

POLYMERISATION A L'ETAT SOLIDE

M. MAGAT

*Laboratoire de Chimie Physique, Physico-Chimie des Rayonnements,
Faculté des Sciences, Orsay (S. et O.), France*

INTRODUCTION

C'est il y a 33 ans que Kohlschütter et Sprenger¹ observaient pour la première fois une polymérisation à l'état solide, celle du trioxane en présence de vapeur de formaldéhyde. Quelques mois plus tard, Letort² signala la polymérisation de l'acétaldéhyde à son point de fusion, observation confirmée par Travers³ quatre ans plus tard. Mais ces travaux n'ont pas attiré à l'époque l'attention qu'ils méritaient et il a fallu 20 ans pour que Schmitz et Lawton⁴ et, peu après, Mesrobian et collaborateurs⁵ redécouvrent la possibilité de polymériser certains monomères solides loin au-dessous de leur point de fusion en les irradiant avec des rayonnements ionisants. Depuis cette date, le nombre de publications consacrées à ce problème n'a cessé de croître d'année en année, une des raisons de cet intérêt étant l'espoir—souvent déçu—de pouvoir préparer ainsi des polymères stéréoréguliers.

Nous n'avons pas l'intention de brosser ici un tableau plus ou moins complet de résultats déjà acquis, ni de discuter toutes les questions qui restent encore à résoudre. Nous renvoyons pour cela aux mises au point récentes de Chapiro⁶, de nous-mêmes^{7a}, et de Morawetz^{7b} ainsi qu'à l'excellent article consacré à cette question il y a quelques mois par Karguine et Kabanov⁸. Notre objectif est beaucoup plus limité: essayer de serrer certains des problèmes en discutant en détail deux exemples qui ont été étudiés d'une manière plus approfondie, à savoir la polymérisation de l'acrylonitrile entre 77° et 190°K et la polymérisation d'un certain nombre de monomères dans des verres organiques.

POLYMERISATION DE L'ACRYLONITRILE

Propriétés de l'acrylonitrile solide

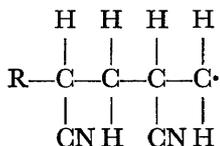
La possibilité de polymériser l'acrylonitrile solide par irradiation au dessous de son point de fusion a été démontrée dès 1960 par Tabata et Sobué⁹ au Japon et par Bensasson et Marx¹⁰ en France. Depuis cette date, les recherches ont été poursuivies d'une manière systématique dans les deux laboratoires, une contribution importante ayant en outre été apportée par Goldanski et Enikolopyan¹¹ du Laboratoire de Chimie-Physique de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. Ces recherches ont démontré que l'acrylonitrile cristallin possède deux phases solides distinctes, l'une stable au-dessous de 160°K et que nous désignerons comme phase basse température (P.B.T.), l'autre au dessus de cette température, la phase haute température (P.H.T.). La transformation de la phase basse température en phase haute température se fait avec absorption de chaleur (379 cal/mole) et correspond

à une transformation de premier ordre¹². Si l'acrylonitrile est refroidi brusquement de la température ambiante à 77°K, la transformation de phase ne s'effectue pas complètement et l'on obtient dans des échantillons "trempés" un mélange des deux phases dans des proportions variables, fonctions de la vitesse de refroidissement dans les différents points de l'échantillon. Si un échantillon "trempé" est porté à une température voisine de 140°K, la phase haute température se transforme en phase basse température. Il est possible ainsi de préparer des échantillons "recuits" dans lesquels la phase basse température est seule représentée. La structure cristallographique des deux phases n'est pas encore connue. Nous savons toutefois que la constante diélectrique de la phase haute température est assez élevée: $\epsilon_0 \approx 110^\circ$ à 175°K¹³, indiquant qu'une réorientation lente (fréquence critique < 100 c/s) des dipôles est possible†, tandis qu'en phase basse température, la constante diélectrique aux fréquences les plus basses n'est que de 2,7, c'est-à-dire voisine de n^2 . On peut en conclure que, dans cette phase, aucune réorientation des dipôles ne peut avoir lieu dans un temps comparable à la durée d'irradiation.

La cinétique de polymérisation étant très différente dans les deux phases, nous allons les examiner successivement.

Polymérisation en phase haute température

Si l'on irradie l'acrylonitrile solide au-dessus du point de transition, on constate une polymérisation assez rapide avec une énergie d'activation de 1,2 à 1,5 kcal. Après l'arrêt de l'irradiation, on observe une post-polymérisation^{14, 15}. En résonance paramagnétique électronique, on observe un signal identique à celui que l'on observe en irradiant le monomère liquide et que l'on attribue à la chaîne croissante:



L'intensité du signal décroît avec le temps¹⁶.

La polymérisation peut également être amorcée photochimiquement en irradiant par la raie 2537 Å l'acrylonitrile additionné de H₂O₂, l'énergie d'activation étant la même pour la réaction photochimique que pour la réaction radiochimique¹⁷. Enfin, la post-polymérisation peut être éliminée par addition d'un intercepteur de radicaux¹⁸. On a donc tout lieu de penser que la polymérisation en P.H.T. procède par un mécanisme radicalaire classique. Seule la faible énergie d'activation peut paraître étonnante, mais il ne faut pas oublier qu'il s'agit d'une chaleur d'activation globale

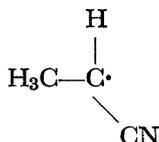
$$E_g^* = E_p^* - aE_t^*$$

et que l'énergie d'activation de terminaison dans un solide peut être relativement élevée. D'ailleurs, l'énergie d'activation pour l'amorçage photochimique en phase liquide n'est que de 3 kcal/mole¹⁷.

† Un autre domaine de dispersion existe au-delà de 100 kc/s.

Polymérisation en phase basse température

En phase basse température, il y a formation de polymère pendant l'irradiation, formation mise en évidence tant par des méthodes pondérales^{14, 15} qu'en mesurant le dégagement de chaleur dans un calorimètre adiabatique¹⁹. Toutefois, cette réaction s'arrête dès la fin de l'irradiation quoique des radicaux, détectables par résonance paramagnétique électronique, persistent. Ces radicaux correspondent à la formule :



et proviennent de l'addition de l'hydrogène atomique sur la liaison double, réaction que l'on observe avec tous les monomères vinyliques^{†10, 16}. Ils peuvent être conservés sous cette forme aussi longtemps que l'on se trouve une dizaine de degrés au dessous de la température de transition. Au voisinage de cette température, une post-polymérisation se produit, détectable tant par la modification du spectre R.P.E. (qui devient analogue à celui de la chaîne croissante) que par un dégagement de chaleur d'autant plus rapide que l'on est plus près de la température de transition¹⁹.

L'énergie d'activation pour la polymérisation sous irradiation n'est que de 0,2 kcal^{10, 14}. En outre, l'irradiation dans la P.B.T. conduit à une formation de polymère limitée à un taux de conversion d'environ 5 pour cent. Certains auteurs, tels Tabata²⁰ et Chapiro²¹, avaient cru observer que ce taux limite pourrait être dépassé si le monomère était relié à la terre par un fil métallique, ce qui faisait penser à une limitation de la polymérisation par des charges d'espace. Ces résultats n'ont pu être confirmés par d'autres chercheurs, et des expériences ultérieures de Chapiro²² ont révélé qu'il s'agissait d'un artefact (la température à l'intérieur de l'échantillon étant dans ces expériences sensiblement supérieure à celle du bain extérieur et voisine du point de transition.) Le rendement d'amorçage, déduit des taux de conversion initiaux observés par Bensasson¹⁴ dans l'hypothèse où le transfert ne se produit pas, est de $G_{\text{amorçage}} = 0,17$ et la vitesse initiale est proportionnelle au débit de dose[‡]. Il paraît donc très probable que la polymérisation en phase basse température est due à une entité particulièrement réactive de courte durée de vie. Nous allons examiner quelle peut être cette entité en envisageant successivement les différents modes de formation d'espèces actives.

Espèces actives formées au cours de la radiolyse

Les espèces actives peuvent se former :

- (i) à partir des molécules excitées;
- (ii) à partir des produits d'ionisation, suivi de fragmentation;
- (iii) par capture, dissociative ou non, d'électrons;
- (iv) au cours de la neutralisation.

† Nous examinerons plus loin le mécanisme de formation probable de ce radical.

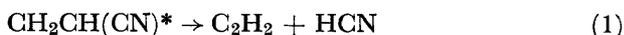
‡ Remarquons toutefois que, d'après Barkalov¹¹, on a $V \sim I = 0,8$.

Nous ne disposons malheureusement pas de renseignements aussi complets qu'on pourrait le désirer sur ces différents processus, mais on peut essayer de tirer parti des quelques informations isolées actuellement disponibles:

Produits formés à partir de molécules excitées

Bodard¹⁷ a essayé d'amorcer la polymérisation de l'acrylonitrile liquide et de l'acrylonitrile solide en P.B.T. en irradiant avec la raie 1849 Å du mercure, laquelle correspond à la transition à l'état d'excite le plus bas du monomère. A l'état solide, elle a observé la formation d'une très faible quantité d'un résidu solide, très fortement coloré et qui ne ressemble pas au polymère obtenu par irradiation.

De même, à l'état liquide, le rendement quantique en polymère est très faible ($\varphi_{\text{pol.}} \sim 0,001$); par contre, on observe un rendement quantique élevé de formation de HCN ($\varphi_{\text{HCN}} \sim 1$). La dissociation de l'acrylonitrile dans son premier état excité paraît donc se faire en produits moléculaires:



Cette observation ne permet évidemment pas de conclure avec certitude qu'il en sera de même pour l'acrylonitrile excité à des niveaux d'excitation plus élevés, lesquels possèdent en général une force d'oscillateur plus élevée et sont excités de préférence par des rayonnements ionisants. Toutefois, Kasha²³ suggère que, dans les molécules relativement complexes et possédant un système de liaisons multiples conjuguées, la conversion interne est très rapide, de sorte que la dissociation se fait souvent à partir de l'état excité le plus bas. D'un autre côté, Beck et Osbnerghaus²⁴ observent une formation de produits moléculaires à partir de molécules excitées par impact d'électron en spectroscopie de masse. Il paraît donc légitime de conclure que, dans le cas de l'acrylonitrile, les molécules excitées se décomposent en donnant presque uniquement des produits moléculaires.

Produits formés à partir des ions positifs.

Le spectre de masse de l'acrylonitrile a été ré-étudié récemment par Appell et Durup²⁵ avec une dispersion suffisante pour permettre l'identification des ions fragments. Le tableau suivant résume leurs résultats pour les ions les plus abondants.

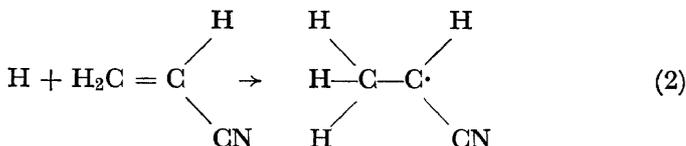
Tableau I

Masse	Ions	Intensité relative	Fragments neutres complémentaires
53	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}^+$	100	—
52	$\text{C}_2\text{H}_2\text{CN}^+$	77,6	$\text{H}\cdot$
51	$\text{C}_2\text{H}\text{CN}^+$	30,8	$2\text{H}\cdot(\text{H}_2)^\dagger$
27	C_2H_3^+	13,8	$\text{CN}\cdot$
26	C_2H_2^+	91,5	HCN

† Le potentiel d'apparition pour l'ion de la masse 51, extrapolé à partir de la partie linéaire, est supérieur de 3,7 eV à celui de l'ion de masse 52, indiquant que la fragmentation se fait en C_2HCN^+ et 2H. Il existe toutefois une "queue" relativement longue suggérant la formation d'une petite quantité de H_1 .

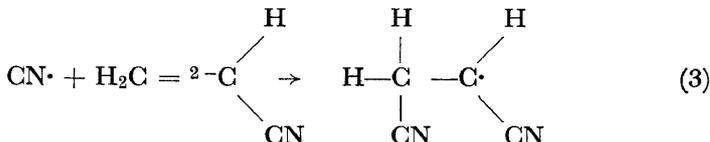
POLYMERISATION A L'ETAT SOLIDE

Etant donné que l'acrylonitrile ne se polymérise pas par le mécanisme cationique, nous n'avons pas à nous préoccuper pour le moment des ions positifs formés. Les atomes H et les radicaux CN· peuvent, soit se dimériser, soit réagir avec le monomère:



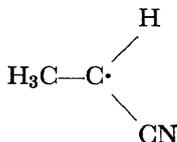
Ce radical est le seul observé par R.P.E. dans la phase basse température avec un $G \sim 0,5$ et nous pensons que c'est la réaction ci-dessus qui constitue son mécanisme de formation principal. Le nombre d'atomes H produits par fragmentation des ions est en effet largement suffisant pour expliquer la valeur de G observée: en supposant que 3 ions sont formés par 100 eV absorbés et en tenant compte de tous les ions formés, $G_{\text{H}} \sim 1,3$.

Le produit de la réaction:



n'a pas été observé en R.P.E. Mais, étant donné que le radical CN· ne se forme qu'avec un $G \sim 0,14$, le signal de ce radical—même si la recombinaison était presque négligeable—serait recouvert par celui du radical formé par addition d'un atome d'hydrogène.

Nous savons que le radical



à l'état non excité ne peut pas amorcer la polymérisation dans la P.B.T., mais nous ne pouvons pas exclure la possibilité qu'une partie de ces radicaux formés avec un grand excès d'énergie ($\sim 40-50$ kcal/mole) ne soit susceptible de le faire avant que n'intervienne la désactivation, lente dans les solides à basse température.

Ions négatifs formés par capture d'électrons

Quelques expériences préliminaires effectuées par Bouby et Fayard²⁶ sur la capture d'électrons thermiques par l'acrylonitrile en phase gazeuse en présence de méthanol ont montré une fréquence de capture assez élevée, $\nu = 10^4 p^2$ (où p est la pression en torr), du même ordre de grandeur que dans l'oxygène, mais nettement inférieure à celle dans CCl₄. La dépendance de la pression indique qu'il s'agit d'un attachement à 3 corps, c'est-à-dire

que l'attachement n'est pas dissociatif. Il s'agit donc probablement de la formation d'un radical-ion négatif $\text{CH}_2 = \overline{\text{C}}\text{H} - \text{CN}$. Ce radical-ion n'a pas été observé en R.P.E., mais il ne faut pas oublier que cette réaction de capture est en compétition avec la recapture de l'électron par l'ion positif dont il est issu. Le rendement en radicaux-ions négatifs doit être le même qu'en ions positifs de "longue durée de vie" susceptibles d'amorcer la polymérisation cationique ou encore en électrons possédant une assez grande énergie cinétique, c'est-à-dire $G_{\text{radicaux-ions négatifs}} \sim 0,1 \text{ à } 0,2$.

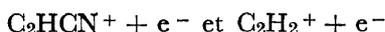
Entités réactives formées au cours de la neutralisation

On ne connaît actuellement rien sur la nature et l'état d'excitation de radicaux formés au cours de la neutralisation de charges et l'on est donc réduit à une pure spéculation. Cette neutralisation implique d'ailleurs soit les ions formés directement, soit les ions formés par suite des réactions ions-molécules. Examinons d'abord le sort possible des principaux ions initiaux (voir *Tableau I*).

On peut supposer que:

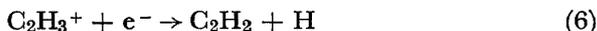


la molécule excitée se dissociant en produits moléculaires, tandis que



conduiront à des acétylènes excités, dont le dernier a des chances de perdre son excitation électronique sans décomposition.

D'autre part, on peut s'attendre à :



ces réactions étant suivies de:

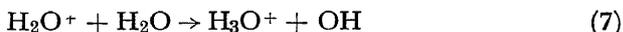


et

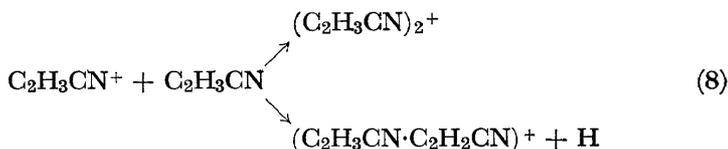


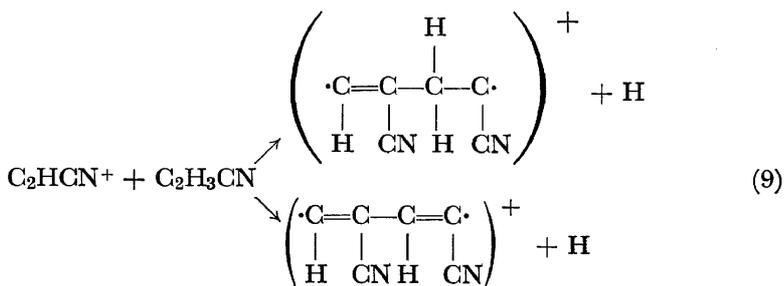
respectivement, les radicaux formés étant initialement "excités".

En ce qui concerne les produits des réactions ions-molécules, il paraîtrait d'après Henglein²⁷ que si les sections efficaces sont plus faibles que pour la réaction:



la formation de certaines entités peut ne pas être négligeable. Il s'agit des réactions et produits suivants, dont les formules sont évidemment très hypothétiques:





Il paraît impossible de prédire actuellement le sort de ces produits après neutralisation, mais il est probable qu'ils donnent des bi- ou monoradicaux.

Conclusions concernant l'agent responsable de l'amorçage

Il est impossible de déduire avec certitude à partir de la discussion ci-dessus quelle est la nature exacte de l'entité très réactive de courte durée de vie responsable de l'amorçage en P.B.T. Deux espèces nous paraissent néanmoins comme les plus probables: le radical excité $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCN}^*$ et le radical-ion $\text{CH}_2=\overline{\text{C}}\text{H}-\text{CN}$. Examinons maintenant les arguments qui plaident en faveur de chacun des deux mécanismes possibles.

Arguments en faveur du mécanisme anionique

L'argument le plus important en faveur de ce mécanisme nous paraît être une observation de Chapiro et Konishi-Inoue qu'une addition de 5 pour cent d'acétone, intercepteur efficace d'électrons en phase liquide, inhibe complètement la polymérisation en P.B.T. tout en augmentant fortement la thermoluminescence²⁹, tandis qu'elle est sans effet sur la polymérisation en P.H.T. Cet effet inhibiteur est beaucoup plus prononcé que ceux trouvés par Amagi et Chapiro¹⁵ et par Tabata¹⁸ avec d'autres additifs lesquels agissent probablement en déformant le réseau. Ainsi, le propionitrile qui, d'après Tabata, réduit la vitesse de polymérisation n'a aucune influence sur l'intensité de thermoluminescence²⁹. Remarquons ensuite que le polymère préparé en P.B.T. est jaunâtre, ce qui est souvent considéré comme un indice de polymérisation anionique de l'acrylonitrile.

Enfin, étant donné que l'on n'observe par R.P.E. en P.B.T. aucun spectre attribuable à une chaîne croissante, que l'on n'observe dans ce domaine aucune post-polymérisation et que la vitesse de polymérisation est indépendante, ou presque, du débit de dose, il est tentant d'admettre l'existence d'une terminaison de premier ordre. Or, Ottolenghi et Zilka³⁰ ont montré que, pour des faibles concentrations de catalyseurs anioniques, la réaction de terminaison était monomoléculaire et consistait en une cyclisation interne du polyacrylonitrile.

Le mécanisme envisagé serait analogue à celui proposé par Karguine et ses collaborateurs³¹ pour expliquer la polymérisation à 77°K de l'acrylonitrile déposé en mélange avec KCl et NaCl contenant des centres *F*-(voir aussi Bychovskii et Minsker³²), avec la différence que les électrons proviendraient dans notre cas, non des centres *F*, mais seraient des électrons secondaires.*

* (Note ajoutée aux épreuves) D'autres arguments en faveur du mécanisme anionique ont été développés récemment par Bodard⁵⁰.

Enfin l'énergie de polarisation relative à l'attaque du carbone de la double liaison par un réactif nucléophile est plus faible que celle relative à l'attaque par un radical (1,754 β contre 1,911 β), c'est-à-dire que l'énergie d'activation de propagation doit être assez faible.¹⁴

L'objection que l'on peut faire à l'hypothèse d'un mécanisme anionique. C'est que l'existence du radical-ion $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\text{CN}$ est encore hypothétique. En tout cas, il est très peu probable que l'affinité électronique de l'acrylonitrile soit de l'ordre de 2,5 eV, comme paraissent l'admettre implicitement Karguine et ses collaborateurs³¹.

Arguments en faveur du mécanisme radicalaire

L'argument principal en faveur d'un mécanisme radicalaire, c'est l'existence très probable de radicaux $\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{HCN}$ formés avec un dégagement considérable d'énergie, c'est-à-dire susceptibles de réagir avec une molécule de monomère sans apport extérieur d'énergie.

Le principal argument contre, c'est l'absence en fin d'irradiation de tout signal R.P.E. attribuable à des chaînes croissantes.

Réaction de propagation

Quel que soit le mécanisme de polymérisation, la réaction de propagation paraît exiger une certaine énergie d'activation qui serait de l'ordre de 3–5 kcal/mole pour le mécanisme radicalaire et éventuellement plus élevée encore pour un mécanisme anionique. Les valeurs avancées par différents auteurs^{34, 35}—il est vrai pour d'autres monomères—sont de l'ordre de 12–14 kcal/mole. Il faut donc expliquer comment la réaction de propagation peut néanmoins avoir lieu à 77°K. Plusieurs explications ont été proposées, qui ont toutes en commun le fait que, dans le cristal, les molécules sont "pre-arrangées" de manière à favoriser la formation de la macromolécule. En voici quelques-unes avec les objections que l'on peut leur opposer.

Tabata et ses collaborateurs^{18, 36} supposent l'existence d'une "excitation collective" distribuée sur toute la future chaîne. Or, d'une part l'excitation collective des solides moléculaires, si elle peut exister théoriquement, est en fait un phénomène très rare exigeant des conditions très particulières; il est d'autre part très peu probable qu'elle soit distribuée "linéairement".

Barkalov et ses collaborateurs¹¹ suggèrent une perturbation de la structure cristalline, équivalente à un échauffement local, le long de la trajectoire de l'électron. Mais l'ionisation et l'excitation le long de la trajectoire d'un électron rapide sont très peu denses quand il s'agit d'électrons primaires. S'il s'agit de "rayons δ ", leur trajectoire est trop courte et leur énergie est trop faible pour provoquer le déplacement d'une molécule dans un cristal. Si l'on observe de tels déplacements dans les métaux avec des électrons de très grande énergie, il nous paraît probable que dans les cristaux moléculaires, il s'agira plutôt d'arrachement d'atomes à des molécules, avec formation de radicaux, que d'un déplacement de la molécule dans son ensemble.

Adirowitch³⁷ suppose que le radical initiateur est formé dans un état électroniquement excité et que cette excitation se conserve après addition

des monomères successifs, la réaction se faisant chaque fois entre le poly-radical électroniquement excité et une molécule. Ceci suppose que l'irradiation conduit à la formation de radicaux stables électroniquement excités. Ceci paraît peu probable, quoiqu'on ne puisse pas exclure la formation de tels radicaux excités au cours de la neutralisation de $C_2H_2CN^+$.

Une idée voisine et qui nous paraît plus satisfaisante a été proposée par Semenoff³⁸, lequel suggère que la polymérisation s'effectue par un mécanisme en chaîne énergétique. De telles chaînes énergétiques, proposées à l'origine par Christiansen et Kramers³⁹ pour les réactions en chaîne en phase gazeuse, n'ont encore jamais été observées. La raison en est l'existence en phases gazeuse et liquide d'un "facteur stérique"—la molécule "excitée" subissant un grand nombre (10^2-10^3) de collisions avant de réagir; la probabilité de sa désactivation est donc très grande. Par contre, vu le "pré-arrangement" des molécules dans le cristal, le facteur stérique serait de 1 en P.B.T., rendant les chaînes énergétiques possibles. La seule objection qu'on puisse faire à cette très séduisante hypothèse, c'est que si le pré-arrangement était aussi parfait, on devrait obtenir en P.B.T. des polymères très stéréospécifiques. Or, contrairement à Tabata, Sobue et Koshima⁴⁰, Bensasson¹⁴ n'a jamais pu mettre en évidence une stéréospécificité particulière de l'acrylonitrile produit en P.B.T.

Une dernière hypothèse possible qui pourrait expliquer cette constatation ainsi que certains autres points, c'est l'hypothèse d'élévation locale de la température. Supposons que le radical ($H_3C-\dot{C}H\ CN$)* ou le radical-ion ($CH_2=CHCN$)- "excité" réagisse avec une molécule de monomère sans exiger d'énergie d'activation. La chaleur de réaction (18 kcal/mole) dégagée sera cédée aux molécules environnantes. Si la diffusion de chaleur est relativement lente†, une nouvelle réaction pourra avoir lieu pendant la période où les molécules voisines immédiates se trouveront encore à une "température" élevée, c'est-à-dire disposeront de l'énergie d'activation nécessaire, et ainsi de suite. Cette température élevée pourra aussi provoquer un "recuit" local du cristal en éliminant les tensions dues au fait que les rayons de liaisons sont inférieurs aux rayons van der Waals. En outre, les molécules voisines pourront effectuer des rotations autour de l'axe $C=C$, ce qui expliquerait l'absence de stéréospécificité.

POLYMERISATION DANS DES SOLUTIONS VITREUSES

On sait que si de nombreux monomères peuvent être polymérisés à l'état cristallin, il en existe certains—tels le chlorure et l'acétate de vinyle et le méthacrylate de méthyle—pour lesquels toutes les tentatives de polymérisation à l'état cristallin ont échoué. Or, il a été montré par Chapiro et Pertessis⁴² que le chlorure de vinyle et le méthacrylate de méthyle se polymérisaient rapidement par irradiation dans une matrice d'huile de

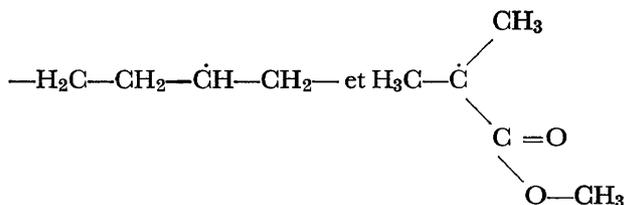
† A notre connaissance, il n'existe pas de théorie de conductivité thermique de cristaux moléculaires polyatomiques à basse température. Nous avons trouvé une seule détermination expérimentale concernant le benzène⁴¹ qui indique une diminution de la conductivité avec la température, ce qui ne saurait nullement être considéré comme une preuve suffisante de notre hypothèse. Une raison pour une diminution importante de la conductivité thermique au passage P.H.T.—P.B.T. pourrait être une diminution de dimensions de monocristaux (et donc du libre parcours moyen des phonons), car on sait qu'au point de transition, au refroidissement, on assiste souvent à une fragmentation de monocristaux.

paraffine à une température (195°K) où l'ensemble huile de paraffine—monomère formait macroscopiquement un verre, à condition que la concentration en monomère soit inférieure à environ 30 pour cent. Des expériences ultérieures ont permis de préciser que la structure vitreuse de la matrice était nécessaire car, d'une part, aucune polymérisation n'était observée si l'huile de paraffine était remplacée par un mélange de n-paraffines, formant des cristaux, d'autre part l'huile de paraffine pouvait être remplacée par l'adipate de di-isodécyle. Enfin, le styrène et l'acrylonitrile, qui se polymérisent radiochimiquement à l'état cristallin, se polymérisent plus rapidement dans ces mêmes milieux vitreux⁴³.

La polymérisation du chlorure de vinyle⁴³ et du méthacrylate de méthyle⁴⁴ dans des milieux vitreux peut se produire aussi à 77°K, mais pour des solutions plus diluées encore. Une étude de plusieurs copolymérisations a montré que la polymérisation procédait par un mécanisme radicalaire⁴⁵.

Ces observations nous ont conduits à entreprendre l'étude de mouvements possibles du méthacrylate de méthyle dans des mélanges vitreux avec l'huile de paraffine. L'étude des constantes diélectriques⁴⁶ a montré qu'une dispersion diélectrique, correspondant à une réorientation de molécules, apparaissait dans le même domaine de concentration et de température que la polymérisation.

L'existence de cette rotation a été confirmée par l'étude de la R.M.N.⁴⁷: dans les conditions où on n'observe pas de polymérisation, la bande de résonance est très large (> 8 gauss); dans les conditions où on observe une polymérisation, la raie se rétrécit et une nouvelle raie très étroite (0,075 gauss) fait son apparition, indiquant qu'il existe dans ces conditions non seulement une rotation, mais aussi probablement une diffusion. Ceci est en accord avec les données de la R.P.E.⁴⁸. Le nombre de radicaux observés après irradiation à 77°K de mélanges vitreux de méthacrylate de méthyle et d'huile de paraffine reste constant jusqu'à 150°K et décroît ensuite, la décroissance étant particulièrement rapide vers 180°K, domaine de température où l'on observe aussi la polymérisation. Celle-ci se traduit par un changement de spectre et donc de la nature des radicaux: les radicaux "primaires":



se transforment en radicaux de la chaîne croissante. Comme les radicaux ne peuvent disparaître que par une réaction bimoléculaire, les observations ci-dessus indiquent l'existence d'une diffusion confirmée en outre chimiquement par les expériences de copolymérisations citées plus haut.

Un pas important pour la compréhension de ces observations a été fait récemment par Sella et Spritzer en collaboration avec Chapiro⁴⁹. Ces auteurs ont étudié le mélange de méthacrylate de méthyle (MAM) (p.f. = 223°K) et d'huile de paraffine aux rayons X et à l'aide d'un microscope polarisant; ils ont trouvé qu'à 195°K ces mélanges étaient cristallisés quand

la teneur en monomère était supérieure à 50 pour cent et amorphes pour les teneurs plus faibles. Pour provoquer une cristallisation dans des mélanges pauvres en monomère, il fallait abaisser la température et ceci d'autant plus que la concentration en monomère était plus faible. Ainsi, les mélanges contenant 20 pour cent de MAM ne cristallisaient qu'à 150°K. Pour des mélanges encore plus dilués, aucune cristallisation n'intervenait quelle que soit la température. Si l'on réchauffait les mélanges, les cristaux ne disparaissaient par fusion qu'à 223°K, point de fusion du monomère pur, indiquant que les cristaux observés étaient des cristaux de MAM pur. Les expériences de polymérisation ont prouvé que celle-ci n'était possible que dans les conditions de concentration et de température où la cristallisation ne se produisait pas. Pour des mélanges suffisamment dilués, la polymérisation est encore assez rapide à 77°K. Ces expériences suggèrent le modèle suivant: au cours du refroidissement, même rapide, les solutions, homogènes à température ambiante, subissent une séparation de phases, le monomère formant dans le sein de l'huile de paraffine des gouttelettes de dimensions d'autant plus faibles que la solution est plus diluée, la viscosité élevée du milieu empêchant la coalescence. Vue la faible dimension des gouttelettes, la probabilité de formation de germes est faible et l'on observe une surfusion très importante—phénomène bien connu pour les suspensions de gouttelettes d'eau dans l'atmosphère. A 195°K, la polymérisation s'effectuerait donc en réalité dans des gouttelettes liquides et l'accélération observée serait à attribuer à une réduction de la vitesse de terminaison, comme on l'observe pour les polymérisations en émulsion et en suspension.

Dans les mélanges suffisamment dilués en monomère, la température de cristallisation serait inférieure à 150°K. Comme dans ces cas l'on n'observe plus de cristallisation même à 77°K, on peut penser qu'on atteint à cette température le point de transition vitreuse⁸, empêchant toute germination. Les polymérisations observées à 77°K dans des mélanges contenant moins de 20 pour cent de monomère seraient donc effectivement des polymérisations à l'état vitreux. Les données dont nous disposons actuellement ne permettent pas encore de tracer une image de la polymérisation dans ces conditions.*

CONCLUSIONS

Une discussion détaillée des renseignements disponibles actuellement nous conduit à penser que la polymérisation de l'acrylonitrile procède par un mécanisme radicalaire en phase haute température, et peut être un mécanisme anionique en phase basse température. L'absence apparente d'énergie d'activation en phase basse température peut s'expliquer, soit par une réaction en chaîne énergétique proposée par Séménoff, soit par un échauffement local.

Les polymérisations en phase vitreuse de certains monomères, qui ne polymérisent pas à l'état cristallin, ont effectivement lieu mais uniquement dans des mélanges très pauvres en monomère et à des températures plus basses que nous ne l'avons pensé jusqu'à présent.

* (Note ajoutée aux épreuves). Dworkin et Roussel ont montré que la polymérisation se produit dans ces conditions non au coms de l'irradiation mais au coms du rechauffement.

Bibliographie

- ¹ H. W. Kohlschütter, et L. Sprenger. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **B16**, 282 (1932).
- ² M. Letort. *Compt. Rend.* **202**, 767 (1933).
- ³ W. M. Travers. *Trans. Faraday Soc.* **32**, 246 (1936).
- ⁴ J. V. Schmitz et E. J. Lawton. *Science* **113**, 718 (1951).
- ⁵ R. B. Mesrobian, P. Ander, D. S. Ballantine et G. J. Dienes. *J. Chem. Phys.* **22**, 565 (1954).
- ⁶ A. Chapiro. *Nucleonics* **19**, 38 (1961).
- ⁷ (a) M. Magat. *Polymer* **3**, 449 (1962); *Bull. Inst. Textile France*, N **103**, 1175 (1962).
- ⁷ (b) H. Morawetz. *J. Polymer Sci.* **1**, 65 (1963).
- ⁸ V. A. Karguine et V. A. Kabanov. *Zh. Vses. Khim. Obshtchestva im. D. I. Mendeleeva* **9**, 602 (1964).
- ⁹ Y. Tabata et H. Sobue. *J. Polymer Sci.* **43**, 459 (1960).
- ¹⁰ R. Bensasson et R. Marx. *J. Polymer Sci.* **48**, 53 (1961).
- ¹¹ I. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, N. E. Enikolopyan, S. F. Terekhova et G. M. Trofimova. *Vysokomolekul. Soedin.* **6**, 92 (1964).
- ¹² A. Dworkin. Thèse 3^e cycle, Paris (1963).
- ¹³ F. Fried et L. Reinisch. Communication privée.
- ¹⁴ R. Bensasson. Thèse, Paris (1964).
- ¹⁵ Y. Amagi et A. Chapiro. *J. Chim. Phys.* **59**, 537 (1962).
- ¹⁶ R. Marx. Thèse, Paris (1963).
- ¹⁷ M. Bodard. Communication privée.
- ¹⁸ Y. Tabata. Conférence, Paris (1964).
- ¹⁹ R. Bensasson et A. Dworkin. *Compt. Rend.* **256**, 4903 (1963).
- ²⁰ Y. Tabata.
- ²¹ A. Chapiro. *Compt. Rend.*, **255** 299 (1962).
- ²² A. Chapiro. Communication privée.
- ²³ M. Kasha. *Discussions Faraday Soc.* No. 9, 14 (1950).
- ²⁴ (a) D. Beck et O. Osberghaus. *Z. Physik* **160**, 40 (1960).
- ²⁴ (b) D. Beck et A. Niehaus. *J. Chem. Phys.* **37**, 2705 (1962).
- ²⁵ J. Appell et J. Durup. Communication privée.
- ²⁶ L. Bouby et F. Fayard. Communication privée.
- ²⁷ A. Henglein. *Z. Naturforsch.* **17a**, 44 (1962).
- ²⁸ A. Chapiro et Konishi-Inoue. Communication privée
- ²⁹ F. Kieffer et J. Bullot. Communication privée.
- ³⁰ A. Ottolenghi et A. Zilkha. *J. Polymer Sci.* **1**, 687 (1963).
- ³¹ V. A. Karguine, V. A. Kabanov, V. P. Zoubov et I. M. Papissov. *Vysokomolekul. Soedin.* **3**, 427 (1961).
- ³² V. K. Bychovskii et K. S. Minsker. *Vysokomolekul. Soedin.* **2**, 529 (1960).
- ³³ M. Diner. Rapports par Bensasson¹⁴.
- ³⁴ Deluzarche. A paraître.
- ³⁵ A. Guyot. A paraître.
- ³⁶ Y. Tabata, S. Shu, S. Hayakawa et K. Oshima. *Congrès de l'Amer. Chem. Soc.* (1964).
- ³⁷ E. I. Adirovitch. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **136**, 117 (1961).
- ³⁸ N. N. Semenov. *Pure and Appl. Chem.* **5**.
- ³⁹ J. A. Christiansen et H. A. Kramers. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **104**, 451 (1923).
- ⁴⁰ Y. Tabata, H. Sobue et Koshima. 2^e Congrès Intern. de "Radiation Research", Harrogate (1962).
- ⁴¹ A. Eucken et Schröder. *Ann. Physik.* **36**, 609 (1939).
- ⁴² A. Chapiro et M. Pertassis. *J. Chim. Phys.* **61**, 991 (1964).
- ⁴³ A. Chapiro et D. Roussel. Communication privée.
- ⁴⁴ A. Chapiro et Nakashio. Communication privée.
- ⁴⁵ A. Chapiro, A. M. Jendrychowska-Bonamour et D. Roussel. *Compt. Rend.* **258**, 914 (1964).
- ⁴⁶ L. Reinisch. *J. Chim. Phys.* **60**, 1374 (1963).
- ⁴⁷ R. Marx et D. Tchiboukdjian. *J. Chim. Phys.*, **62**, 1102 (1965).
- ⁴⁸ R. Marx. *J. Chim. Phys.*, **69**, 767 (1965).
- ⁴⁹ C. Sprizer, C. Sella et A. Chapiro. Communication privée.
- ⁵⁰ M. Bodard. Thèse, Paris (1966).
- ⁵¹ A. Dworkin et D. Roussel. Communication privée.