

541.64 : 547.546-538.141

POLYMÉRISATION ET COPOLYMÉRISATION DU *m*-NITROSTYRÈNE

PAR

G. SMETS et A. RECKERS

(Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Louvain, Belgique).

La polymérisation du méta-nitrostyrène est caractérisé par une vitesse de polymérisation proportionnelle à la concentration en initiateur utilisée; ce comportement s'interprète par un transfert de chaîne désactivant, dû à la présence d'un groupe nitré dans le noyau benzénique.

De même que les polymères, les copolymères, obtenus au départ de *m*-nitrostyrène et de styrène, méthacrylate de méthyle ou chlorostyrène, ont toujours un poids moléculaire très bas; la validité du schéma habituel de la copolymérisation dans ce cas particulier est discutée. Les valeurs apparentes de r_1 et de r_2 sont indiquées pour les différents systèmes de monomères étudiés.

La polymérisation du *m*-nitrostyrène a été étudiée récemment par différents auteurs de façon qualitative. Sous l'influence d'halogénures métalliques, tels le fluorure de bore et le chlorure d'aluminium, la polymérisation ionique engendre des polymères bas dont le poids moléculaire ¹⁾ s'élève à 960. Par initiation au moyen de radicaux, soit par polymérisation en bloc en présence de peroxyde de benzoyle, soit par polymérisation en émulsion en présence de persulfate de potassium et sulfite de sodium, le *m*-nitrostyrène polymérise lentement, et les poids moléculaires les plus élevés obtenus ne dépassent guère deux à trois milles.

D'autre part, le *m*-nitrostyrène ne copolymérise pas avec le butadiène ²⁾; par contre, la copolymérisation du *p*-nitrostyrène a été signalée, notamment avec le styrène, le méthacrylate de méthyle et le *p*-chlorostyrène.

La caractéristique principale des dérivés nitrés du styrène réside dans leur bifonctionnalité. Par la présence du groupe nitré, le monomère exerce une action auto-inhibitrice sur sa polymérisation; celle-ci en est

¹⁾ R. H. Wiley et N. R. Smith, J. Polymer Sci. 3, 444 (1948).

²⁾ C. S. Marvel, W. J. Bailey et G. E. Inskeep, J. Polymer Sci. 1, 275 (1946).

considérablement ralentie. D'autre part, par analogie avec les autres dérivés du styrène substitués en méta et para, la réactivité relative de la double soudure doit subir l'influence du groupe nitré; la relation, qui existe entre la réactivité de la double soudure, du point de vue de la polymérisation, et la nature du substituant introduit (constante de Hammett)³⁾ a été mise en évidence par Walling-Mayo et collab.⁴⁾

Nous envisagerons successivement l'influence de ces deux facteurs par l'étude de la polymérisation et de la copolymérisation du *m*-nitrostyrène.

A. Polymérisation du *m*-nitrostyrène.

Le *m*-nitrostyrène est un monomère stable, dont la distillation n'entraîne aucune altération. (Eb. 120°—121°/11 mm). Sa vitesse de polymérisation, en présence de 0.5 % de peroxyde de benzoyle à 75°, est cinq à six fois plus lente que celle du styrène. La vitesse de décomposition du peroxyde de benzoyle au sein du *m*-nitrostyrène est toutefois plus élevée que dans le styrène, et sa valeur est sensiblement égale à la vitesse de décomposition du peroxyde dans le nitrobenzène.

Les constantes de vitesse de décomposition de premier ordre du peroxyde de benzoyle ont été mesurées à 75° C pour les cas suivants; pour une concentration de 0.5 à 0.7 % en peroxyde:

Monomère	Solvant	$k_1 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$
<i>m</i> -nitrostyrène ³ 3.6 mol./l	nitrobenzène	5.27
<i>m</i> -nitrostyrène 4 mol./l	benzène	6.6
styrène 4 mol./l	benzène	1.5 à 1.7
	benzène	1.47
	nitrobenzène	6.45

La teneur de la polymérisation du métanitrostyrène n'est donc pas causée par une décomposition ralentie de l'initiateur, mais est due au pouvoir inhibiteur du groupe nitré.

La vitesse de polymérisation, initiée au peroxyde de benzoyle, est proportionnelle à la quantité d'initiateur, mise en oeuvre, et ne suit donc pas la loi habituelle de la racine carrée de la concentration en initiateur. Par rapport à la concentration en monomère, elle est pratiquement

³⁾ Hammett, Phys. Org. Chemistry, Mac Graw Hill, N.Y. 1940, p. 188.

⁴⁾ C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn et F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. 70, 1537 (1948).

d'ordre zéro; les rendements faibles de ces réactions rendent la détermination de cet ordre délicate (tableau I).

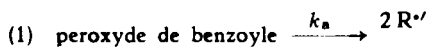
Tableau I.

Polymérisation du *m*-nitrostyrène. $T^\circ : 75^\circ \text{C}$

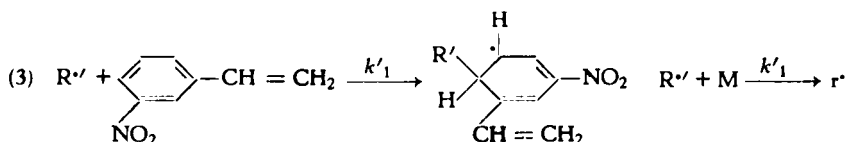
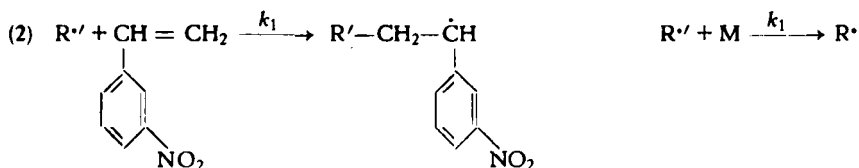
en bloc. 0.5 % per. benzoyle		solution 4 mol/l dans le benzène 0.3 % per. benzoyle/l	
durée/heures	rendement %	durée/heures	rendement %
3	5.1	4	3.82
4	6.5	5	4.64
5	7.3	5 1/2	5.5
6	8.8	6	5.73
9	13.8		
10 3/4	15.5		
19 3/4	23.9		
21 5/6	24		
23	24.8		

On peut interpréter ce comportement particulier par un mécanisme semblable à celui, proposé par *Bartlett et Altschul*⁵⁾ dans le cas de la polymérisation des dérivés allyliques, où on rencontre des phénomènes analogues.

Le schéma du mécanisme de polymérisation peut s'écrire, comme suit:

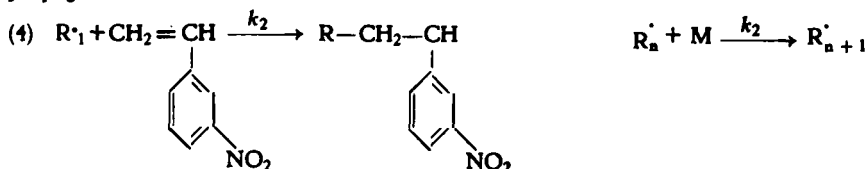


initiation :

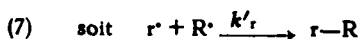
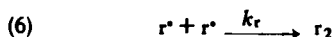
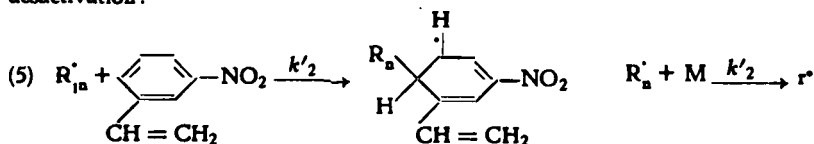


⁵⁾ P. D. Bartlett et R. Altschul, J. Am. Chem. Soc. 67, 816 (1945).

propagation :



désactivation :



Les réactions (3) et (5) correspondent à une addition „anormale” du *m*-nitrostyrène à un radical, ou à une chaîne en croissance; elles donnent lieu à la formation d'un radical r^\bullet , dont la stabilité est relativement grande, c.à.d. dont le pouvoir réactionnel, diminué par stabilisation mésomérique, ne lui permet plus de s'additionner à de nouvelles molécules de monomère ⁶⁾.

Au départ des équations de stationarité pour les différents radicaux R' , R^\bullet et r^\bullet , on arrive à l'expression finale:

$$\frac{dM}{dP} = 1 + \frac{(k_2 + k'_2) k_1}{(k_1 + k'_1) k'_2}$$

en adoptant le mécanisme de rupture (6), qui semble le plus probable. Suivant le mécanisme (7), on arrive à une équation semblable

$$\frac{dM}{dP} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{(k_2 + k'_2) k_1}{(k_1 + k'_1) k'_2} \right\} = \text{Constante.}$$

Le rapport de la vitesse de disparition du monomère à la vitesse de disparition du peroxyde de benzoyle est égal à une constante; il est indépendant de la concentration en monomère (tableau II) *).

⁶⁾ C. C. Price et D. A. Durham, J. Am. Chem. Soc. 65, 757 (1943).

*) Le rapport dM/dP reste constant au cours d'une même expérience; mais sa valeur est fonction de la quantité initiale de peroxyde utilisée.

Tableau II.

Polymérisation du *m*-nitrostyrène 4 M/L en solution benzénique. T° : 65° C

$\Delta \text{mol/l}$ après 4 h	% (init)	(init) ₀ en mol/l	$\Delta(\text{init})$ en mol/l après 4 h	$\frac{dM}{dP}$
a 0.199	0.339	0.014	0.0087	22.9
b 0.29	0.639	0.0264	0.0166	17.5
c 0.699	1.59	0.066	0.0401	17.4

Le poids moléculaire du polymère, obtenu au cours des expériences *b* et *c*, s'élevait respectivement à 725 et 750 (ébullioscopie); le poids moléculaire reste donc sensiblement constant, malgré une variation notable de la teneur en peroxyde de benzoyle. Un cas analogue a été signalé pour l'acétate d'allyle ⁵⁾. Comme le degré de polymérisation (environ cinq) est inférieur à la moitié du rapport trouvé, il faudrait également envisager une réaction secondaire de transfert de chaîne sur monomère aux dépens du radical *r*·; le mécanisme proposé est donc simplifié.

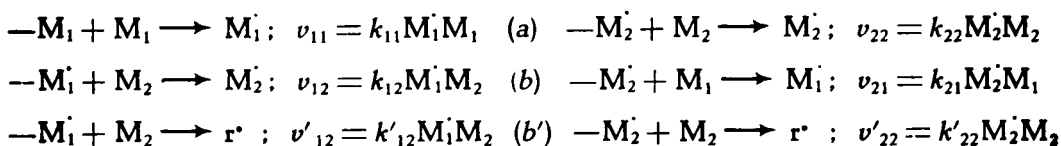
En conclusion, par la présence d'un groupe nitré, le *m*-nitrostyrène donne lieu à un transfert de chaîne désactivant; celui-ci est la cause du comportement particulier de ce dérivé lors de sa polymérisation.

B. Copolymérisation du *m*-nitrostyrène.

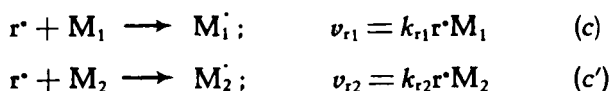
Les copolymérisations du *m*-nitrostyrène avec le styrène, le méthacrylate de méthyle et le *p*-chlorostyrène sont caractérisées également par leur lenteur, et par l'obtention de copolymères, dont le poids moléculaire est excessivement bas. De même qu'au cours de la polymérisation, il se forme au cours de la copolymérisation des radicaux *r*· stabilisés, qui disparaîtront soit par collision avec un autre radical, soit par transfert de chaîne lent sur un des deux monomères présents.

Ces différentes réactions consomment, toutefois, des quantités de monomères M_1 et M_2 qui ne sont plus négligeables à côté de la réaction de propagation habituelle, par suite des poids moléculaires faibles obtenus. Le schéma cinétique et l'équation finale de la copolymérisation d'*Alfrey* et *Price* ne gardent plus qu'une valeur restreinte dans ces cas particuliers. Si on tient compte des différentes possibilités de réactions des monomères, les conditions de stationarité sont en effet sensiblement modifiées, et l'équation finale devient expérimentalement inutilisable.

Pour les monomères M_1 et M_2 on aura les possibilités suivantes:



Les constantes k'_{12} et k'_{22} sont les constantes de vitesse des réactions d'addition désactivante. Ce schéma doit, en outre, être complété par les réactions de transfert de chaîne:



Par suite de la constante du rapport $dM/d(\text{init})$, la constante de vitesse k_{r2} doit être faible par rapport à la constante de vitesse de rupture de chaîne; par contre, en présence de monomères plus réactionnels, l'éventualité de la réaction (c) ne peut plus être exclue. Il en est d'ailleurs de même dans le cas de l'acétate d'isopropényle; bien que ce dérivé soit également caractérisé par un rapport constant $dM/d(\text{init})$ durant sa polymérisation, les radicaux allyliques s'additionnent aisément, au cours de la copolymérisation, au méthacrylate de méthyle, au chlorure de vinyle; les vitesses de copolymérisation sont proportionnelles à la racine carrée de la concentration en catalyseur⁷⁾.

Nous avons néanmoins, à titre de renseignements, calculé les valeurs de r_1 et de r_2 apparentes, qui correspondent environ aux valeurs expérimentales trouvées. Comme les réactions b' résultent d'additions anormales du monomère M_2 , nous avons également corrigé les pourcentages d'azote, en tenant compte des poids moléculaires; nous avons ainsi obtenu des valeurs apparentes de r_1 et r_2 corrigées. Leur signification reste toutefois complexe, et ne se prête plus au calcul de la réactivité du monomère, ni au calcul de la polarité de la double soudure.

Toutes les copolymérisations ont été effectuées à 75° C en solution benzénique à une concentration molaire totale de 4 mol./l, en présence de 2.5 g de peroxyde de benzoyle par litre. Les valeurs ainsi déterminées de r_1 et r_2 sont renseignées dans le tableau suivant (tableau III); nous y avons mentionné également les valeurs correspondantes du *p*-nitrostyrène, renseignées par Walling-Briggs-Wolfstirn et Mayo (loc. cit.).

⁷⁾ G. Hart et G. Smets, J. Polymer Sci., 1949, en impress.

Tableau III.

M ₁	M ₂	r ₁ r ₂		r ₁ r ₂	
		apparents		après correction	
Styrène	<i>m</i> -nitrostyrène	0.3	0.6	0.45 ± 0.05	0.85 ± 0.1
	<i>p</i> -nitrostyrène			0.19 ± 0.02	1.15 ± 0.2
<i>p</i> -chlorostyrène	<i>m</i> -nitrostyrène	0.25 ± 0.05	1.3 ± 0.1		
	<i>p</i> -nitrostyrène	0.70 ± 0.08	0.91 ± 0.37		
méthacrylate de méthyle acétate de vinyle	<i>m</i> -nitrostyrène	0.5 ± 0.1	0.8 ± 0.15	0.35 ± 0.05	0.85 ± 0.2
	<i>m</i> -nitrostyrène	pas de copolymérisation			

En comparant le comportement du méta- et du para-nitrostyrène à l'égard du styrène, on remarque que les valeurs du $\log(1/r_1)$ varient dans le rapport de leurs constantes de *Hammett* (0.71 et 1.27 respectivement). A l'égard du chlorostyrène, cette relation ne semble plus exister. Nous attribuons cette anomalie à l'incertitude qui existe quant au degré d'applicabilité de l'équation de la copolymérisation.

De même que le styrène, le *m*-nitrostyrène ne copolymérise pas avec l'acétate de vinyle.

Partie Expérimentale.

Préparation du *m*-nitrostyrène.

La méta-nitro-acétophénone a été réduite quantitativement par la technique de *Meerwein-Ponndorf* à l'isopropylate d'aluminium⁸⁾. La déshydratation du carbinol secondaire a été obtenue par ébullition dans cinq fois son volume d'anhydride acétique, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique. Après rectification sous vide et purification, le rendement de l'opération s'élève à 70 %. T_{éb} = 120°—121° C/11 mm. Avant utilisation, le monomère est fraîchement distillé sous pression réduite dans une atmosphère d'azote.

Copolymérisations.

Tous les monomères et solvants chimiquement purs ont été distillés sous atmosphère d'azote, avant emploi. Les copolymérisations ont toutes été effectuées en solution benzéniques à une concentration globale en monomère de 4 mol/l en présence de 0.25 % de peroxyde de benzoyle à une température de 75° C. Les copolymères à faible teneur en *m*-nitrostyrène sont solubles dans l'acétone et la méthyléthylcétone; on les précipite de ces solutions par addition de méthanol. Aux teneurs élevées en métanitrostyrène, de même que pour le poly-*m*-nitrostyrène, seuls le nitrométhane et le nitrobenzène sont utilisables; le précipitant est ici également le méthanol. Les produits obtenus se présentent sous la forme d'une poudre blanche, légèrement jaunâtre; la précipitation a toujours été répétée.

⁸⁾ T. Bersin, Angew. Chem, 25/26, 265 (1940).

Le rendement des opérations a été déterminé gravimétriquement, après séchage sous vide. Les poids moléculaires ont été établis par cryoscopie dans le nitrobenzène; quand la teneur en *m*-nitrostyrène dépasse 75 %, cette méthode devient inutilisable. On utilise alors, le cas échéant, la méthode ébullioscopique avec le nitrométhane comme solvant; la précision laisse toutefois souvent à désirer.

Dosages.

La composition des copolymères contenant du *p*-chlorostyrène a été déterminée par la teneur en chlore suivant micro-Carius. Les autres copolymères ont été analysés par leur teneur en azote suivant la technique du micro-Kjeldahl, avec réduction préalable à l'acide iodhydrique concentré.

La méthode de micro-Dumas fournit, dans ces cas, des résultats trop faibles, surtout aux fortes teneurs en *m*-nitrostyrène *).

Copolymérisations.

Styrène (M_1) et méta-nitrostyrène (M_2).

M_2/M_1	N ₂ %	Temps en heures	Rendement	m_2	Poids moléculaire
1/7	$\left\{ \begin{array}{l} 3.16 \\ 3.04 \end{array} \right.$	4	6.34	0.25	1600
1/3	$\left\{ \begin{array}{l} 4.49 \\ 4.59 \\ 4.61 \end{array} \right.$	5	5.9	0.39	830
1/1	$\left\{ \begin{array}{l} 5.99 \\ 5.84 \\ 6.09 \end{array} \right.$	6	6.0	0.55	630
3/1	$\left\{ \begin{array}{l} 7.79 \\ 7.81 \end{array} \right.$	6 $\frac{1}{2}$	5.86	0.77	—
7/1	$\left\{ \begin{array}{l} 8.41 \\ 8.02 \\ 7.83? \end{array} \right.$	7	6.3	0.81	—

Méthacrylate de méthyle (M_1) et méta-nitrostyrène (M_2).

1/7	$\left\{ \begin{array}{l} 2.82 \\ 2.75 \\ 2.75 \end{array} \right.$	1	6.9	0.22	1820
1/3	$\left\{ \begin{array}{l} 4.8 \\ 4.5 \end{array} \right.$	1 $\frac{1}{2}$	6.12	0.40	960
1/1	6.32	2 $\frac{1}{2}$	4.9	0.58	760
3/1	$\left\{ \begin{array}{l} 8.81 \\ 8.59 \end{array} \right.$	3	3.4	0.84	—
7.1	$\left\{ \begin{array}{l} 8.45 \\ 8.36 \end{array} \right.$	4	4.3	0.86	—

*) Toutes les microanalyses ont été effectuées au laboratoire de chimie générale Univ. Louvain, la direction du Dr. A. Konovalov.

Para-chlorostyrène (M_1) et méta-nitrostyrène (M_2).

M_2/M_1	% chlorure	m_2	Rendement	Temps en heures	Poids moléculaire
1/9	$\left\{ \begin{array}{l} 18.24 \\ 18.48 \end{array} \right.$	0.27	2.8	2	inf. 1500
4/6	11	0.55	2.0	3	—
6/4	6.13	0.74	1.7	4	—
8.5/1.5	$\left\{ \begin{array}{l} 1.77 \\ 1.79 \end{array} \right.$	0.92	1.8	5 $\frac{1}{2}$	—
9/1	1.38	0.94	2.2	5 $\frac{1}{2}$	—

(Reçu le 25 juillet 1949).