avons les mêmes phases d'amorçage et de terminaisons; aussi allons nous discuter seulement la phase de propagation.

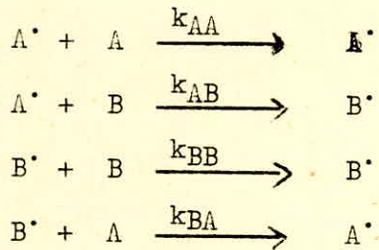
### II.2.1. - PHASE DE PROPAGATION :

Du fait de la présence de deux monomères différents, nous avons deux radicaux libres différents :



Pour la commodité de l'écriture, nous représenterons ces deux radicaux libres respectivement par B<sup>•</sup> et A<sup>•</sup> (et par B et A les monomères correspondants).

Nous avons possibilité de quatres réactions de propagation :



Les vitesses de disparition de A et B sont :

$$\begin{aligned} -\frac{dA}{dt} &= k_{AA} [A^\cdot] \cdot [A] + k_{BA} [B^\cdot] \cdot [A] \\ -\frac{dB}{dt} &= k_{AB} [A^\cdot] \cdot [B] + k_{BB} [B^\cdot] \cdot [B] \end{aligned}$$

Dans l'hypothèse de l'établissement d'un état stationnaire, nous avons :

$$k_{AB} [A^\cdot] \cdot [B] = k_{BA} [B^\cdot] \cdot [A]$$

on pose  $r_1 = \frac{k_{AA}}{k_{AB}}$  et  $r_2 = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$  .

L'équation donnant le rapport des quantités des deux monomères  $\frac{dA}{dB}$  dans le

copolymère formé quand le rapport des concentrations des monomères non polymérisés est  $\frac{[A]}{[B]}$  , est alors :

$$\frac{dA}{dB} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1 \cdot [A] + [B]}{r_2 \cdot [B] + [A]} = \frac{r_1 \cdot \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_2 \cdot \frac{[B]}{[A]} + 1} .$$

$r_1$  et  $r_2$  sont appelés rapports de réactivité et caractérisent en fait la préférence d'un centre actif pour l'addition d'un monomère de son type ou de l'autre type.

Par exemple, dans le cas de la copolymérisation radicalaire du bromo-4-styrène avec le styrène, nous avons les valeurs suivantes : (5).

<u>MONOMERE</u> :	<u>RAPPORT DE REACTIVITE</u> :
Styrène	$r_1 = 1,00$
Bromo-4-styrène	$r_2 = 1,44$

Ces valeurs indiquent :

- 1°/ - Le radical bromo-4-styrène a une réactivité supérieure à celle du radical styryl.
- 2°/ - Le radical styryl a une affinité identique pour le styrène monomère et pour le bromo-4-styrène. Par contre, le radical bromo-4-styryl montre une préférence pour le bromo-4-styrène.

Donc à tout instant, les quantités  $\frac{A}{B}$  et  $\frac{[A]}{[B]}$  seront différentes. Le rapport  $\frac{A}{B}$  va évoluer au cours de la polymérisation, ce qui va provoquer un changement de la composition du copolymère formé à chaque instant.

En théorie, au cours de la propagation, le copolymère formé sera plus riche en bromo-4-styrène que le mélange de monomères initial ; ceci n'est pourtant valable que pour des taux de conversion ne dépassant pas 40%. Le taux de conversion supérieur et les réactions de terminaison complexes ne permettent pas de tirer des conclusions en ce qui concerne les copolymères que nous avons obtenus. D'autre part, nous ne pouvons tenir compte des oligomères formés qui n'ont pas été analysés.

Il semble cependant <sup>que</sup> nous avons préparé des copolymères statistiques dont la composition moyenne a été déterminée par spectrométrie IR.

RESULTAT :

Le tableau suivant résume les différentes opérations de polymérisation.

R O D U I T	Styrène (g)	Bromo-4-styrène (g)	Solvant (ml)	Amorceur (g)	Rendement %
ly (bromo-4-styrène)	-	10	20	0,65	65
polymère 1/1	5,68	10	20	0,65	83
polymère 1/2	8,52	7,5	20	0,65	70
polymère 1/3	8,52	5	20	0,65	71
lystyrène	15	-	20	0,65	87

REMARQUES :

- 1°/ - Les rendements donnés sont des rendements moyens.
- 2°/ - Le rendement de l'homopolymérisation du bromo-4-styrène est inférieur aux autres ; ce résultat s'explique par le fait que le bromo-4-styrène n'était pas aussi pur que le styrène.
- 3°/ - Pour les besoins d'une étude plus complète, nous avons tenu à faire la synthèse du polystyrène.
- 4°/ - Les deux homopolymères, ainsi que les trois copolymères, se présentent sous forme de poudre blanche.
- 5°/ - Les résultats de l'analyse spectrale des différents produits seront donnés plus loin, dans la partie III.

III. - ANALYSE DES POLYMERES OBTENUS :

III.1. - SPECTROSCOPIE :

III.1.1. - RMN :

Les macromolécules donnent lieu en RMN à un élargissement considérable des pics et les renseignements obtenus sont moins précis que sur les petites molécules (Nous avons travaillé sur un appareil de 60 MHz ; il faudrait un appareil plus puissant - 100 MHz - , adapté pour l'analyse des composés macromoléculaires).

Dans notre cas nous observons :

P R O D U I T	P R O T O N S	
	AROMATIQUES	ALIPHATIQUES.
Poly bromo-4-styrène	Massif entre 6,4 et 8,6 Culminant à 7,95 et 7,15 p.p.m	Massif entre 1 et 3,4 culminant à 1,61 et 2,26 p.p.m
Copolymère 1/1	Massif entre 6,3 et 8,4 Culminant à 7,78 et 7,12 p.p.m	Massif entre 1 et 3,3 Culminant à 2,2 et 1,56 p.p.m
Copolymère 1/2	Massif entre 6,3 et 8,3 Culminant à 7,73 et 7,1 p.p.m	Massif entre 1,1 et 3,3 Culminant à 2,15 et 1,53 p.p.m
Copolymère 1/3	Massif entre 6,4 et 8,3 Culminant à 7,66 et 7,15 p.p.m	Massif entre 1,2 et 3,1 Culminant à 2,1 et 1,6 p.p.m
Polystyrène	Massif entre 6,1 et 7,5 Culminant à 7,08 et 6,6 p.p.m	Massif entre 0,6 et 2,6 Culminant à 1,6 et 0,95 p.p.m

.../...

L'intégration des spectres pour les deux homopolymères correspond bien à 4 et 5 protons aromatiques pour 3 protons aliphatiques.

III.1.2. - INFRA-ROUGE :

a) - DEPOUILLEMENT DES SPECTRES :

L'interprétation des spectres a été faite d'après (8).

Le tableau suivant résume les données concernant les polymères préparés.

Les bandes d'absorption sont données en  $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes d'absorption sont en accord avec les structures correspondantes.

F = Forte

m = Moyenne

f = Faible

ff = Très faible.

STRUCTURE ATTRIBUTION	Poly(bromo-4-styrène)		Copoly- mère. 1/1	Copoly- mère. 1/2	Copoly- mère. 1/3	Polystyrène.	
	Vibrations de déformations des liaisons C — H en dehors du plan du noyau aromatique.	700 f	700 F	700 F	700 F	700 F	700 F
	750 m	750 F	750 F	750 F	750 F	750 F	750 F
	900 f	900 f	900 f	900 f	900 m	900 m	900 m
Vibrations d'allongement des liaisons C — H du noyau.	3020 m	3020 m	3020 m	3020 m	3020 m	3020 m	3020 m
Vibrations d'allongement C = C aromatiques.	1585 m	1580 m	1580 F	1580 F	1580 F	1590 F	1590 F
	1470 F	1470 F	1470 m	1470 m	1470 m	1480 f	1480 f
	1440 F	1440 F	1440 F	1440 F	1440 f	1460 f	1460 f
	1400 F	1400 m	1400 m	1400 m	1400 m	1440 F	1440 F
Vibrations de substitution 1 — 4	815 F	815 F	815 F	815 F	815 F	815 ff	815 ff
	1000 F	1000 F	1000 F	1000 F	1000 F	1000 ff	1000 ff
Vibrations d'allongement C—H méthylémiques	2850-2860 m	2850-2860 m	2850-2860 m	2850-2860 m	2850-2860 m	2850-2860 m	2850-2860 m
Vibrations de déformation des liaisons C— H méthylémiques.	1175 m	1175 m	1175 m	1175 m	1175 m	1175 m	1175 m
Vibrations d'allongement des liaisons C — C	1175 m	1175 m	1175 m	1175 m	1175 m	1175 f	1175 f
	1065 F	1065 F	1065 F	1065 F	1065 F	1065 f	1065 f
	815 F	815 F	815 F	815 F	815 F	815 ff	815 ff

b) - ANALYSE DES COPOLYMERES OBTENUS :

La détermination de la composition moyenne des copolymères a été faite par spectrométrie IR.

Nous avons utilisé le pic d'absorption apparaissant à  $900\text{ cm}^{-1}$ , qui résulte des déformations des liaisons C — H en dehors du plan du noyau benzénique . (8).

Nous avons procédé préalablement à un étalonnage par des mélanges d'homopolymères poly (bromo-4-styrène) / Polystyrène de compositions connues.

Le tableau suivant donne les différents pourcentages moyens, en poids, en bromo-4-styrène, dans les copolymères et dans les mélanges initiaux de monomères.

COPOLYMERE.	% en bromo-4-styrène dans le copolymère.	% en bromo-4-styrène dans le mélange initial de monomères.
COPOLYMERE 1/1	63	64
COPOLYMERE 1/2	42	43
COPOLYMERE 1/3	30	37

Nous remarquons que la composition moyenne des copolymères est sensiblement la même que celle des mélanges initiaux de monomères. Ceci s'explique, sans doute, par le fait que nous avons mené les réactions de copolymérisation à des taux de conversions assez élevés.

.../...

### III.3 - MESURE DE $\bar{M}_n$

La masse moléculaire moyenne en nombre des différents homopolymères et copolymères obtenus a été mesurée par Tonométrie.

a) - PRINCIPE :

On mesure la différence de température de deux gouttes, l'une de solvant pure l'autre de solution du polymère, placées dans une chambre thermostatée saturée de vapeur de solvant.

Cette différence de température résulte de la différence de vitesse d'évaporation du solvant et d'une solution d'un soluté macromoléculaire.

L'intérêt de cette méthode est que, à l'équilibre, cette différence de température est proportionnelle à l'abaissement de la tension de vapeur de la solution macromoléculaire, et donc proportionnelle à la masse moléculaire moyenne en nombre.

L'équation permettant d'accéder à la masse moléculaire moyenne en nombre et la suivante :

$$\frac{\Delta R}{Kc} = \frac{1}{\bar{M}_n} + A_2 c$$

avec :  $\Delta R$  = indication de l'appareil.

$K$  = constante de l'appareil, dépendant des conditions opératoires.

$A_2$  = deuxième coefficient du Viriel.

$c$  = concentration du composé macromoléculaire en solution.

.../...

Un étalonnage préalable avec un produit standard de masse moléculaire bien connue est nécessaire pour la détermination de K.

Dans notre cas, nous avons utilisé de benzène comme solvant et la benzile ( $M = 210,23$ ) comme référence d'étalonnage.

b) - RESULTATS :

Le tableau suivant résume les résultats trouvés.

POLYMERES POLY	BROMO-4-STYRENE	COPOLYMERE 1/1	COPOLYMERE 1/2	COPOLYMERE 1/3	POLYSTYRENE
$\bar{M}_n$	4.000	4.300	5.200	6.000	8.600

REMARQUES :

- La précision de nos résultats est de  $\pm 5\%$ .
- Les masses moléculaires moyennes en nombre des différents polymères sont conformes aux résultats attendus.

IV. - PARTIE EXPERIMENTALE :

IV.1. - PREPARATION DU P-BROMOPHENYLMETHYLCARBINOL :

a) - Préparation de l'éther anhydre :

On prend 2 l d'éther (diéther) qu'on déshydrate sur  $\text{CaCl}_2$  pendant 3 à 4 jours. Après distillation, l'éther est séché sur Na.

b) - Synthèse du <sup>bromure</sup> bromo de p-bromophénylmagnésium (2) :

Dans un ballon tricol de 2 l, sec, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux avec tube de  $\text{CaCl}_2$ , et d'une ampoule à brome de 500 ml, on place 38,1 g (1,56 mole) de Mg en copeaux et 50 ml d'éther sec contenant 1 à 2 g de dibromo-1,4-benzène.

On amorce la réaction en écrasant les copeaux de Mg avec une baguette de verre trempée dans du Brome.

Sitôt la réaction amorcée, on ajoute goutte à goutte (L'addition est basée sur la vitesse du reflux) une solution de 369,5 g (1,56 mole) de dibromo-1,4-benzène dans 1000 ml d'éther anhydre.

Quand la réaction est bien amorcée (chauffer légèrement, si nécessaire), on agite de façon à maintenir un reflux rapide.

L'addition dure trois heures environ.

On reste à reflux à la fin de l'addition jusqu'à disparition totale des copeaux de Mg (à peu près une heure).

c) - Addition de l'Ethanal sur l'organomagnésien :

On ajoute par l'ampoule à brome, une solution refroidie (2 à 3° C) de 78,34 g (1,78 mole) d'Acétaldéhyde, fraîchement distillé, dans 200 ml d'éther sec.

.../...

L'addition se fait goutte à goutte, de manière à maintenir un reflux rapide et constant, et dure deux à trois heures. (On remarque que, au fur et à mesure de l'addition, le mélange passe du vert-noir au gris).

Vers la fin de l'addition, on constate qu'il y a séparation entre deux phases :

- Un phase solide de couleur vert-gris.
- Une phase étherée.

A la fin de l'addition, on laisse au reflux, avec agitation, pendant une heure. Au cours de cette opération, la séparation entre les deux phases devient de plus en plus nette (et l'agitation devient de plus en plus difficile) : la phase inférieure passe au sombre tandis que s'éclaircit la phase supérieure.

#### HYDROLYSE DU MELANGE :

Après avoir refroidi le mélange, on y ajoute de l'eau acidulée (30 ml de HCl concentré dans 1,5 l d'eau environ).

On versele tout dans un bécher de 5 l et, après lavage à l'eau, on agite la solution pour bien faire dissoudre le précipité de  $Mg(OH)_2$ .

On place la solution dans une ampoule à décanter. On sépare les couches aqueuse et étherée (plus claire). La couche aqueuse est extraite avec 200 ml d'éther ; la phase étherée est séchée sur  $MgSO_4$  anhydre.

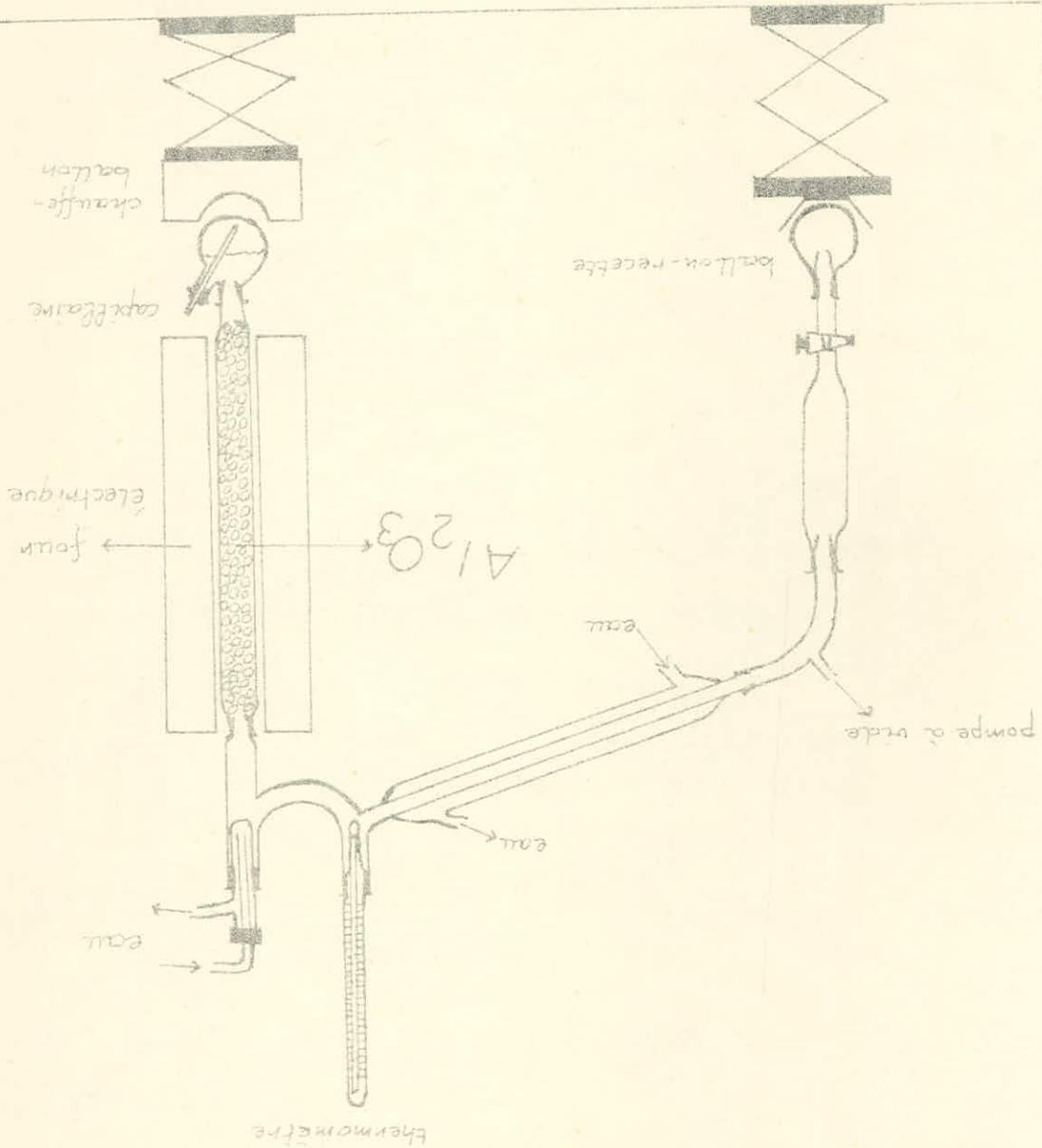
Après avoir chassé l'éther, sur évaporateur rotatif, on recueille une huile de couleur rouge-marron qu'on distille sous pression réduite.

On recueille la fraction 100 - 102°C sous 3-4 mmHg.

REMARQUE : bien faire attention au dibromo-1,4-benzène qui n'aurait pas réagi avec le magnésium.



montage utilisé pour la déshydratation  
du p-bromo phényl méthyl carbinol



Pour le dibromo-1,4-benzène, la littérature donne les caractéristiques suivantes : (6).

$$\begin{aligned}T_f &= 86,9^\circ \text{ C} \\E_b &= 218 - 219^\circ \text{ C} \\n &= 1,57425 \\d_4^{17} &= 2,261\end{aligned}$$

#### IV.2. - PREPARATION DU BROMO-4-STYRENE :

- \* La déshydratation du p-bromophénylméthylcarbinol (auquel on ajoute 0,05 g de tertibutylpyrocatechol) est réalisée en phase vapeur sur Alumine, entre 180 - 210° C avec distillation sous pression réduite (Voir schéma du montage ci-contre)

Sous 11 - 12 mm Hg, le bromo-4-styrène passe à 87 - 90° C.

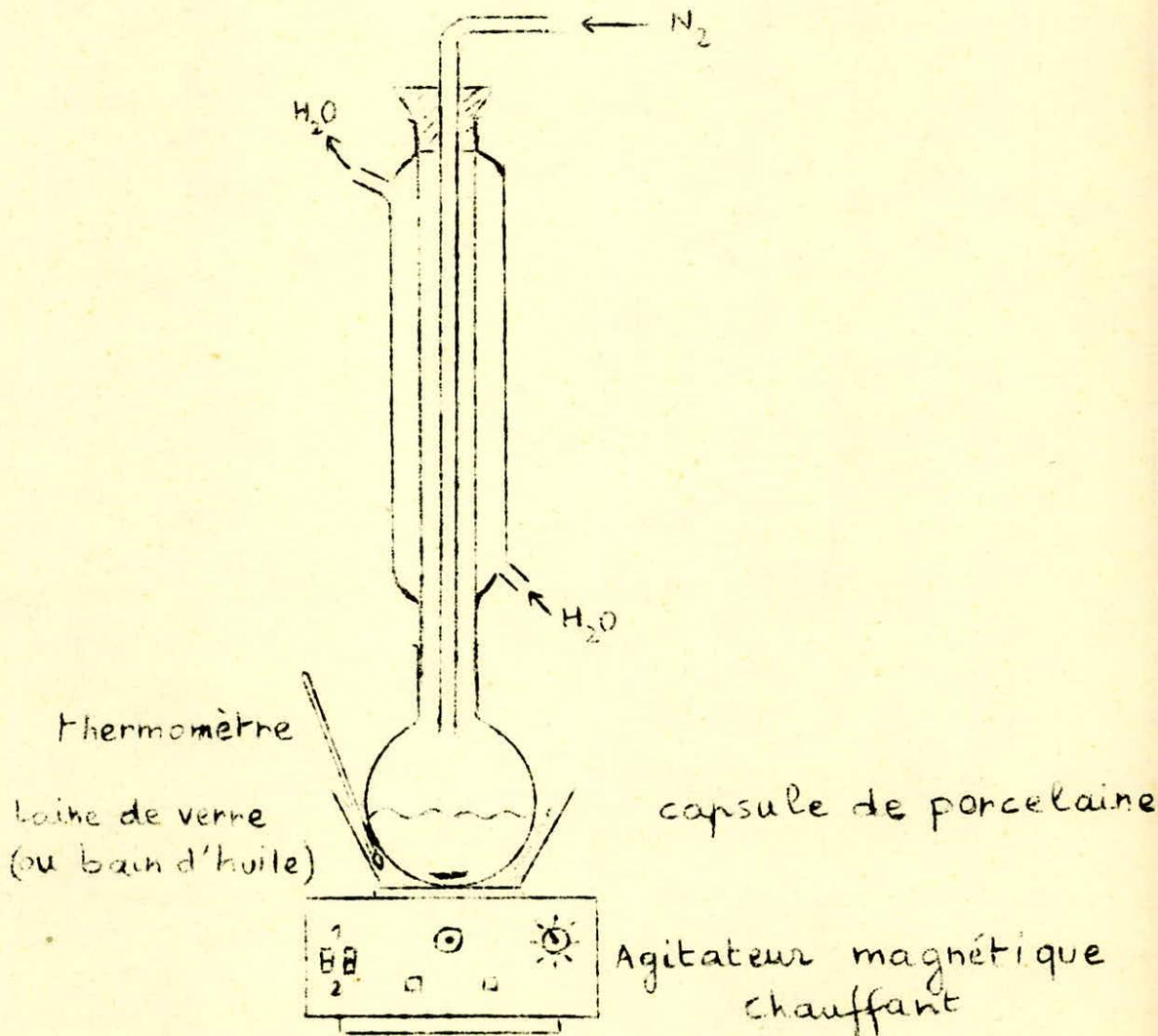
On obtient un mélange p-bromostyrène/eau + carbinol ne s'étant pas déshydraté.

#### \* Purification du monomère :

Le mélange monomère/eau + carbinol est décanté avec 25 ml d'éther; la couche organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> (pendant deux heures) puis distillée sous pression réduite.

- La tête de distillation contient l'eau et des impuretés.
- Le corps de distillation est essentiellement constitué par du monomère pur : liquide presque incolore qui, sous 6 - 8 mmHg, passe entre 70 et 74° C.
- La tête de distillation contient surtout des produits plus lourds (carbinol, duplications...).

# Montage utilisé pour les homo- et copolymérisations



IV.3. - POLYMERISATION RADICALEIRE DU BROMO-4-STYRENE :

a) - APPAREILLAGE : (voir schéma du montage ci-contre)

- \* Ballon de 100 ml.
- \* Réfrigérant.
- \* Agitateur magnétique chauffant.
- \* Capsule de porcelaine garnie de laine de verre.
- \* N<sub>2</sub> sec [ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + KOH + actigel ]
- \* Thermomètre au °C.

b) - PRODUITS :

- \* A.I.B.N.
- \* Toluène redistillé 110 -111°C sous Patm
- \* p-bromostyrène fraîchement distillé.
- \* CHCl<sub>3</sub>.
- \* CH<sub>3</sub>OH.

c) - PRECAUTIONS :

- Des produits dangereux sont utilisés dans cette expérience
- L'A.I.B.N est très toxique.
  - Le toluène, le bromo-4- styrène sont toxiques et irritants.

d) - MODE OPERATOIRE :

- \* EXPERIENCE : Dans un ballon de 100 ml, muni d'un réfrigérant, on place 10 g de bromo-4-styrène, 20 ml de toluène et 0,65 g d'azobisisobutyronitrile.

Par l'ouverture du réfrigérant, on introduit une baguette de verre pour l'arrivée de l'azote. On fait arriver l'azote pendant 1/4 d'heure pour classer l'oxygène de l'air.

.../...

On chauffe, ensuite, doucement et lentement pour permettre une dissociation lente et progressive de l'amorceur.

Une fois les 80°C atteints, on augmente le chauffage jusqu'à reflux du toluène, puis on maintient la réaction pendant trois heures.

Après, le contenu du ballon est versé dans un bécher de 1 l contenant 200 ml de méthanol. Le polymère précipité sous forme d'une masse blanche, collante.

\* PURIFICATION DU POLYMERE :

On filtre sur verre fritté et le polymère recueilli est dissout dans la quantité appropriée de chloroforme.

Le polymère est reprecipité dans 5 volumes de Méthanol (il se présente sous la forme d'une dispersion blanche).

Après filtration, le polymère est mis à l'étuve, sous vide, à 40° C jusqu'à obtention d'un poids constant.

IV.4. - COPOLYMERISATIONS RADICALAIRES BROMO-4-STYRENE/STYRENE :

a) - APPAREILLAGE :

Identique à celui utilisé pour la polymérisation du p-bromostyrène.

b) - PRODUITS :

On a, en plus, du styrène fraîchement distillé (51° C sous 22 mmHg).

c) - PRECAUTIONS :

Mêmes précautions à prendre que pour l'opération précédente.

d) - EXPERIENCE :

Dans les trois copolymérisations, de même que dans l'homopolymérisation du styrène, on utilise exactement le même mode opératoire déjà décrit pour la polymérisation du bromo-4-styrène (les quantités utilisés dans chaque opération ont été déjà mentionnées dans la partie II - voir tableau).

IV.5. - METHODES D'ANALYSE :

IV.5.1. - R.M.N :

- Solvant:  $\text{CCl}_4$
- Référence : T.N.S.
- Appareil : NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE  
SPECTROMETER R12 B  
PERKIN - ELMER.

IV.5.2. - IR :

- Solvant : KBr
- Référence : Air
- Concentration : Pastille de 1mg de polymère/300 mg de KBr
- Appareil : GRATING INFARED  
SPECTROPHOTOMETER 457  
PERKIN - ELMER.

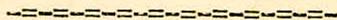
IV.5.3. - TONOMETRIE :

- Solvant : Benzène
  - Référence : Benzile
  - Concentration
- a) - Pour l'étalonnage : 0,168 g Benzile/50 cm<sup>3</sup> Benzène.
- b) - Pour la détermination de M<sub>m</sub> : 0,30 g Polymère/50 cm<sup>3</sup> Benzène.

Pour les mesures, on utilise des dilutions successives de la solution mère :  $\frac{2}{10}$  ;  $\frac{4}{10}$  ;  $\frac{6}{10}$  ;  $\frac{8}{10}$  ; solution mère.

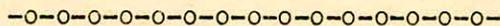
- Appareil : MOLECULAR Weight APPARATUS

-o-    O N C L U S I O N -o-



Si, d'un côté, nous avons atteint notre but à savoir : préparations d'échantillons de poly (bromo-4-styrène) et de copolymères bromo-4-styrène/styrène... nous aurions aimé, d'un autre côté, aller plus loin dans notre étude : exemple, fixation de groupes fonctionnels divers sur le poly (bromo-4-styrène)...

Le temps dont nous disposions ne nous permettait pas d'étendre notre travail. Néanmoins, dans ce laps de temps, nous avons eu à manipuler divers appareils : Spectromètres RMN et IR, Tonomètre... (en plus des montages classiques utilisés en synthèse organique...), et cela nous a permis d'avoir une idée de ce que pouvait être la Recherche Scientifique et de compléter notre expérience et nos connaissances.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) - H. GIBELLO : Le styrène et ses copolymères.
- (2) - R. HARAOUBIA : THESE - FAC - Sci - ALGER 06/75.  
ORGANICS SYNTHESIS : Tome III -- Pages 200 - 204.
- (3) - H. NORMANT : Chimie Organique.
- (4) - D. ROBERTS : Modern Organic Chemistry.
- (5) - BOUNDY-BOYER : Styrène its Polymers and Copolymers  
Tomes I et II.
- (6) - HAND-BOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS : Page 834.
- (7) - HERMANN : Chimie Macromoléculaire, Tome I.  
CHAMPETIER : Introduction à la Chimie Macromoléculaire.
- (8) - SILVERSTEIN - BASSLER : **Identification** Spectrométrique des  
composés organiques.
-

