



ÉTUDE CINÉTIQUE DE RÉACTION DE POLYMÉRISATION DE L'ACRYLONITRILE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES DE NaSCN AMORCÉE PAR $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{NCS}$

N. JOCHESKA,¹ G. PETROV,² A. JANEVSKI¹ et A. SEBENIK³

¹OHIS, Département de Recherche, Prvomajska bb, Skopje, République de Macedoine, ²Faculté technique, Bitola, République de Macedoine et ³Institut de Chimie, Hajdrihova 19, Ljubljana, Slovenie

(Reçu le 13 octobre 1994; accepté le 1 mars 1995)

Résumé—On a étudié la cinétique de polymérisation de l'acrylonitrile (AN) dans des solutions aqueuses de NaSCN, amorcée par $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{NCS}$. On a suivi la conversion et la masse moléculaire. On a défini les ordres de réaction par rapport au monomère et à l'amorceur, ainsi que la constante relative de vitesse de polymérisation, la valeur de $K_p/K_t^{0.5}$ et l'énergie d'activation totale de la polymérisation (E_a). On a proposé un mécanisme d'amorçage en supposant l'existence, de radicaux libres.

Abstract—The kinetics of polymerization of acrylonitrile (AN) in aqueous solutions of NaSCN, initiated by $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{NCS}$, was examined. Conversion and molecular weight were measured. The order of reaction in relation to monomer, the order of reaction in relation to initiator, the rate constant of polymerization, the ratio of rate constants $K_p/K_t^{0.5}$ and the total activation energy of polymerization were determined. An initiating mechanism was proposed and it is believed to be with free radicals.

INTRODUCTION

Les acétonates d'acétyle sont des amorceurs de polymérisation des monomères vinyliques dont $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ est le plus efficace [1]. Il est soluble dans des hydrocarbures aromatiques, aliphatiques et chlorés et insoluble dans des solvants polaires, ce qui limite son application. Il est connu qu'en remplaçant les ligands dans des chélates, la structure du complexe et ses propriétés chimiques et physiques changent. Au cours de nos études, nous avons remplacé un des ligands de l'acétonate d'acétyle de $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ par un ligand de thiocyanate (SCN) et nous avons obtenu un complexe de ligands mixtes de $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{NCS}$ [2].

A la différence de $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, le $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{NCS}$ se dissout dans des solvants polaires entre autres et dans des solutions aqueuses de NaSCN et son activité d'amorçage a été analysée durant la polymérisation de l'AN dans celles-ci. Les solutions aqueuses de NaSCN sont des solvants connus pour le polyacrylonitrile et ses copolymères [3, 4].

PARTIE EXPERIMENTALE

La constante de vitesse de décomposition du chélate (K_d) est déterminée par l'expression suivante:

$$\ln \frac{C_0 - x}{C_0} = -K_d \times t$$

où: C_0 est la concentration initiale du chélate ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), x est la diminution de la concentration au temps t (s).

La concentration du chélate a été déterminée par iodométrie en mesurant la concentration de Mn^{3+} . A partir de la loi d'Arrhenius, on a calculé l'énergie d'activation de décomposition du complexe.

L'AN a été débarrassé de son inhibiteur par une solution de NaOH à 2%, lavé à l'eau jusqu'à la neutralisation, séché avec P_2O_5 et redistillé sous vide avant usage.

NaSCN a été employé sans purification.

$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{NCS}$ a été obtenu selon le procédé [2].

La polymérisation a été réalisée de la façon suivante: on introduit tous les composants du mélange réactionnel dans des éprouvettes munies de bouchons rodés maintenues à une température définie dans un bac thermostaté. On a retiré successivement les éprouvettes à intervalle de temps défini et on fait une précipitation. Ce procédé de précipitation permet de déterminer la teneur en polymère de la solution. La plupart des polymérisations ont été conduites dans les conditions suivantes: température 60°C, solvant (38% NaSCN et 62% H_2O), 16% en poids du monomère, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{NCS}$ $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Pour d'autres conditions, les données sont précisées au-dessus des figures.

La viscosité intrinsèque du polymère a été déterminée dans la DMF à 25°C à l'aide d'un viscosimètre du type Ubbelodhe. Le calcul de la masse moléculaire moyenne de polyacrylonitrile a été fait selon la formule d'Onyon [5]:

$$[\eta] = 3,92 \times 10^{-4} \text{ Mn}^{0.75}$$

Les spectres ^{13}C ont été enregistrés sur le spectrophotomètre à pulsation à Transformé de Fourier Varian VXR 300. Le polymère a été dissous dans le DMSO- d_6 .

RESULTATS ET DISCUSSION

La variation de la conversion (%) avec la durée de polymérisation pour les différentes concentrations de

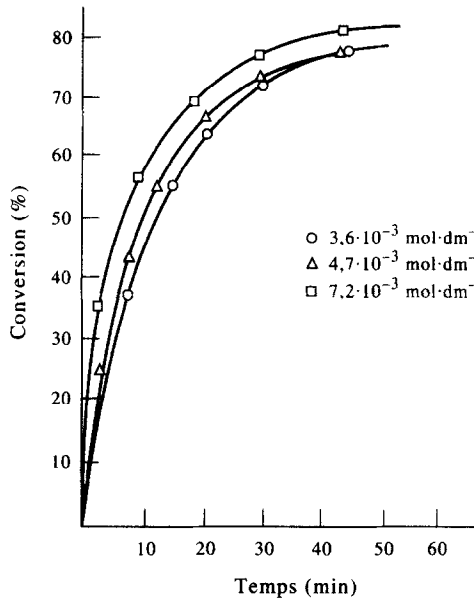


Fig. 1. Influence de la concentration de l'amorceur sur la conversion au cours de la polymérisation de l'AN.

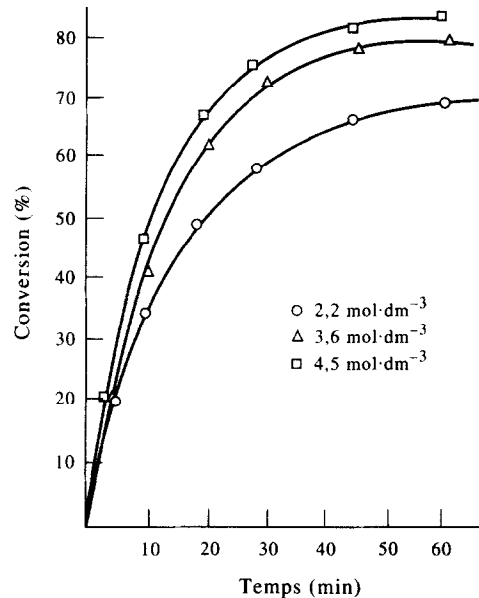


Fig. 2. Influence de la concentration de l'AN dans le mélange réactionnel sur la conversion.

l'amorceur est représentée par la Fig. 1. Le taux élevé de la conversion, dès le début de la polymérisation montre qu'il n'y a pas de période d'induction et que la réaction est rapide. On a trouvé, a partir du graphique, un ordre de réaction par rapport à l'amorceur de 0,51 ce qui est en accord avec le principe habituel des polymérisations radicalaires.

On suppose que la polymérisation se déroule très vite à cause de la décomposition accélérée de l'amorceur et de la génération des radicaux. Les constantes de vitesse et de l'énergie d'activation de la décomposition thermique de l'amorceur sont données dans le Tableau 1.

La concentration élevée du monomère provoque une polymérisation accélérée, c'est à dire une conversion élevée (Fig. 2) ce qui est probablement dû à une augmentation de la polarité du système à des concentrations élevées de l'AN ayant pour conséquence une réactivité accrue. On a déterminé l'ordre de réaction par rapport au monomère qui est de 1,53. On suppose que l'AN prend part à des réactions d'amor age, c'est à dire un complexe apparaît entre l'AN et l'amor ceur.

Les déviations de l'ordre de réaction par rapport aux monomères sont également décrites dans la littérature dans le cas des acétonates d'acétyle. En polymérisant des acrylates de méthyle en présence de benzène, amorcés par $Mn(C_5H_7O_2)_2OCOCF_3$, l'ordre de réaction par rapport au monomère est de 1,5, tandis qu'en polymérisant de l'acétate de vinyle en utilisant le même amorceur l'ordre est de 2,8 [6] et

de 1,47 [7] pour l'acrylamide amorcé par les complexes de manganèse avec des ligands mixtes. Pour la polymérisation du styrène amorcée par l'acétonate d'acétyle, l'ordre est de 1,35 [8].

Se basant sur les études cinétiques, la vitesse totale de polymérisation peut être exprimée par l'expression suivante:

$$V = 3 \times 10^{-4} [AN]^{1.53} [Mn(C_5H_7O_2)_2NCS]^{0.51}$$

On a étudié l'influence de la température sur la polymérisation allant de 40 à 70°C (Fig. 3). En augmentant la température, on augmente la conversion. Cet amorceur se décompose aussi à la

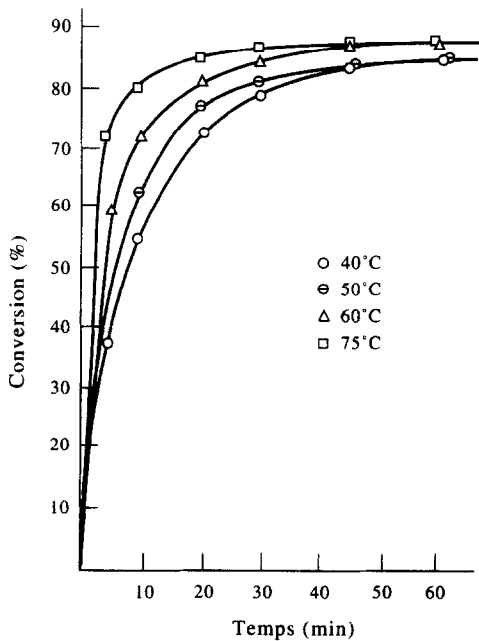


Fig. 3. Influence de la température sur la conversion au cours de la polymérisation de l'AN.

Tableau 1. Les constantes de décomposition et l'énergie d'activation de la décomposition thermique du chélate dans l'eau

$10^3 K_d (s^{-1})$			$E_a (kJ/mol)$
22°C	30°C	40°C	
1,85	2,66	3,77	58,6

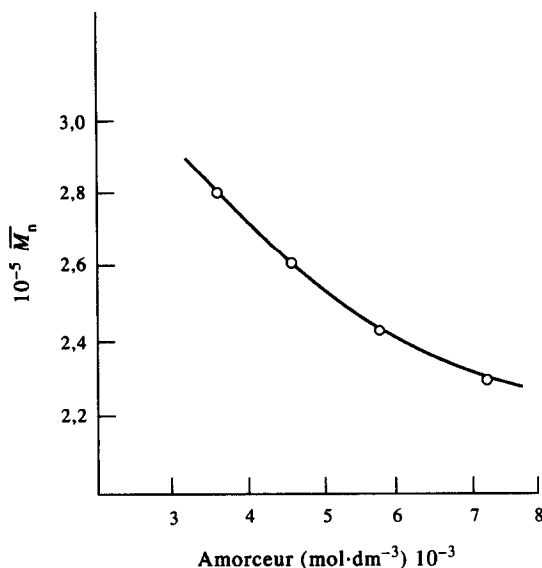


Fig. 4. Influence de la concentration de l'amorceur sur la masse moléculaire.

température ambiante et amorce la polymérisation (à cause de l'énergie faible d'activation de la décomposition 58,6 kJ/mol, Tableau 1). Par conséquent, il y a de petites variations de conversion causées par le changement de la température.

En appliquant l'équation d'Arrhenius, on détermine l'énergie d'activation totale de polymérisation, et elle est de 55,2 kJ/mol. Ces résultats correspondent à des données de la littérature relatives à la polymérisation de l'AN dans le DMF où l'Ea est de 47,7 kJ/mol [9].

Les variations de la masse moléculaire moyenne avec la concentration de l'amorceur et du monomère et avec la température sont respectivement représentées par les Figs 4, 5 et 6. Les résultats sont en accord avec les principes de polymérisation radicalaire.

La variation de l'inverse du degré de polymérisation avec le vitesse de polymérisation, $P_n^{-1}V/[M]^2$, à 60°C est représentée par la Fig. 7. La faible valeur

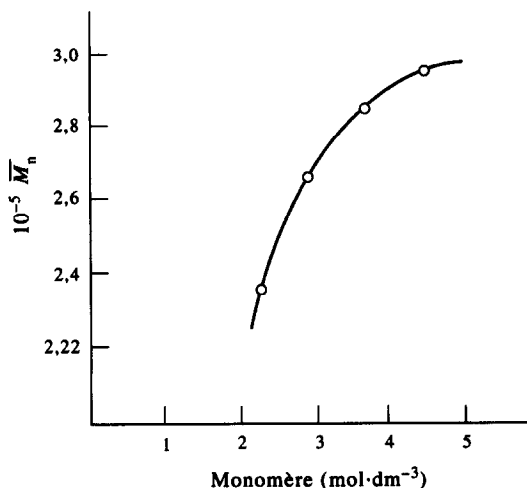


Fig. 5. Influence de la concentration de l'AN dans le mélange réactionnel sur la masse moléculaire.

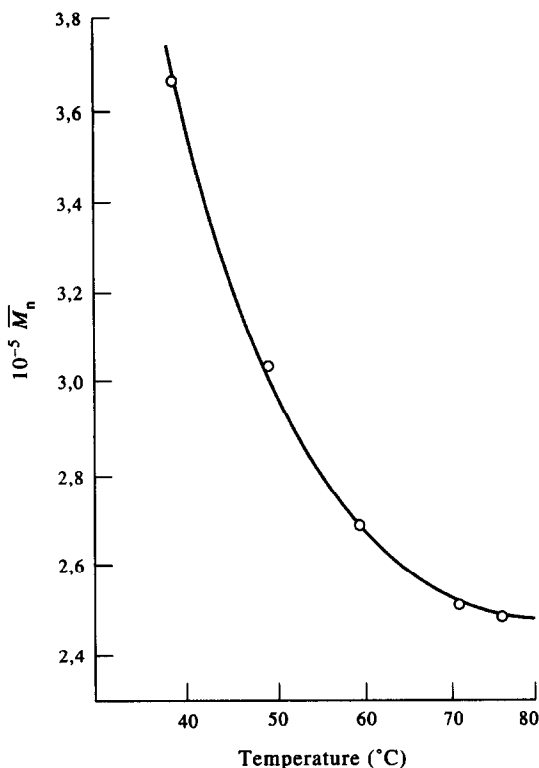


Fig. 6. Influence de la température sur la masse moléculaire.

de l'ordonnée P_n^{-1} à l'origine montre que le $Mn(C_5H_7O_2)_2NCS$ ne donne pas lieu à du transfert.

La valeur $K_p/K_t^{0.5}$, calculée à partir de la pente de la droite est de 0,7 et est plus petite que celle pour le même système, amorcé par l'AIBN que est de 0,81 [10]. Pour calculer $K_p/K_t^{0.5}$, nous avons utilisé la relation:

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = \frac{1/2 (1 + \lambda) K_t}{K_p^2} \frac{V}{[M]^2} + \frac{K_m}{K_p} + \frac{K_s[S]}{K_p[M]}$$

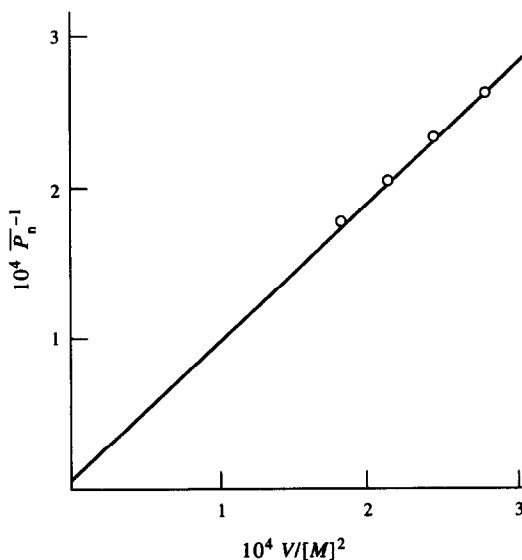


Fig. 7. Influence de la vitesse de polymérisation sur le degré de polymérisation.

où: λ est la part des radicaux libres participant à la réaction de terminaison par dismutation [M] et [S] sont les concentrations du monomère et du solvant, respectivement K_p , K_t , K_m et K_s sont des constantes de vitesse des réactions de propagation, de terminaison et de transfert au monomère et au solvant, respectivement.

La dépendance linéaire de $1/P_n$ avec $V/[M]^2$ montre que le troisième membre est nul, c'est à dire $K_s = 0$, d'où on peut conclure que le solvant (la solution aqueuse de NaSCN) ne donne pas lieu à un transfert.

On suppose que l'arrêt de la propagation du macro-radical au cours de la polymérisation de l'AN se fait par une recombinaison, ce qui est affirmé par plusieurs auteurs pour différents solvants [9, 11, 12]. Dans ces cas, $\lambda = 0$ et à partir du diagramme, on a trouvé la valeur $K_p/K_t^{0.5}$.

On constate une diminution de $K_p/K_t^{0.5}$ pour certains systèmes de polymérisation, amorcés par l'acétionate d'acétyle. Lors de la polymérisation du méthacrylate de méthyle, amorcée par $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, on a trouvé que le $K_p/K_t^{0.5}$ est de 0,11, 0,125 et 0,145 à 60, 70 et 80°C, respectivement [13] et ces valeurs sont plus petites que celles des références [14, 15]. En polymérisant l'acétate de vinyle, amorcé par $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, le $K_p/K_t^{0.5}$ est de 0,13 [16] au lieu de 0,26 [17].

On suppose que le ligand d'acétionate d'acétyle, libéré sous forme d'un radical, reste plus longtemps à côté de Mn(II) ce qui provoque une diminution de $K_p/K_t^{0.5}$. L'auto-retard de la polymérisation des produits de décomposition de l'amorceur diminue également le $K_p/K_t^{0.5}$. Le Mn(II) inhibe la polymérisation, ce qui coïncide avec le fait que les acétonates d'acétyle des métaux à valence variable ont une plus faible aptitude d'amorçage à l'état de plus basse valence du métal au début, Correspondant à une période d'induction [18, 19].

On a fait une analyse configurationnelle de polyacrylonitrile obtenu par le $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{NCS}$ et comparé à celui obtenu par la polymérisation amorcée par l'AIBN (Tableau 2). Les différences sont minimales.

Sur la base des résultats des études, on suppose que l'amorçage se fait par les radicaux libres. Les radicaux primaires apparaissent par la décomposition du chélate, c'est-à-dire en libérant un ligand sous forme d'un radical et en réduisant le Mn(III) en Mn(II). On peut proposer le schéma simplifié le plus probable de la formation des radicaux libres, suivant:

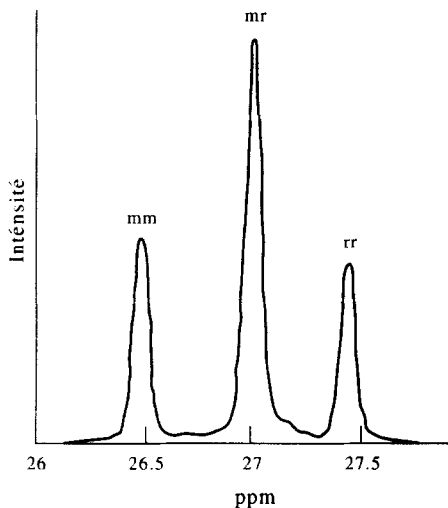
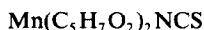


Fig. 8. Spectre RMN du polyacrylonitrile obtenu avec le $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{NCS}$.

Cependant, le monomère et le solvant prennent part à la décomposition du chélate. L'ordre de réaction élevé par rapport au monomère est probablement dû à la participation des molécules de monomère se complexant avec les molécules de l'amorceur. Ce complexe, pourrait être à l'origine d'une polymérisation accélérée en libérant des radicaux libres, et par la présence des molécules de monomère, coordonnées avec le métal se trouvant tout près du radical généré.

CONCLUSION

Le $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{NCS}$ est un amorceur efficace de polymérisation de l'AN. On peut rendre compte des phénomènes en faisant l'hypothèse que l'amorçage se fait par les radicaux libres. Les radicaux primaires sont générés par la décomposition de l'amorceur en libérant un ligand de l'acétionate d'acétyle sous forme d'un radical.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. D. Jenkins et A. Ledwith. *Reactive, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*, p. 116. Mir, Moscou (1977).
2. Déclaration de brevet yougoslave, 1948/87.
3. Brit. P. 830011.
4. U.S.P. 2777832.
5. E. P. Onyon. *J. Polym. Sci.* **22**, 13 (1956).
6. A. F. Nikolaev, K. V. Belogorodsaya, V. G. Shibulovich et G. P. Starevskaya. *Vysokomol. Soed.* **B13**, 837 (1971).

Tableau 2. L'analyse configurationnelle de polyacrylonitrile obtenu par différents amorceurs

Triades	AIBN		$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{NCS}$	
	exp.	calc.	exp.	calc.
	$P_m = 0,5320$		$P_m = 0,5237$	
mm	0,2800	0,2830	0,2659	0,5237
mr	0,5040	0,4979	0,5101	0,4988
rr	0,2010	0,2190	0,2238	0,2330
	$n_m = 2,1360$		$n_m = 2,1000$	

7. S. A. Kokhrin, V. G. Shibalovich, A. F. Nikolaev et V. M. Chudnova. *Vysokomol. Soed.* **A27**, 1694 (1985).
8. L. I. Pushkareva, K. V. Belogorodskaya et A. F. Nikolaev. *Vysokomol. Soed.* **A20**, 511 (1978).
9. T. Nakaya, Y. Maki et M. Imoto. *Macromol. Chem.* **125**, 161 (1969).
10. M. M. Goldfein, N. V. Kozevnikov, E. A. Rafikov, A. D. Stepukhovich et R. V. Kozirevich. *Vysokomolek. Soed.* **A17**, 2282 (1975).
11. J. C. Bevington et D. E. Eavas. *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1777 (1959).
12. C. H. Bamford, A. D. Jenkins et R. Johnson. *Trans. Faraday Soc.* **55**, 179 (1959).
13. M. M. Zafar, A. H. K. Yousafrai et R. Mahnud. *Makromolek. Chem.* **167**, 243 (1973).
14. B. M. Burnett, G. G. Cameron et M. M. Zafar. *Eur. Polym. J.* **6**, 823 (1970).
15. M. M. Zafar. *Makromolek. Chem.* **157**, 219 (1972).
16. A. F. Nikolaev, K. V. Belogorodskaya, N. I. Duvakina et E. D. Andreeva. *Vysokomolek. Soed.* **B11**, 11, 844 (1969).
17. C. H. Bamford et D. I. Lind. *Proc. Roy. Soc.* **A302**, 145 (1968).
18. M. M. Zafar, A. N. Joesufrei, M. Rugnia et S. Hassain. *J. Polym. Sci.* **10**, 1539 (1972).
19. N. A. Chanem, A. A. Zehia, A. B. Moustafa et N. A. Risk. *Eur. Polym. J.* **7**, 717 (1971).