

## COPOLYMERIZATION DE L'ACENAPHTYLENE AVEC LE N-VINYLCARBAZOLE

ADOLPHE CHAPIRO et PIERRE LESAULNIER\*

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire sous Rayonnement, C.N.R.S., 92190 Meudon, France

(Reçu le 22 mars 1976)

**Résumé**—La copolymérisation de l'acénaphthylène (ANA) avec le N-vinylcarbazole (NVC) a été étudiée à 60° dans les mélanges des monomères fondus en présence de 1% de AIBN et en solution dans le benzène à 20° avec un amorçage par les rayons gamma. Dans les mélanges fondus à 60° la vitesse de la réaction décroît régulièrement avec la teneur de NVC. On a déterminé les rapports de réactivité  $r_{NVC} = 0,12$  et  $r_{ANA} = 7,0$ . Les copolymères obtenus ont une distribution assez étroite en composition mais ils renferment de petites quantités de poly NVC. L'amorçage par les rayons gamma à 20° donne naissance à côté du copolymère radicalaire de quantités importantes de poly NVC. Ce dernier est formé par un mécanisme cationique. De plus on observe une cyclodimérisation de l'ANA.

Dans un travail précédent [1] nous avons étudié la polymérisation radiochimique de mélanges cristallisés d'acénaphthylène et de vinylcarbazole et nous avons montré que le copolymère formé dans le mélange eutectique de ces deux monomères était de nature séquencée. La présente étude a été effectuée en vue de connaître le comportement du même couple de monomères à l'état fondu et en solution. Aucune étude n'a encore porté sur la détermination des rapports de réactivité de ces deux monomères.

Les conditions expérimentales étaient semblables à celles décrites dans notre précédent travail [1]. La copolymérisation des deux monomères fondus a été étudiée à 60° avec comme amorceur l'azobisisobutyronitrile (AIBN), la copolymérisation en solution dans le benzène a été amorcée par les rayons gamma à 20°.

### 1. COPOLYMERISATION DES MONOMERES FONDUS A 60°

Chacun des deux monomères purs est solide à 60°. Rappelons en effet que le point de fusion de l'acénaphthylène est de 92° et celui du vinylcarbazole de 64°. Nous avons donc limité cette étude aux mélanges renfermant 40–90% (en poids) de vinylcarbazole qui sont liquides à 60°. Deux grammes de mélange des monomères étaient scellés sous vide avec 20 mg de AIBN. Les mélanges étaient fondus puis placés dans un thermostat à 60° pendant des temps variables. Puis les produits de la réaction étaient dissous dans le benzène et le copolymère précipité par le méthanol. La composition des copolymères était déterminée par analyse i.r.

La Fig. 1 représente les courbes de conversion ainsi obtenues. On voit que dans la plupart des mélanges, la réaction présente initialement une vitesse sensiblement constante, puis on observe un ralentissement. Enfin, dans le mélange qui renferme 90% de vinylcarbazole il se produit une forte autoaccélération. La

vitesse initiale de la réaction décroît régulièrement lorsque la teneur en vinylcarbazole dans le mélange augmente.

La composition du copolymère formé n'est pas constante au cours de la réaction. La Fig. 2 montre en effet que tous les copolymères tendent à s'enrichir en vinylcarbazole lorsque la conversion dépasse 10–20%.

Le diagramme carré basé sur la composition des copolymères aux faibles conversions est représenté sur la Fig. 3 (courbe 1). On voit que les copolymères formés sont toujours sensiblement plus riches en acénaphthylène que le mélange de monomères dont ils sont issus. A partir de ces résultats nous avons calculé les rapports de réactivité suivants

$$r_{NVC} = 0,12 \pm 0,2; r_{ANA} = 7 \pm 1.$$

Les résultats précédents s'interprètent aisément par l'examen de ces différentes courbes. Etant donné que

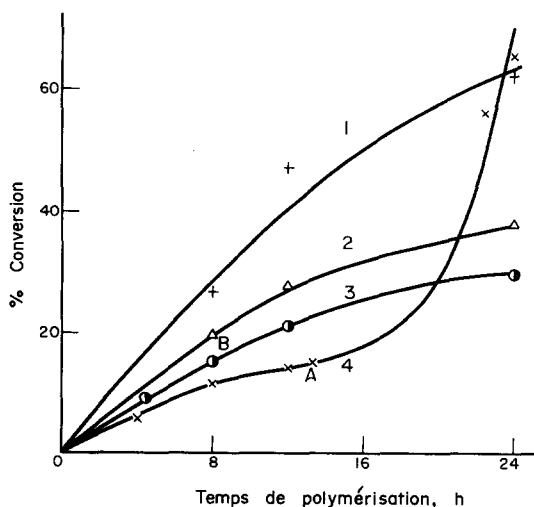


Fig. 1. Courbes de conversion obtenues à 60° en présence de 1% de AIBN avec des mélanges acénaphthylène-vinylcarbazole (NVC) renfermant les quantités suivantes de NVC: 1—40%; 2—66%; 3—80%; 4—90%.

\* Adresse actuelle: Société Kodak-Pathe, 94300 Vincennes.

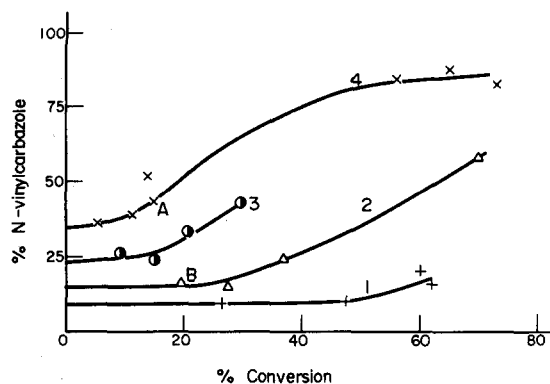


Fig. 2. Variation avec la conversion de la composition des polymères obtenus à 60° par amorçage à l'azobisisobutyronitrile de divers mélanges acénaphylène-*N*-vinylcarbazole liquides: 1—mélange à 40% de NVC; 2—66%; 3—80%; 4—90%.

le copolymère formé est enrichi en acénaphylène, le mélange de monomères résiduels s'enrichit en vinylcarbazole et cela explique à la fois la variation de la composition des copolymères au-delà d'une certaine conversion (enrichissement en vinylcarbazole) et probablement aussi la cinétique globale (auto-retardée) puisque la vitesse de la réaction décroît lorsque la concentration du vinylcarbazole augmente (Fig. 1).

La forte augmentation de la vitesse observée dans le mélange renfermant 90% de vinylcarbazole aux conversions supérieures à 20% (Fig. 1) s'accompagne d'un enrichissement du polymère en vinylcarbazole particulièrement marqué (Fig. 2). La forme de la courbe de conversion suggère qu'un "effet de gel" se manifeste dans ce mélange réactionnel qui est très près de son point de fusion à la température de la réaction. Le copolymère figuré par le point A sur la Fig. 2 a été soumis à une précipitation fractionnée. A une solution du polymère à 1,1 g/100 cm<sup>3</sup> dans le benzène on ajoutait du *n*-hexane. Les résultats de ce fractionnement sont représentés sur la Fig. 4. On voit que le copolymère a une composition assez homogène mais qu'il renferme aussi une petite quantité (6%) de poly(vinylcarbazole) homopolymère (voir aussi ci-dessous).

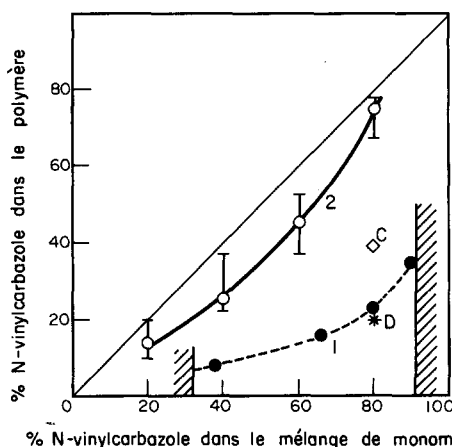


Fig. 3. Diagramme carré des compositions des polymères obtenus courbe 1: dans le mélange fondu des monomères à 60° en présence de 1% de AIBN et courbe 2: par irradiation gamma de solutions benzéniques à 20°.

## 2. COPOLYMERISATIONS RADIOCHIMIQUES

Des solutions contenant 2 g de mélange des monomères pour 3 cm<sup>3</sup> de benzène étaient soumises à 20° aux rayons gamma d'une source de cobalt-60. L'intensité du rayonnement était de 1000 ou 1900 rad/mn. Après des temps variables les ampoules étaient retirées et ouvertes à l'air, puis les polymères étaient précipités par le méthanol. Les courbes de conversion présentaient une portion initiale linéaire, sauf dans le cas du vinylcarbazole seul où nous avons observé une brusque auto-accelération (voir aussi la référence 2). La courbe 1 de la Fig. 5 représente la variation de la vitesse de polymérisation exprimée en % de conversion pour une dose de 1 Mrad en fonction de la composition du mélange des monomères. On voit que cette vitesse décroît d'abord faiblement lorsque la teneur en vinylcarbazole croît puis la vitesse augmente brusquement. Dans le cas de l'amorçage chimique nous avons constaté que la vitesse décroît régulièrement avec la teneur en vinylcarbazole dans le mélange (Fig. 1).

La composition des polymères obtenus est représentée par la courbe 2 de la Fig. 2. On peut remarquer

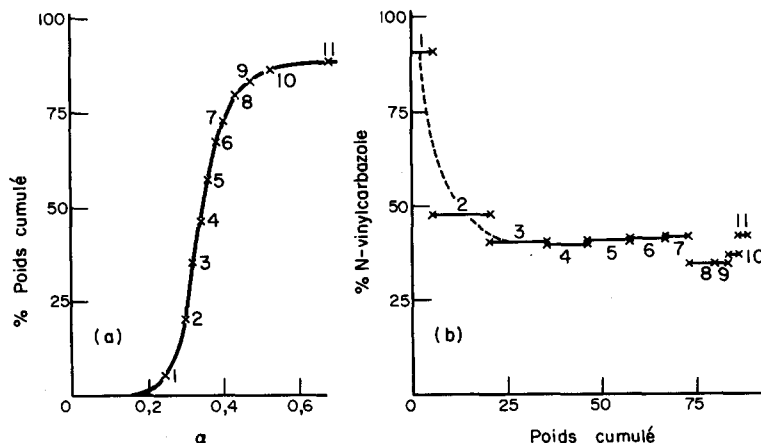


Fig. 4. Fractionnement du polymère A (voir Figs. 1 et 2) par le couple benzène-hexane. (a) courbe de fractionnement; (b) compositions des fractions.

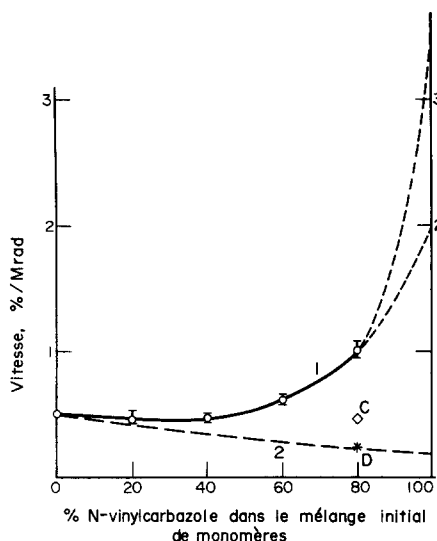


Fig. 5. Vitesse de polymérisation radiochimique de différents mélanges acénaphthylène-*N*-vinylcarbazole en solution benzénique à 20°. Courbe 1: polymère global; Courbe 2: copolymère radicalaire (déduit du fractionnement). Le point C correspond à la quantité de polymère obtenue en présence de 5% d'acétone.

que cette courbe se situe nettement au-dessus de la courbe de composition des polymères préparés avec un amorçage chimique. Ces anomalies apparentes ont pu être interprétées après le fractionnement des polymères. On a soumis à la précipitation fractionnée le polymère issu d'un mélange renfermant 80% de vinylcarbazole; ce produit renfermait 74,5% de motifs vinylcarbazole (Fig. 3). Les résultats du fractionnement sont reportés sur la Fig. 6. On constate tant sur la courbe de fractionnement que sur le graphique de la composition des fractions que le polymère est composé de deux produits nettement distincts: 65% de sa masse est constituée de poly(vinylcarbazole) homopolymère, le restant, soit 35%, est un copolymère assez homogène en composition et renfermant 20-25% de vinylcarbazole. Le copolymère possède une composition très voisine de celle du produit formé lors de l'amorçage chimique dans le même mélange de monomères (voir le point D sur la Fig. 3). Il semble donc que l'amorçage radiochimique donne naissance à la fois au copolymère "normal" qui se

forme par un mécanisme radicalaire et à l'homopolymère qui doit résulter d'un autre mécanisme, probablement cationique. La grande aisance avec laquelle le vinylcarbazole se polymérise par voie cationique a déjà été signalée [1, 3]. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la polymérisation radiochimique du mélange renfermant 80% de vinylcarbazole en présence de 5% d'acétone connu pour son aptitude à inhiber les polymérisations ioniques. Dans ces conditions la vitesse de la réaction est fortement diminuée (point C sur la Fig. 5) et la composition se rapproche de celle du copolymère radicalaire (point C sur la Fig. 3). En admettant que dans tous les mélanges il se forme simultanément le copolymère radicalaire et le polyvinylcarbazole cationique on peut calculer la contribution de l'homopolymérisation cationique à la réaction globale à partir de la composition du copolymère radicalaire (courbe 1 de la Fig. 3) et celle du produit de la réaction radiochimique (courbe 2 de la même figure) et, par différence avec la vitesse globale on peut atteindre la vitesse de la copolymérisation radicalaire. Le résultat de ce calcul est représenté par la courbe 2 en tirets de la Fig. 5. On voit que la vitesse de copolymérisation décroît régulièrement avec la teneur de vinylcarbazole dans le mélange, comme dans le cas de l'amorçage chimique. Le point D de la figure a été déduit du fractionnement du polymère obtenu à partir du mélange correspondant. Il représente la quantité de copolymère effectivement formée. On voit que le point D se place bien sur la courbe en tirets.

### 3. DIMERISATION RADIOCHIMIQUE DE L'ACENAPHTHYLENE

Nous avons constaté que dans certains des mélanges irradiés il se déposait un précipité sous la forme d'aiguilles semblable à ce qui avait été observé au cours d'une étude antérieure sur la cyclodimérisation radiochimique de l'acénaphthylène [4]. Nous avons donc soumis les produits de la réaction à une analyse chromatographique sur gel de silice dans les conditions utilisées dans le travail précédent [4]. Nous avons ainsi trouvé que le produit de l'irradiation d'une solution benzénique renfermant initialement 60% de vinylcarbazole contenait 10% d'un mélange de cyclodimères de l'acénaphthylène constitués de 90% de s'isomère *trans* et de 10% de

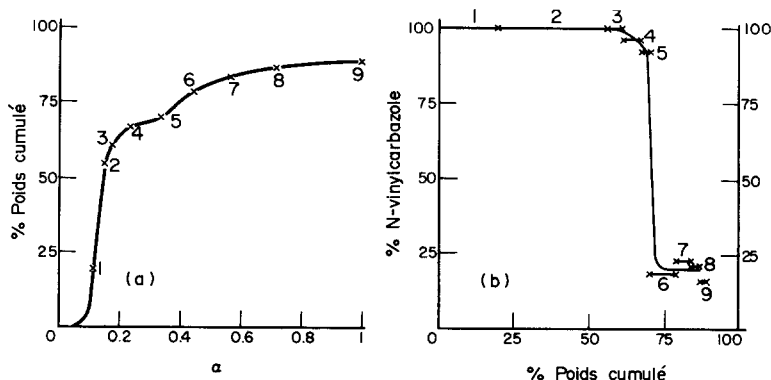


Fig. 6. Fractionnement du polymère formé par irradiation d'une solution benzénique de 20% d'acénaphthylène et de 80% de *N*-vinylcarbazole. (a) courbe de fractionnement; (b) compositions des fractions.

l'isomère *cis*. Ces isomères ont été caractérisés par leurs spectres d'absorption u.v. En comparant ces résultats à ceux de la publication précédente on constate que la quantité de cyclodimère représente environ la moitié de ce qu'elle serait pour la même dose dans une solution benzénique d'acénaphthylène contenant 2 g de monomère pour 3 cm<sup>3</sup> de solvant. Le taux de dimérisation est donc sensiblement proportionnel à la concentration d'acénaphthylène dans la solution ce qui indique que le vinylcarbazole joue le rôle d'un simple diluant dans ce système.

#### CONCLUSION

La copolymérisation radicalaire de l'acénaphthylène avec le vinylcarbazole procède normalement dans le mélange de monomères fondus en présence d'azobisisobutyronitrile. Les rapports de réactivités montrent que l'acénaphthylène est beaucoup plus réactif que le

vinylcarbazole; ce monomère présente également la vitesse de polymérisation la plus élevée. Lorsqu'on utilise un amorçage radiochimique il se forme à côté du copolymère radicalaire "normal" du poly(vinylcarbazole) homopolymère qui résulte probablement d'une polymérisation cationique. Enfin une troisième réaction se produit dans les solutions benzéniques des monomères irradiés: la cyclodimérisation de l'acénaphthylène. Ces trois processus se déroulent simultanément et en apparence indépendamment les uns des autres.

#### REFERENCES

1. A. Chapiro et P. Lesaulnier, *Europ. Polym. J.* **10**, 171 (1974).
2. A. Chapiro et G. Hardy, *J. chim. Phys.* **59**, 993 (1962).
3. L. P. Ellinger, *Polymer* **5**, 559 (1964).
4. A. Chapiro et G. Lozach, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **4**, 285 (1972).

**Abstract**—The copolymerization of acenaphthylene (ANA) with *N*-vinylcarbazole (NVC) was investigated at 60° in the melt with 1% AIBN and in benzene solution at 20° with gamma ray initiation. In the melt at 60°, the polymerization rate gradually decreases with the amount of NVC in the mixture. The following reactivity ratios were determined:  $r_{\text{NVC}} = 0.12$ ;  $r_{\text{ANA}} = 7.0$ . The copolymers have a fairly narrow distribution of compositions but contain small amounts of poly NVC. Gamma ray initiation at 20° gives rise to the free radical copolymer together with significant amounts of poly NVC which results from a cationic mechanism. In addition, acenaphthylene cyclodimerizes in the process.