

## Copolymérisation de l'Anhydride Maléique avec Différents Monomères Vinyliques

M. C. DE WILDE ET G. SMETS, *Laboratoire de Chimie Macromoléculaire,  
Université de Louvain, Belgique*

L'étude de la copolymérisation de l'anhydride maléique avec plusieurs dérivés éthyléniques a été, jusqu'à présent, décrite dans quelques cas.<sup>1</sup> L'équation différentielle de la copolymérisation, utilisée généralement:<sup>2</sup>

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1 r_1 M_1 + M_2}{M_2 r_2 M_2 + M_1} \quad (\text{A})$$

établit une relation entre la composition du copolymère ( $m_1/m_2$ ) et le mélange de départ des monomères ( $M_1$  et  $M_2$ ) en fonction des rapports des constantes de vitesse de propagation:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad \text{et} \quad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Dans la copolymérisation de l'anhydride maléique avec différents monomères, la constante de vitesse  $k_{22}$  d'addition de cet anhydride à une chaîne en croissance se terminant par un radical anhydride maléique, est très faible; dans de nombreux cas,  $k_{22}$  et, donc,  $r_2$  deviennent négligeables par rapport à  $r_1$  dans l'équation précitée. Dans ce cas,

$$\frac{m_1}{m_2} = 1 + r_1 \frac{M_1}{M_2} \quad (\text{B})$$

c.a.d. que le rapport des monomères dans le copolymère est une fonction linéaire du rapport molaire des monomères dans le mélange initial, dont  $r_1$  est la tangente.

Nous avons appliqué l'équation différentielle (A), ainsi que la méthode graphique de Mayo-Lewis,<sup>2</sup> pour déterminer les valeurs  $r_1$  et  $r_2$  dans la copolymérisation de l'anhydride maléique avec l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle, et l'acétate d'isopropényle. Nous avons également appliqué l'équation simplifiée (B) dans le cas de l'acrylate et le méthacrylate de méthyle, où elle s'applique très bien; dans les autres cas, les valeurs de  $r_2$  ne sont plus négligeables par rapport aux valeurs de  $r_1$ .

Dans le tableau ci-dessous, nous avons consigné les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  pour les différentes copolymérisations:

	$r_1$	$r_2$
Acétate d'allyle <sup>3</sup> .....	0.005 à 0.0075	0.018
Acétate d'isopropényle.....	0.032 $\pm$ 0.005	0.002
Styrène <sup>4</sup> .....	0.04 $\pm$ 0.006	—
Acétate de vinyle.....	0.055 $\pm$ 0.015	0.003
Chlorure de vinyle.....	0.296 $\pm$ 0.07	0.008
Acrylate de méthyle.....	2.8 $\pm$ 0.05	0.02
Méthacrylate de méthyle.....	6.7 $\pm$ 0.2	0.02

Si la valeur inverse du produit  $r_1 r_2$  mesure la sélectivité des différents systèmes envisagés, on voit que la tendance à alterner les monomères au sein des copolymères, est toujours très élevée pour tous les monomères à double soudure négative.<sup>5</sup>

La formation de complexes hétéropolaires, stabilisés mésomériquement, par suite du passage d'un électron de la double soudure riche en électrons,

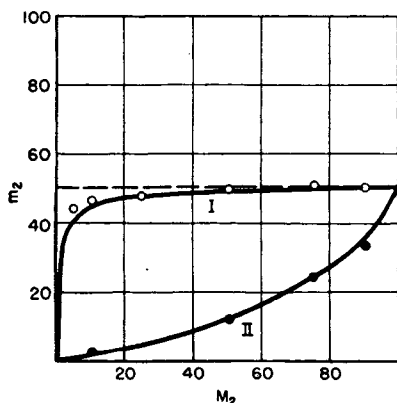


Fig. 1. Courbes de copolymérisation.

$M_2$ : % molaire en anhydride maléique dans le mélange de départ;  $m_2$ : % molaire en anhydride maléique dans le copolymère. Courbe I: acétate d'isopropényle-anhydride maléique. Courbe II: méthacrylate de méthyle-anhydride maléique.

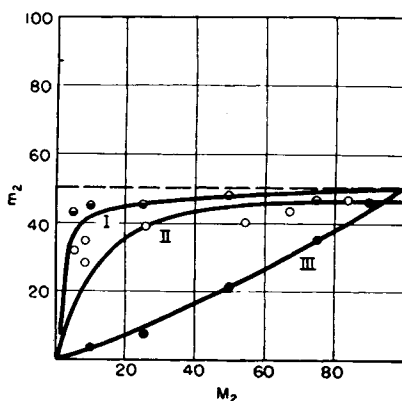


Fig. 2. Courbes de copolymérisation.

$M_2$ : % molaire en anhydride maléique dans le mélange de départ;  $m_2$ : % molaire en anhydride maléique dans le copolymère. Courbe I: acétate de vinyle-anhydride maléique. Courbe II: chlorure de vinyle-anhydride maléique. Courbe III: acrylate de méthyle-anhydride maléique.

à l'anhydride maléique, avide d'électrons, pourrait en être la cause; l'analogie avec les synthèses diéniques est considérable.<sup>6-8</sup>

Les valeurs de  $r_2$  sont toujours très faibles, et, de ce fait, difficiles à déterminer avec exactitude. Les valeurs de  $r_1$  sont optimales dans chacun des cas envisagés; les courbes des figures 1-3 leur correspondent.

On remarquera qu'aux faibles concentrations en anhydride maléique dans le mélange de départ, les points expérimentaux sont toujours situés à des teneurs plus élevées en anhydride que la courbe tracée. Nous attribuons cet écart à la difficulté des dosages aux faibles teneurs en anhydride

maléique, au fait que les rendements ne sont peut-être pas suffisamment faibles pour obtenir la composition initiale du copolymère, et à la sélectivité particulièrement prononcée de toutes ces copolymérisations.

Pour les copolymères avec l'acrylate et le méthacrylate de méthyle, les points expérimentaux s'accordent remarquablement avec les valeurs de  $r_1$  indiquées.

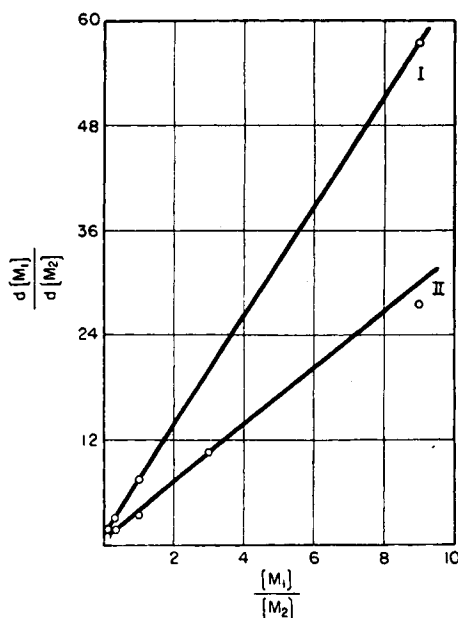


Fig. 3. Détermination de  $r_1$ : tangente des rapports molaires des monomères dans le mélange de départ  $[M_1/M_2]$  par rapport aux rapports molaires dans le copolymère  $d[M_1]/d[M_2]$ . Droite I: méthacrylate de méthyle-anhydride maléique. Droite II: acrylate de méthyle-anhydride maléique.

Les valeurs de  $Q$  et de  $e$ , correspondant à l'anhydride maléique, suivant les équations de Alfrey et Price<sup>9</sup> sont fonctions des monomères de référence, que l'on utilise dans ce calcul:

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

$$r_2^{-1} = (Q_1/Q_2) \exp \{ -e_2(e_1 - e_2) \}$$

Tenant compte des dernières valeurs attribuées au styrène ( $e$ :  $-0.8$  et  $Q$ :  $1$ ), on trouve qu'à l'égard des monomères vinyliques, à double soudure négative, les meilleures valeurs pour l'anhydride maléique sont:

$$Q: 0.18 \quad \text{et} \quad e: -2.65$$

Par contre, aux dépens des copolymérisations avec l'acrylate et le méthacrylate de méthyle, on trouve une valeur décroissante, s'élevant respectivement à 2.3 et 1.8 au maximum, pour la charge de la double soudure. Dans les cas de sélectivité accentuée, il semble que le schéma semiquantitatif d'Alfrey et Price est moins rigoureux.

## PARTIE EXPERIMENTALE

L'anhydride maléique a été purifié par deux cristallisations successives dans le chloroforme, puis par distillation sous pression réduite. (Eb: 80–82°/14 mm.)

Le chlorure de vinyle (99.8%) a été purifié par barbotage successif dans la soude caustique, l'eau distillée, et par séchage dans une colonne à chlorure calcique. Les autres monomères ont été distillés sous atmosphère d'azote, immédiatement avant leur emploi.

Toutes les copolymérisations ont été effectuées en solution dans du benzène déthiophéné, à une température de 75°; la concentration totale des monomères a été maintenue à deux-moles par litre de solution. Le peroxyde de benzoyle a été utilisé comme initiateur, à raison de 0.25 gr. pour 100 gr. de monomères. Les vitesses de copolymérisation des différents monomères avec l'anhydride maléique sont élevées, et fort voisines; elles n'ont pas fait l'objet d'une étude systématique; les copolymérisations ont toujours été arrêtées à des faibles rendements.

Les copolymères avec l'acrylate et le méthacrylate de méthyle sont solubles dans le benzène; au contraire, les autres précipitent gélifiés au cours de leur formation. Le contenu des ampoules est additionné d'éther de pétrole (Eb. 50–80°) en quantité telle que l'anhydride maléique reste dissous.

Les copolymères précipitent à l'état poudreux, sauf ceux de l'acrylate de méthyle aux faibles teneurs en anhydride maléique, qui précipitent à l'état gommeux. Les copolymères ainsi précipités sont lavés au benzène, additionné d'éther de pétrole, puis dissous dans l'acétone; par reprécipitation, ils sont isolés et séchés sous vide à poids constant à une température de 40–50°.

La détermination de la teneur en anhydride maléique des copolymères a été faite électrotitrimétriquement, après dissolution du copolymère dans l'acétone et addition ultérieure d'eau. L'inflexion de la courbe marque le point de neutralisation des fonctions maléiques; il est souvent possible de noter un premier point, correspondant à la formation des groupes maléates-acides. La soude utilisée était décijnormale, sauf dans le cas de l'acétate d'isopropényle (*N*/50). Par suite de leur insolubilité dans l'eau, les copolymères au méthacrylate de méthyle, et ceux à l'acrylate de méthyle contenant peu d'anhydride maléique, ont été soumis à l'ébullition durant deux heures, en présence d'un excès de soude caustique; on titre en retour. Dans ces conditions les chaînons méthacrylate de méthyle ne sont pas saponifiés.

COPOLYMERISATION DE L'ACRYLATE DE METHYLE ET DE L'ANHYDRIDE MALÉIQUE<sup>a</sup>

Monomères		Rendement	Copolymères		Moles % MA. calc.
MA.	Acr. Me		MA.	Acr. Me	
10	90	4.2	3.75	96.25	3.7
25	75	8.9	8.0	92.0	9.5
50	50	4.6	21.5	78.5	21
75	25	0.82	34.7	65.3	34.7
90	10	0.87	46.7	53.3	44

$$r_1: 2.8 \pm 0.05$$

$$r_2: \leq 0.02$$

<sup>a</sup> MA. désigne toujours l'anhydride maléique; le rapport  $r_2$  lui correspond.

## COPOLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE ET DE L'ANHYDRIDE MALÉIQUE

Monomères		Rendement	Copolymères		Moles % MA. calc.
MA.	Meth. Me		MA.	Meth. Me	
10	90	(16)	(2.67)	(97.33)	1.7
50	50	5	12.08	87.92	11.85
75	25	5.9	24.35	75.65	24.2
90	10	2.34	32.78	67.22	35.8

$$r_1: 6.7 \pm 0.2$$

$$r_2: \leq 0.02$$

## COPOLYMERISATION DU CHLORURE DE VINYLE AVEC L'ANHYDRIDE MALÉIQUE

Monomères		Rendement	Copolymères		Moles % MA. calc.
MA.	Vin Cl		MA.	Vin Cl	
5.38	94.62	1.65	31.7	68.3	16
8.33	91.67	3.16	29.4	70.6	22
25.9	74.1	5.4	38.5	61.5	38.5
54.8	45.2	3.24	39.3	60.7	44.2
67.1	32.9	1.54	43.2	56.8	45.2

$$r_1: 0.296 \pm 0.07$$

$$r_2: 0.008$$

## COPOLYMERISATION DE L'ACÉTATE DE VINYLE ET DE L'ANHYDRIDE MALÉIQUE

Monomères		Rendement	Copolymères		Moles % MA. calc.
MA.	Vin Ac.		MA.	Vin Ac.	
5	95	2.9	42.6	57.4	37
10	90	4.8	44.8	55.2	42
25	75	3.8	44.9	55.1	45.5
50	50	4.0	47.5	52.3	48.0
75	25	1.5	46.2	53.8	48.5

$$r_1: 0.055 \pm 0.015$$

$$r_2: \sim 0.003$$

## COPOLYMÉRISATION DE L'ACÉTATE D'ISOPROPÉNYLE ET DE L'ANHYDRIDE MALÉIQUE

Monomères			Copolymères		Moles % MA. calc.
MA.	Isopr. Ac.	Rendement	MA.	Isopr. Ac.	
5	95	0.88	44.2	55.8	39
10	90	1.1	46.17	53.83	44.1
25	75	1.8	47.74	52.26	47.74
50	50	1.7	49	51	49
75	25	1.4	50.25	49.75	49.7
90	10	1.6	49.99	50.01	50.5
$r_1: 0.032 \pm 0.005$			$r_2: \pm 0.002$		

## Références

1. Wagner-Jauregg, *Ber.*, **63**, 3213 (1930); Alfrey and Lavin, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2044 (1945); Bartlett and Nozaki, *ibid.*, **68**, 1495 (1946); Walling, Seymour, and Wolfstirn, *ibid.*, **70**, 1544 (1948).
2. Lewis and Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 5941 (1944); Alfrey and Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, **12**, 204 (1944).
3. Bartlett and Nozaki, *loc. cit.*
4. Alfrey and Lavin, *loc. cit.*
5. Price, *J. Polymer Sci.*, **1**, 83 (1946).
6. Weiss, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 245.
7. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 3058 (1948).
8. Walling, Seymour, and Wolfstirn, *loc. cit.*
9. Alfrey and Price, *J. Polymer Sci.*, **2**, 101 (1947).

English Synopsis, see Summaries, page S2, Vol. V, 1950.

## Résumé

La copolymérisation de l'anhydride maléique avec différents dérivés vinyliques, tels le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, l'acétate de vinyle, l'acétate d'isopropényle et le chlorure de vinyle, a été étudiée. Les rapports des constantes de vitesses  $r_1$  et  $r_2$  ont été déterminés dans chacun des cas. La sélectivité est particulièrement élevée avec les monomères caractérisés par une double soudure, riche en électrons; l'accord avec le schéma de Price et Alfrey est restreint dans ces cas.

## Zusammenfassung

Die Mischpolymerisation von Maleinsäure Anhydrid mit verschiedenen Vinyl-Verbindungen wie Methakrylsäure, Methylester, Vinylchlorid, Vinylazetat und Isopropenylazetat wurde untersucht. Die Verhältnisse der Geschwindigkeits-Konstanten  $r_1$  und  $r_2$  wurden fuer jeden dieser Faelle festgestellt. Die Mischpolymerisation mit Monomeren, die eine elektronreiche Doppelverbindung enthalten, zeichnet sich durch eine hohe Selektivitaet aus. In diesen Faellen koennen die Ergebnisse nicht gaenzlich durch das Alfrey-Price Schema erklart werden.

Received January 3, 1949