

LV 8962

UNIVERSITE DE LOUVAIN

FACULTE DES SCIENCES

SYNTHÈSE
du
COPOLYMÈRE
STYRÈNE - ACIDE - β - AMINO - ACRYLIQUE

Mémoire de Doctorat
1958

E. GOETHALS

UNIVERSITE DE LOUVAIN

FACULTE DES SCIENCES



SYNTHÈSE
du
COPOLYMÈRE
STYRÈNE - ACIDE - B - AMINO - ACRYLIQUE

Mémoire de Doctorat
1958

E. GOETHALS

Que Monsieur le Professeur SMETS
trouve ici l'expression de ma profonde
gratitude pour les conseils qu'il n'a
cessés de me prodiguer ainsi que pour
la formation qu'il m'a permis d'acqué-
rir.

Je remercie également l'Institut
pour l'encouragement de la Recherche
Scientifique dans l'Industrie et l'A-
griculture (I.R.S.I.A.), pour l'aide fi-
nancière qui me fut accordée.

EXAMINATEURS,

Messieurs les Professeurs

P. PUTZEYS, Président

A. BRUYLANTS

J.C. JUNGERS

A. VAN TIGGELEN

J. VERHULST

G. SMETS

Thèse annexe : le pontage des polymères sous l'in-
fluence des radiations.

P l a n d e t r a v a i l

I. INTRODUCTION.

II. SYNTHESE DU COPOLYMERE

STYRENE - MALEINIMIDE -

III. REACTION DE HOFMANN

PRELIMINAIRES.

1. solution aqueuse

2. solution hydroalcoolique.

IV. SOLVOLYSE DES CARBAMATES.

V. CONCLUSION.

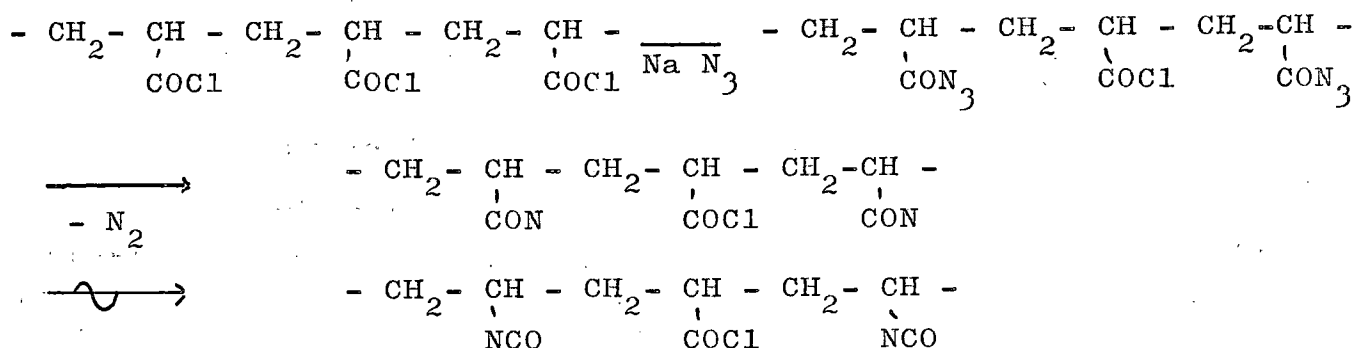
VI. PARTIE EXPERIMENTALE.

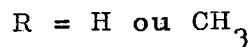
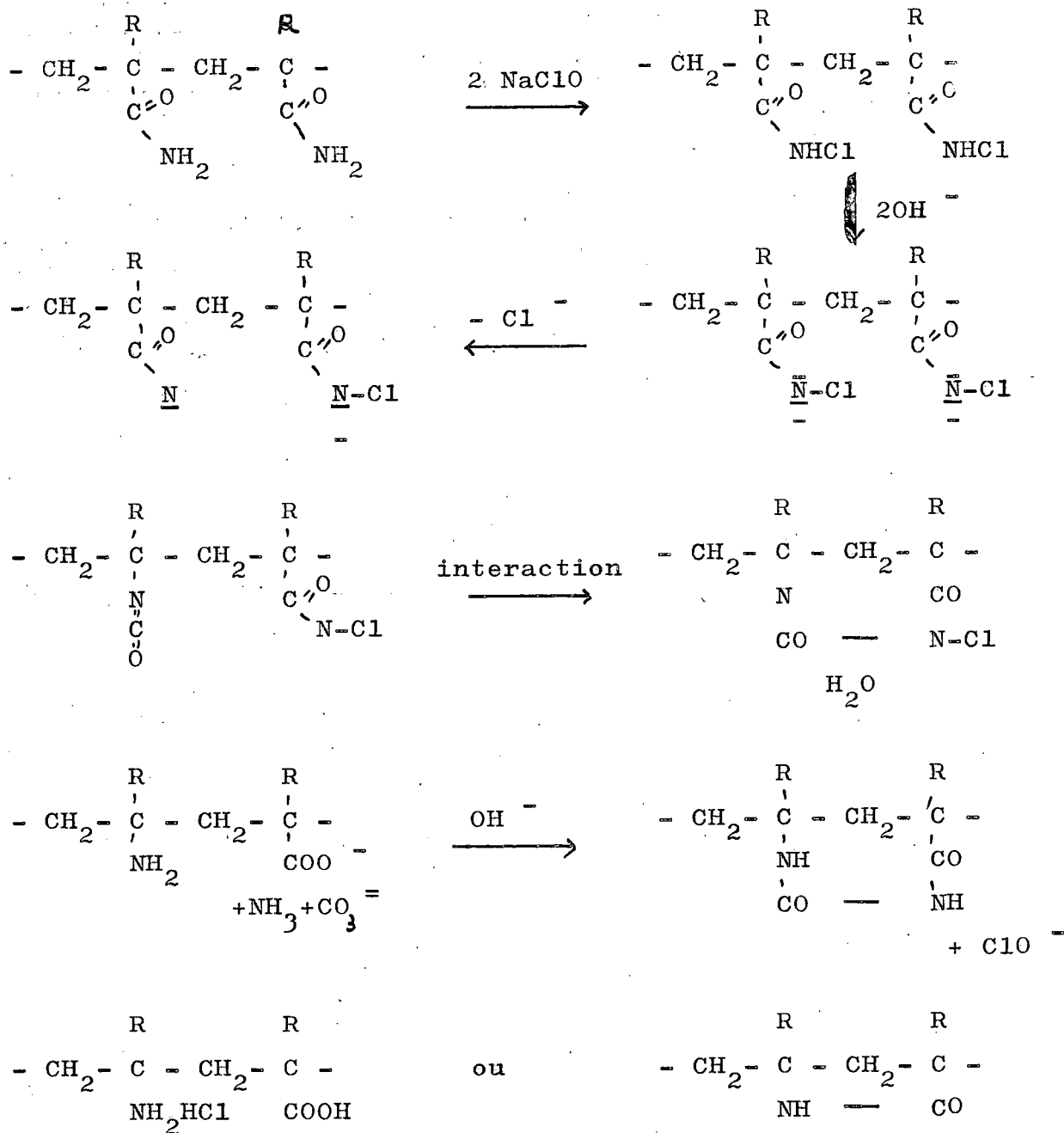
I. INTRODUCTION

Lorsqu'on désire obtenir un polyampholyte, dans lequel les fonctions acides et basiques alternent de façon régulière le long de la chaîne, la voie de synthèse la plus intéressante consiste à partir d'un polymère de structure interne connue, plutôt que d'un copolymère statistique habituel.

En effet, la copolymérisation, d'un monomère porteur d'une fonction acide avec un monomère basique, n'est utilisable que dans le cas où le paramètre réactionnel d'un des monomères est voisin de zéro ($r = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 0$). Dans ce cas seulement, l'alternance des monomères peut-être assurée. Dans les autres cas, la répartition des fonctions acides et basiques le long de la chaîne polymérique se fera de façon statistique, la composition totale étant régie par les paramètres réactionnels des deux monomères en présence.

L'ouverture de cycles intramoléculaires formés suite à un réarrangement nucléophile des fonctions voisines a été exploitée par VRANCKEN et SMETS (1), dans le but d'obtenir des polyaminoacides, les auteurs ont pu identifier la présence de cycles lactaniques, dont la formation s'explique de la façon qui suit :





Dans ces deux synthèses, le facteur qui conditionne la cyclisation est la proximité immédiate des fonctions réactionnelles le long de la chaîne. L'obtention, par ces méthodes, d'aci-

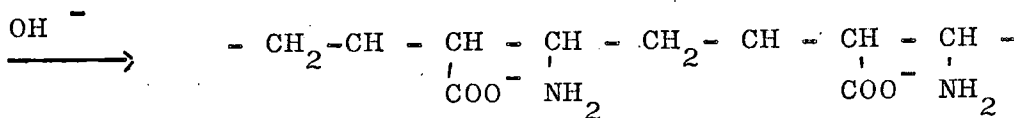
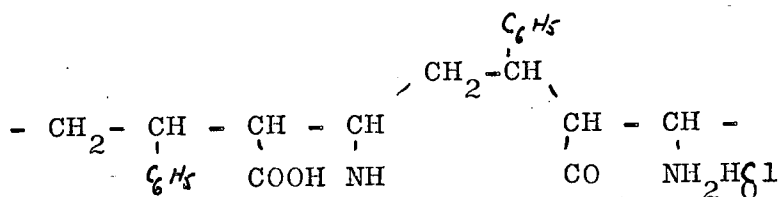
des β -aminés est cependant limitée pour des motifs d'ordre statistique. En effet, il est actuellement bien connu que lorsque la structure du polymère est alterne, le taux de cyclisation ne peut dépasser 87 % (3). Cette restriction s'explique par un isolement inévitable de certaines fonctions entre deux cycles.

+
+ +

Au cours de ce travail nous avons également poursuivi la synthèse d'un polyacide β -aminé, par application de la dégradation de Hofmann, toutefois au cas particulier du copolymère styrène-maléinimide.

L'utilisation de ce copolymère comme matériau de départ présente un double avantage : elle évite toute limitation du degré d'avancement de la réaction, et de plus assure en fin de réaction le voisinage immédiat de chaque amine avec une fonction acide.

En effet, lorsque la réaction est effectuée en solution aqueuse, l'ouverture de l'imide par l'hypochlorite en un ion carboxylate et un ion halogéno-imide conduit, si la réaction suit son cours normal, à la formation du sel de l'acide β -aminé; par contre l'interaction entre ces deux fonctions permet une réaction de cyclisation, avec formation de lactame (qui inclut une unité styrénique), dont l'hydrolyse alcaline régénère un acide β -aminé :



Lorsque la réaction est effectuée en milieu hydroalcoolique, la réaction reste monofonctionnelle par suite de la basicité du milieu de réaction; on obtient, à partir d'une fonction imide, une fonction acide et une fonction uréthane voisine. Dans ce cas, l'obtention d'acide - β - aminé est subordonnée à l'hydrolyse ultérieure des carbamates formés.

II. SYNTHÈSE DU COPOLYMÈRE STYRÈNE - MALEINIMIDE

La copolymérisation de la maléïnimide avec le styrène n'ayant pas encore été, à notre connaissance, étudiée, nous avons préparé le copolymère styrène - anhydride maléïque, dont la structure alternée est bien connue (4).

On sait en effet que la relation entre la composition d'un copolymère $\frac{m_1}{m_2}$ et le mélange de départ des monomères $\frac{M_1}{M_2}$ est donnée par l'équation différentielle de la copolymérisation (5) :

$$\frac{(m_1)}{(m_2)} = \frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{(M_1)}{(M_2)} \frac{r_1(M_1) + (M_2)}{r_2(M_2) + (M_1)} \quad (4)$$

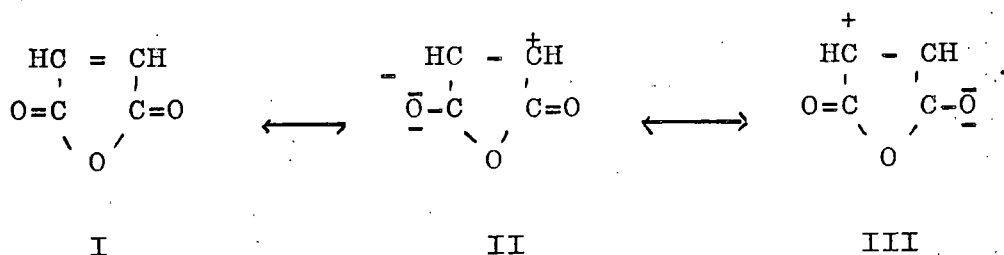
dans laquelle :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{K_{12}}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Ces constantes sont une mesure de la réactivité réciproque des deux monomères et indiquent la tendance d'une chaîne en croissance terminée par le radical monomérique 1 à additionner soit un nouveau monomère M_1 , soit un monomère M_2 .

Lorsqu'on additionne à l'anhydride maléïque I, dont la double liaison est positivée grâce aux contributions de structures telles que II en III :



un monomère électronégatif tel que le styrène la formation d'un radical maléique très stable a pour effet de diminuer fortement la valeur de k_{22} , et partant de r_2 .

Dans ce cas limite où $k_{22} \ll k_{21}$, l'équation 1 prend la forme réduite :

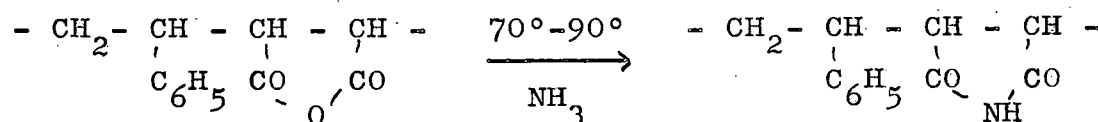
$$\begin{aligned}
 \frac{m_1}{m_2} &= 1 + r_1 \frac{(M_1)}{(M_2)} \\
 \left(\frac{(m_1)}{(m_2)} \right) &= 1 + r_1 \frac{(M_1)}{(M_2)}
 \end{aligned}$$

c'est-à-dire que le rapport molaire des monomères dans le copolymère est une fonction linéaire de la composition molaire du mélange initial.

Dans le cas du couple styrène - anhydride maléique r_1 (styrène) = 0.01 (6); il en résulte que le rapport molaire des unités monomériques dans le copolymère sera unitaire, quelle que soit la composition du mélange des monomères.



En traitant ce copolymère par l'ammoniac sous pression, nous avons obtenu le copolymère styrène - maléïnimide.



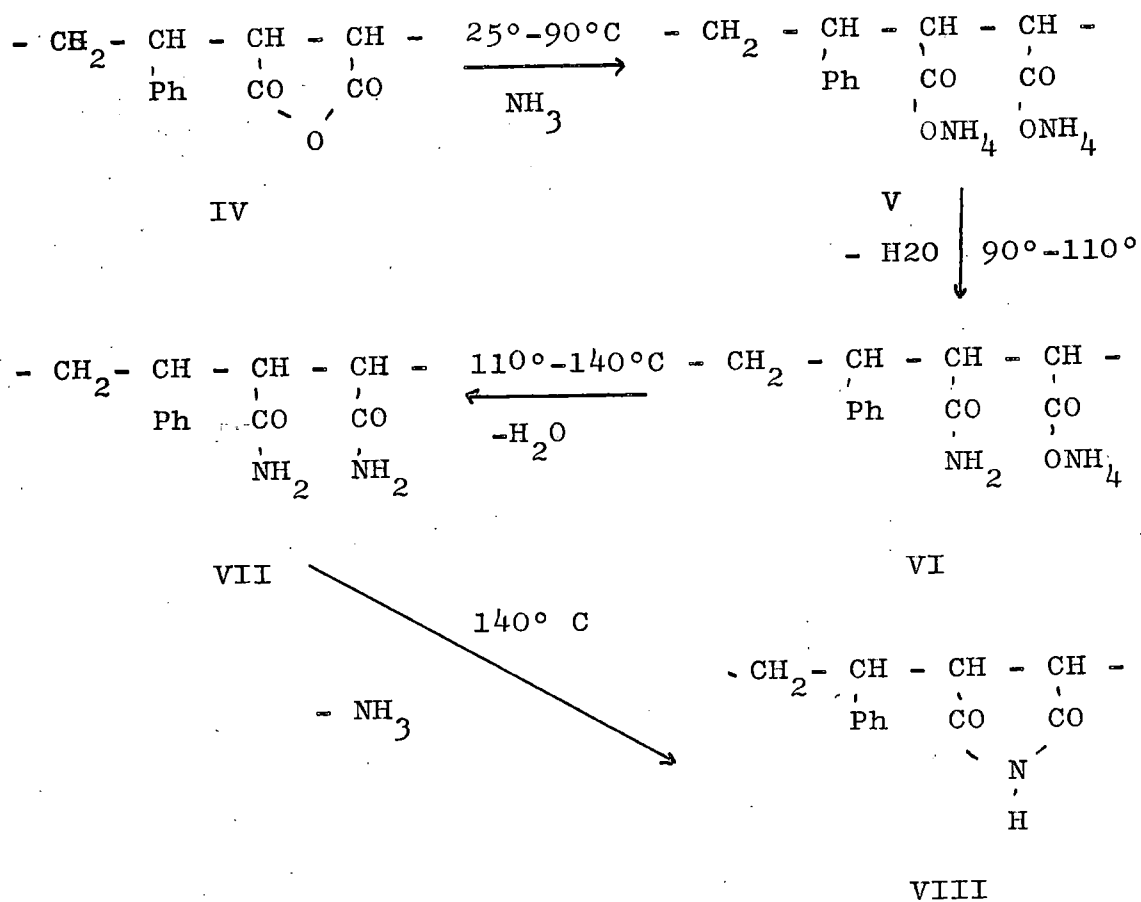
Les conditions opératoires sont consignées dans la partie expérimentale.

Une titration directe de la fonction imide nous a été impossible, à cause de l'insolubilité de ce copolymère dans les solvants utilisés généralement à cet effet (pyridine, diméthylformamide (7), acétone (8)). Nous avons cependant admis cette structure sur la base de son taux d'azote concordant (N_2 % théorique : 6,96 %; N_2 % expérimental : 6,85-7,05 %), de son insolubilité dans l'eau, et d'un examen I.R. qualitatif (nujol) :

bande	C=O	: 1790 - 1720 cm^{-1}
	NH	1710 - 1670 cm^{-1}
	NH	3200 cm^{-1}

(9).

Notons ici que HEILIGMAN (10) a pu suivre les variations de structures d'un film de polystyrène-anhydride maléique, chauffé de 40° C à 150° C, en présence d'un excès d'ammoniaque. L'image qu'il donne de cette variation est la suivante :



Seules les formes VII et VIII sont insolubles dans l'eau. Le taux d'azote de la forme VII (N_2 % -12,86 %) est incompatible avec la valeur que nous avons trouvée (N_2 % exp. 6,85-7,05 %).

III. REACTION DE HOFMANN

Préliminaires.

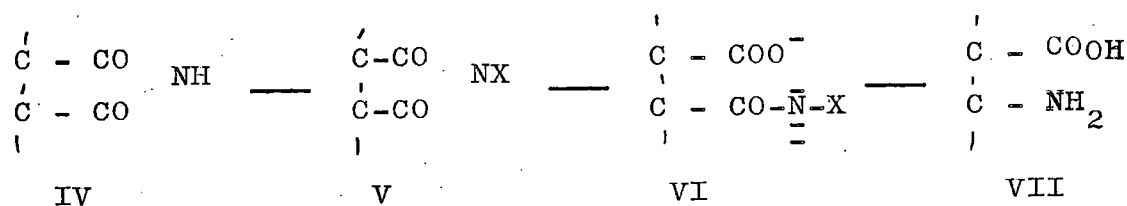
On sait que la réaction de Hofmann fournit au départ d'une amide une amine d'un degré de carburation inférieur à celui de l'amide de départ.

Effectuée en solution aqueuse, la réaction peut s'écrire comme suit (11) :



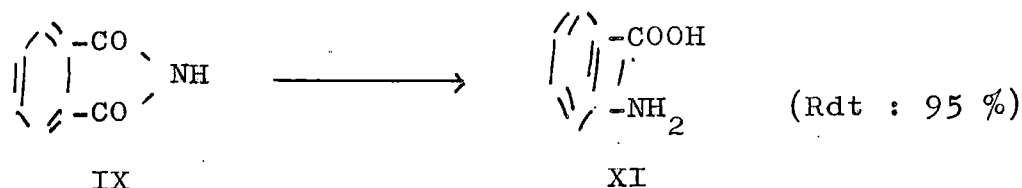
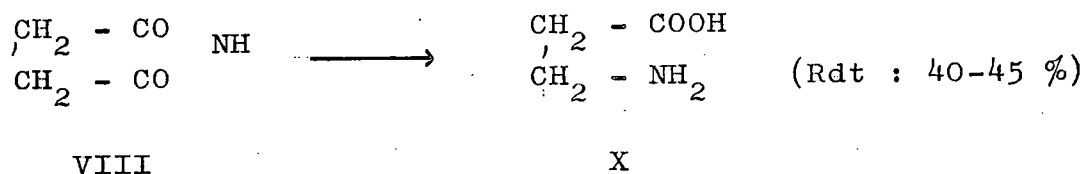
L'étape déterminante de vitesse consiste en l'arrachement de l'ion halogène (12).

La réaction se déroule de façon légèrement différente, lorsqu'elle est appliquée à une imide (IV) : l'alcalinité du milieu scinde une des liaisons $\text{C}=\text{O}$ de la N-halo-imide (V), avec formation d'un ion carboxylate N et de l'ion N-halogéno-amide (VI);

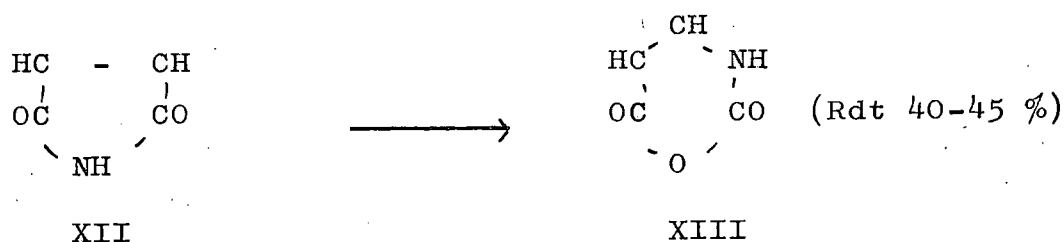


si aucune réaction secondaire n'intervient, on obtient finalement l'acide - β - aminé (VII).

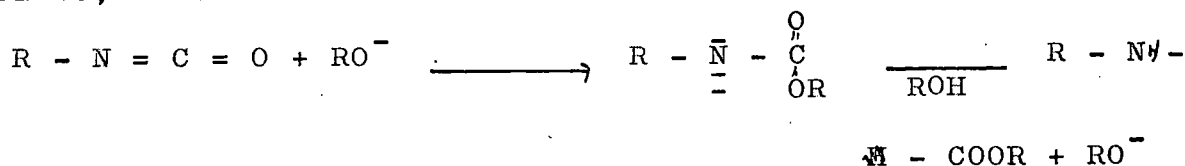
C'est ainsi qu'à partir de la succinimide (VIII) (13), et de la phthalimide (IX), on obtient respectivement la α -alanine (X) et l'acide anthranilique (XI) (14).



Au cours de la dégradation de la maléïnimide cependant (XII) (15), on a isolé un cycle oxazinique, la 2,6 dicétométoxazine (XIII) :



En milieu hydroalcoolique, l'isocyanate réagit avec l'ion alcoolate, et on obtient un carbamate :



Cette différence de comportement trouve son explication dans le caractère basique plus prononcé de l'alcoolate vis à vis de l'isocyanate que celui de l'ion halogéno-imide.

1. Réaction de Hofmann en solution aqueuse.

Les conditions opératoires de ces réactions, ainsi que les bilans pondéraux sont consignés dans les tableaux I et II. Dans le tableau III, les bilans exprimés en millimoles, sont rapportés à une valeur unitaire de styrène. Le tableau IV rassemble les résultats analytiques.

Remarques.

1° Tous les polymères sont précipités en milieu acide (HCl N/10).

Tableau I :

Poly- mère	gr P.S.I	gr NaClO	$R \frac{(PSI)}{(NaClO)}$	ml H_2O	T° C	Durée
C	2	2,5	0.3	200	20°	6 h
D"	2	1,25	0.59	200	20°	6 h
D'''	2	1	0.74	200	4°	65 h
E	2	0,75	1	200	20°	6 h
F	1,5	0,45	1.24	150	6°	8 jours
H	1,6	0,60	1	160	6°	72 h

- Réaction de Hofmann en solution aqueuse -
- conditions opératoires -

2° Dans le tableau II, le pourcentage d'unité styrénique dans les différents copolymères est évalué sur la base de l'équimolarité des motifs monomériques dans le copolymère initial : suivant que le groupement formé est monofonctionnel (acide et amine) ou bifonctionnel (lactame et imide) on trouve respectivement une demi- ou une môle entière de styrène.

3° Dans le tableau IV :

a- l'azote total est déterminé par la méthode de Kjeldahl.

b- l'azote volatil est l'azote libéré par hydrolyse alcaline du polymère (100° C pendant 4 heures).

c- le chlore total a été déterminé par la méthode de Wurzschnitt (16) ; un dosage effectué suivant la méthode de Mohr (valeurs placées entre parenthèse) sur les polymères C, D", D''' retrouve exactement les valeurs déterminées par la méthode de Wurzschnitt : ceci indique que tout le chlore se trouve sous forme ionique, et qu'il n'y a donc pas de chloration de la chaîne.

(voir tableau II à la page suivante.)

d- le palier conductométrique est exprimé en cm^3 de soude caustique N/10, pour 100 mg de copolymère, les chiffres placés entre parenthèse concernent la détermination des fonctions acides par le méthylate de soude N/10, en milieu non aqueux (benzène-méthanol) (17).

Dans la partie expérimentale, nous avons reporté un exemple de calcul de bilan analytique, relatif au polymère D".

Tableau II

Poly- mère	Acide	Amine Hcl	Lactame	Imide	Styrène	Bilans
C	41,76%	4,59%	3,04%	3,49%	49,40%	102,28 %
D"	32,48%	4 %	7,66%	6,57%	50,80%	101,51 %
D'''	30,57%	4,98%	7,52%	5,72%	48,43%	97,62 %
E	28,83%	4,06%	9,04%	6,01%	49,13%	97,07 %
F	33 %	6,03%	7,45%	5,53%	51,53%	103,54 %
H	28,88%	7,40%	8,49%	6,69%	51,75%	103,21 %
Formu- les	-CH- COOH	-CH - NH ₂ HCl	-CH CH CO-NH	-CH-CH- CO-CO NH	-CH ₂ -CH C ₆ H ₅	

- Réaction de Hofmann en solution aqueuse -

- Composition centésimale -

Tableau III

Polymère	Acide	Amine HCl	Lactame	Imide
C	0,758	0,074	0,092	0,076
D"	0,574	0,064	0,225	0,140
D'''	0,562	0,077	0,232	0,125
E	0,528	0,066	0,278	0,131
F	0,578	0,093	0,218	0,115
H	0,500	0,114	0,247	0,139
Formules	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{NH}_2\text{HCl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{NH}-\text{CO} \end{array}$	$\begin{array}{cc} -\text{CH}- & -\text{CH}- \\ & \\ \text{CO} & \text{CO} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & \text{NH} \end{array}$

- Réaction de Hofmann en solution aqueuse -

- composition molaire -

Discussion des résultats.

Conformément aux bilans centésimaux, nous avons admis la formation de cycles lactamiques à sept atomes.

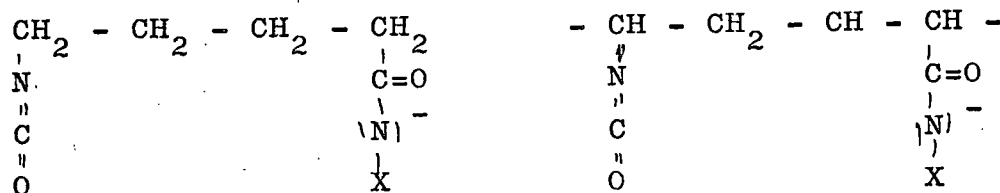
Alors que dans le cas des polyvinylamides (2), ces cyclisations s'expliquent aisément par la formation intermédiaire de cycles alcoyle-acyl-uréiques, une interaction entre un ion halogéno-imide et un isocyanate voisin semble improbable dans le cas de la maléïnimide, à cause de la distance séparant ces fonctions.

Tableau IV

Polymère	N ₂ total	N ₂ volatil	Cl ₂	Cm ³ NaOH (MeONa)N/10
C	2,1 %	0,5 %	2,49 % (2,52 %)	7,9
D"	3,36 %	0,95 %	2,17 % (2,24 %)	6,21
D'''	3,42 %	0,83 %	2,70 % (2,91 %)	6,03
E	3,57 %	0,87 %	2,20 %	5,59
F	3,60 %	0,80 %	3,27 %	6,64 (5,69)
H	4,27 %	0,97 %	4,01 %	(4,98)

- Réaction de Hofmann en solution aqueuse -
- Résultats analytiques -.

Notons ici que le même nombre d'atomes séparent l'ion halo-géno-imide et l'isocyanate, lors des dégradations de la diamide de l'acide adipique (XIV) et du polystyrène-maléinimide.



XIV

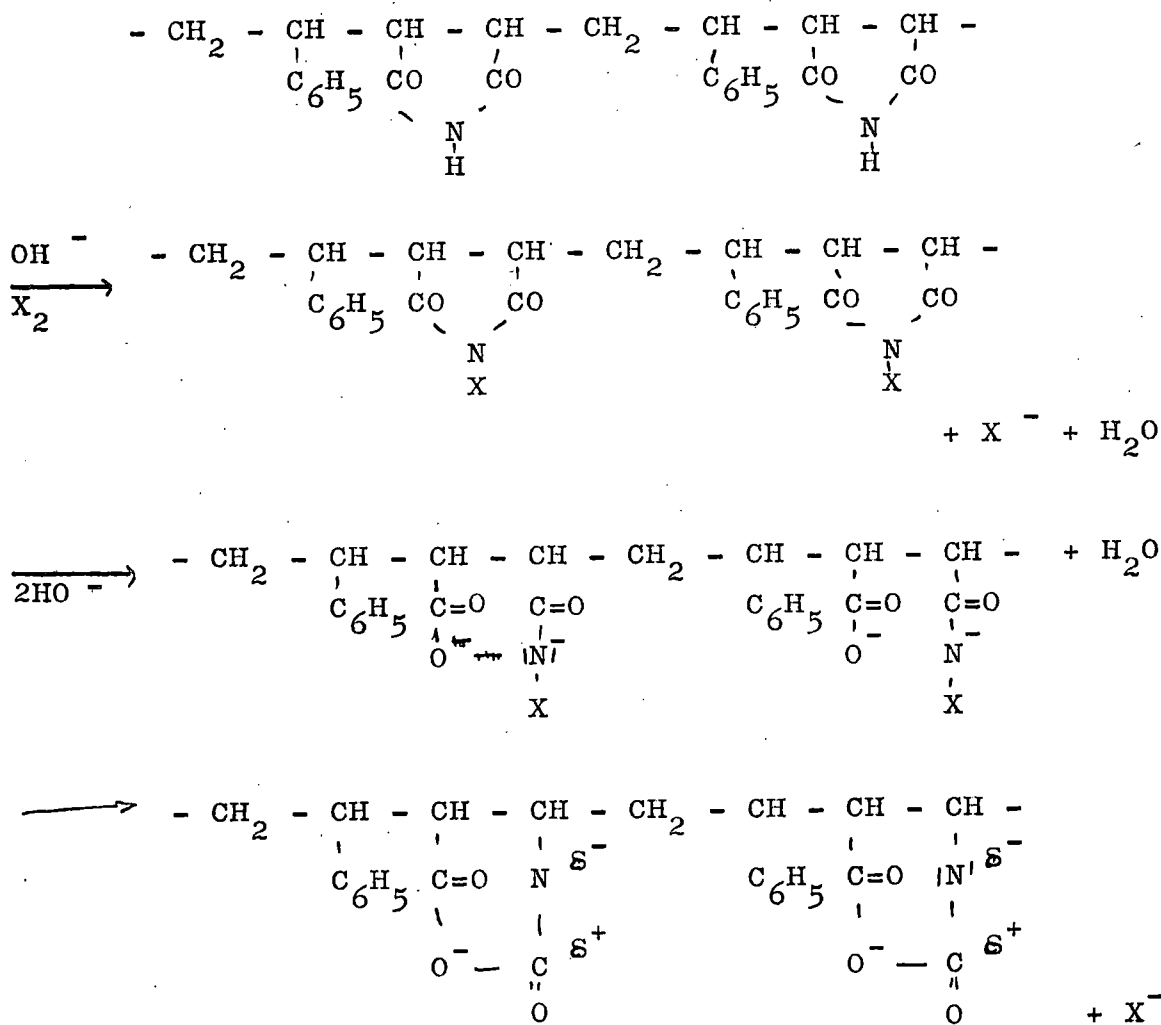
Dans le premier cas, on obtient, selon le cours normal de la réaction, la diamine correspondante (XV) (18) :

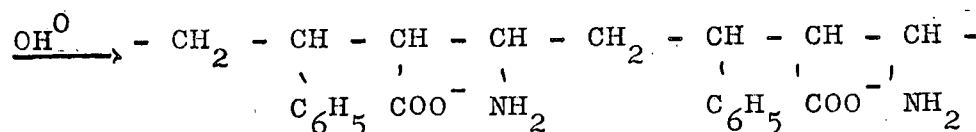
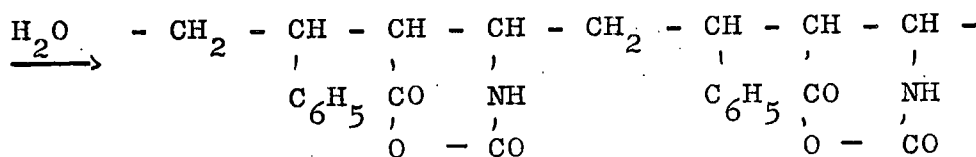
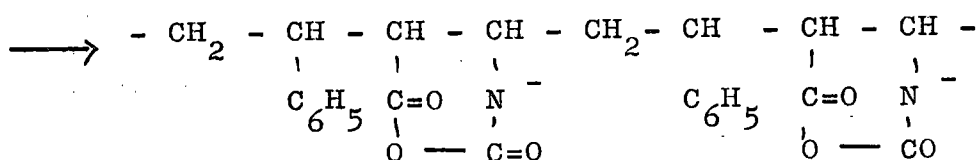


XV

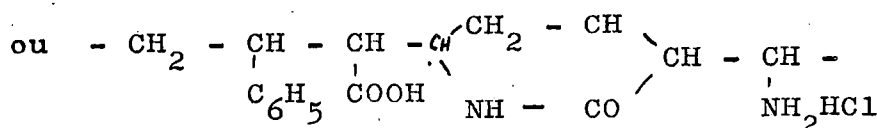
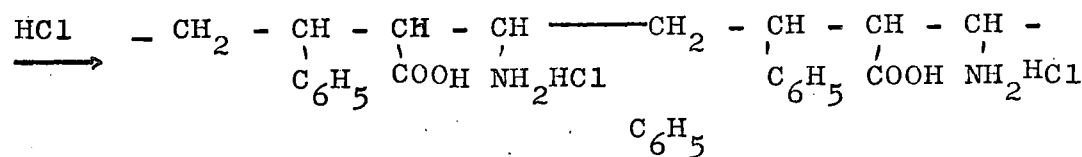
Dans l'hypothèse qui semble prévaloir dans le cas du copolymère styrène-maléinimide, l'isocyanate réagit avec l'ion carboxylate voisin. Le cycle oxazinique ainsi formé s'hydrolyse en milieu alcalin, et on obtient d'une part un ion carboxylate, d'autre part une amine libre :

Le schéma général de la réaction peut s'écrire :





Par acidification, on obtient, soit le β -amino-acide, soit la S-lactame.



En vue de mettre en évidence ces cycles lactamiques, nous avons soumis certains polymères à une hydrolyse alcaline (NaOH N/10), pendant 24 heures, à 140° C. C'est dans ces conditions que VRANCKEN et SMETS (1) ont obtenu une ouverture complète des cycles de pyrrolidones.

Dans le tableau V, nous avons rassemblé les valeurs théoriques et expérimentales de l'augmentation du palier conductométrique, en tenant compte de l'hydrolyse simultanée des imides. Dans la partie expérimentale nous avons rapporté les calculs relatifs au polymère D".

Tableau V.

Polymère	m M théorique	m M expérim.
D"	0,365	0,370
E	0,409	0,420
H	0,386	0,405

- Augmentation théorique et expérimentale du palier conductométrique, après hydrolyse.

D'une façon générale, on constate cependant que quelles que soient les conditions opératoires, le rendement de la réaction reste très bas. Ceci est surtout dû à la fragilité des imides vis à vis du milieu réactionnel. L'utilisation de conditions opératoires plus douces, telles qu'un abaissement de la température, ou une diminution, de la concentration en hypochlorite, permettent d'atténuer le taux d'hydrolyse au profit de la cyclisation (C et D").

2. Réaction de Hofmann en solution hydroalcoolique.

L'interaction de l'ion carboxylate avec l'isocyanate peut être éliminée en effectuant la réaction en milieu alcoolique (11), soit également en milieu hydroalcoolique 50/50 (19).

Les réactions suivantes ont lieu :

Les conditions opératoires ainsi que les bilans analytiques centésimaux sont consignés dans les tableaux VI et VII, les résultats analytiques dans le tableau IX. Dans le tableau VIII, les bilans molaires sont rapportés à un poids unitaire de styrène.

Tableau VI.

Poly- mère	gr.P.S.I. (*)	gr NaClO	$R = \frac{(\text{PSI})}{(\text{NaClO})}$	$\text{cm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{Cm}^3_{\text{A.T.B.}}$ (*)	T°C	Durée
VII	1	0,374	1	50	50	25°	4 h
VIII	1	0,374	1	50	50	6°	72 h
IX	1	0,374	1	50	50	16°	16 h
X	1,5	0,546	1	75	75	35°	24 h
XI	1,5	0,546	1	75	75	11°	16 h

- Réaction de Hofmann en solution hydroalcoolique - Conditions opératoires -.

(*) P.S.I. = Polystyrène-maléinimide.
A.T.B. = Alcool tertiaire butylique.

Tableau VII.

Poly- mère	Acide	Amine HCl	Uréthane	Imide	Styrène	Bilan
VII	30,51%	9,30%	7,74 %	5,72%	43,99%	97,26%
VIII	29,00%	2,62%	21,93%	5,63%	42,95%	102,13%
IX	31,20%	0,98%	21,80%	5,04%	42,96%	101,98%
X	34,28%	2,49%	14,58%	2,62%	41,40%	95,37%
XI	32,65%	6,29%	13,42%	2,43%	42,28%	97,07%
For- mules	-CH- COOH	-CH- NH ₂ HCl	-CH- NH COO(Me) ₃	-CH- CO NH	-CH- CO NH	-CH ₂ -CH- C ₆ H ₅

- Réaction de Hofmann en solution hydroalcoolique -
- Composition analytique centésimale -.

Remarques.

Dans le tableau IX

- a- tous les polymères sont isolés en milieu acide (HC₁ N/10);
- b- l'azote volatil est l'azote libéré par hydrolyse alcaline du polymère.
- c- le dosage des fonctions acides a été effectué en milieu non aqueux (benzène-méthanol) par le méthylate de soude N/10 (17). L'utilisation du bleu de thymol comme indicateur exclut la possibilité d'une titration simultanée des fonctions imides.

Tableau VIII.

Polymère	Acide	Amine HCl	Uréthane	Imide
VII	0,622	0,165	0,139	0,139
VIII	0,605	0,048	0,206	0,140
IX	0,651	0,019	0,206	0,126
X	0,744	0,048	0,148	0,068
XI	0,693	0,118	0,128	0,061

Formule	- CH -	- CH -	- CH -	- CH - CH
	COOH	NH ₂ HCl	NH	CO CO
			COOC(Me) ₃	NH

- Réaction de Hofmann en solution hydroalcoolique -
 - Composition molaire -.

Discussion des résultats.

1° Ainsi qu'il ressort des bilans, dont la validité est confirmée par la détermination des structures des copolymères après hydrolyse des uréthanes (Chap.IV), l'interaction fonctionnelle est éliminée en milieu hydroalcoolique, ce qui se manifeste par une absence de cyclisation.

Tableau IX.

Polymère	N ₂ total	N ₂ volatil	Cl ₂	MeONa, N/10 cm ³
VII	3,65 %	0,83 %	5,04 %	5,26
VIII	3,75 %	0,81 %	1,42 %	5,00
IX	3,30 %	0,73 %	0,53 %	5,38
X	2,49 %	0,38 %	1,35 %	5,91
XI	3,15 %	0,35 %	3,41 %	5,63

- Réaction de Hofmann en solution hydroalcoolique - Résultats analytiques - .

2° La somme des taux d'amine et d'uréthane reste sensiblement constante dans la série des essais, la valeur inférieure étant obtenue pour l'essai effectué à 35° C (X). La réaction d'équilibre :



peut fournir une explication suffisante à ces variations relativement faibles.

3° Enfin, on constate d'une façon générale, que l'hydrolyse est moins importante dans ces essais que dans les expériences effectuées en solution aqueuse.

IV. SOLVOLYSE DES CARBAMATES

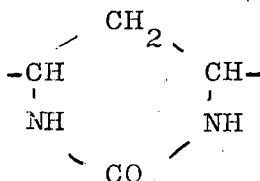
La transformation des fonctions carbaniques en amines peut s'effectuer de différentes manières, suivant la nature de l'uréthane et le milieu de réaction.

Alors que les uréthanes benzyliques ordinaires subissent une hydrogénolyse facile, avec élimination du groupe benzylique et d'anhydride carbonique (20)



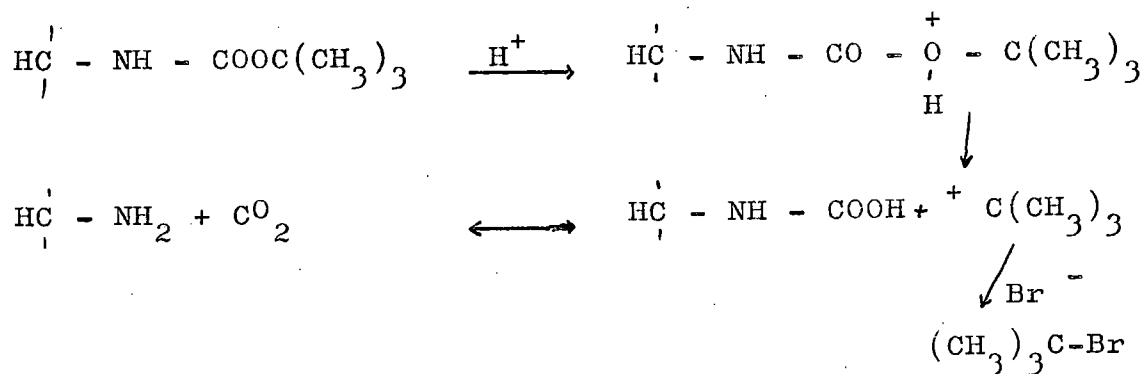
le poly-N-vinylcarbamate de benzyle est stable dans les mêmes conditions (21).

L'hydrolyse en milieu alcalin du poly-N-vinylcarbamate d'éthyle a permis à HART d'obtenir des polymères à groupes aminés (22); mais les chauffages prolongés ainsi des températures élevées provoquent une désamination partielle de la chaîne, de même qu'une réaction de cyclisation intramoléculaire (23) :



Une dernière méthode, qui a permis l'obtention de polyvinylamine pure (21) consiste en la solvololyse des carbamates en milieu acétique glacial, par l'acide chlorhydrique ou bromhydrique. L'utilisation de conditions opératoires très douces, dans le cas des poly-N-vinylcarbamates de benzyle et de butyle tertiaire rend la réaction spécialement intéressante, car l'absence de réaction secondaire est ainsi assurée.

Cette réaction peut s'écrire de la façon suivante :



C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée pour l'obtention d'amines à partir des tertiaires butyluréthanes.

Les conditions opératoires dans lesquelles ces essais ont été effectués sont consignées dans le tableau X.

Tableau X.

Polymère	(Uréthane) M/L	(HCl) M/L	T° C	Durée
SIX ₂	10 ⁻²	1	55°	1 h
SIX' ₂	10 ⁻²	1	55°	16 h
SIX ₃	10 ⁻²	1	25°	16 h
SIX' ₃	10 ⁻²	1	75°	16 h
SIX ₆	10 ⁻¹	1	25°	16 h

- Solvolysé des groupes carbamiques -
- Conditions opératoires - .

les bilans centésimaux sont rapportés dans le tableau XI, les résultats analytiques dans le tableau XII.

Remarques.

1° Dans le tableau X :

a- tous les essais de solvolysse ont été effectué sur des polymères préparés dans les mêmes conditions que le polymère IX (tableau VI).

b- les concentrations renseignées dans la seconde colonne du tableau sont les concentrations M/L en fonction uréthane.

c- le solvant utilisé est l'acide acétique.

d- l'acide chlorhydrique utilisé est l'acide chlorhydrique aqueux 12,5 N.

Tableau XI.

Poly- mère	Acide	Amine HCl	Uréthane	Imide	Styrène	Bilan
SIX ₂	40,56%	3,08%	5,42%	1,94%	42,63%	93,63%
SIX' ₂	40,42%	2,69%	6,06%	1,94%	42,48%	93,59%
SIX ₃	34,68%	2,62%	28,83%	3,10%	44,10%	103,33%
SIX' ₃	36,76%	1,38%	16,06%	4,07%	45,40%	105,67%
SIX ₆	39,61%	11,20%	1,29%	1,36%	46,39%	99,85%
Formu- le	-CH- COOH	-CH- NH ₂ HCl	-CH- NH COOC(Me) ₃	-CH-CH- CO CO NH	-CH ₂ -CH- C ₆ H ₅	

- Solvolysse des groupes carbamique -

- Bilans centésimaux - .

2° Dans le tableau XII,

a- l'azote total est déterminé par la méthode de Kjeldahl, tandis que l'azote volatil est l'azote libéré par l'hydrolyse du polymère en milieu alcalin (100° C pendant 4 h).

b- Les fonctions acides ont été dosées par le méthylate de soude N/10, dans le diméthylformamide (17).

c- Le chlore est déterminé par la méthode de Wurzschnitt (16).

Tableau XII.

Polymère	N ₂ total	N ₂ volatil	Cl ₂	MeONa N/O cm ³
SIX ₂	1,53 %	0,28 %	1,67 %	6,91
SIX' ₂	1,51 %	0,28 %	1,46 %	6,89
SIX ₃	3,05 %	0,45 %	1,42 %	5,98
SIX' ₃	2,84 %	0,59 %	0,75 %	6,28
SIX ₆	2,73 %	0,2 %	6,07 %	6,83

- Solvolyse des groupes carbamiques -

- Bilans analytiques - .

Discussion des résultats.

Afin de comparer les degrés de transformation des unités carbamiques en amines, lors de différents essais (tableau X), nous avons rapporté à une millimôle de styrène, les compositions molaires de différents polymères IX et de leurs produits d'hydrolyse (tableaux XIII et XIV). La somme des taux d'amine et d'uréthane étant une constante, on peut tirer les conclusions suivantes :

a.- Lors de l'essai SIX₆, nous avons obtenu une transformation quasi totale des uréthanes en amines. Le seul facteur qui différencie cette expérience de SIX₃ est la concentration en fonction uréthane (tableau X).

b.- Une élévation de température, au lieu de favoriser le degré d'avancement de la réaction, provoque une désamination partielle de la chaîne : on constate en effet en comparant les essais SIX₃ et SIX'₃, qu'on obtient approximativement deux fois plus d'amines dans l'essai effectué à basse température.

Nous avons tenu compte dans les calculs relatifs aux bilans centésimaux de la variation de poids des fonctions acides due à la désamination.

c.- La durée de réaction n'a pas d'influence sur le taux de désamination (SIX₂ et SIX'₂).

Tableau XIII.

	Avant solvolyse	Après solvolyse		
	IX ₂	SIX ₂ 1H	T°55°C	SIX' ₂ 16H
HC - COOH	0,702	0,844		0,846
HC - NH ₂ HCl	0,023	0,059		0,051
HC - NHCOOC(CH ₃) ₃	0,114	0,051		0,059
HC - CO - NH HC - CO -	0,164	0,049		0,049
	IX ₃	SIX ₃ T°:25°C	16H	SIX' ₃ T°:75°C
HC - COOH	0,656	0,705		0,719
HC - NH ₂ HCl	0,017	0,047		0,025
HC - NHCOOC(CH ₃) ₃	0,205	0,172		0,160
HC - CO - NH HC - CO -	0,127	0,075		0,096

- Solvolyse des fonctions carbamiques -

- Composition molaire - .

Tableau XIV.

P.S.M (x)	NH ₃ → 70-90°C	P.S.I. (x)	Hofmann eau-alcool t.b. → 16° C	P.S.C (x) IX ₆	H ⁺ → 25° C	Acide - β - aminé SIX ₆
Styrène		Styrène		Styrène		Styrène
1		1		1		1
			Acide	0,700		0,767
A.M		I.M.	Amine HCl	0,014		0,193
1		1	Uréthane	0,181		0,011
			Imide	0,104		0,031

- Synthèse du polystyrène - acide - β - ami-
ne - Composition molaire - .

(x) P.S.M. polystyrène - anhydride maléique.

P.S.I. polystyrène - améinimide.

P.S.C. polystyrène - carbamate de terbutyle.

V. C O N C L U S I O N .

La synthèse du copolymère styrène - acide - β - amino-acrylique a été effectuée en quatre étapes. La composition molaire des différents copolymères intermédiaires, ainsi que celle du polyacide - β - aminé sont rassemblées dans le tableau XIV.

1.- La copolymérisation de l'anhydride maléique avec le styrène fournit un copolymère de structure alterne régulière.

2.- Par action de l'ammoniac sous pression, la transformation des unités anhydrides en fonctions imides est quantitative.

3.- La dégradation de Hofmann appliquée au copolymère styrène-maléinimide permet d'obtenir des unités carbamiques grâce à la réaction entre une fonction isocyanate et un alcoolate. Le pourcentage n'en est cependant pas fort élevé à cause de la réaction concomittente d'hydrolyse des fonctions imides.

On notera cependant que cette réaction secondaire est plus importante encore en milieu aqueux.

4.- La dernière étape consiste en la solvolysé des uréthanes par l'acide chlorhydrique, dans l'acide acétique. La transformation des unités carbamiques en chlorhydrate d'amine est quantitative.

Cette synthèse permet d'obtenir un copolymère, dans lequel on retrouve un acide - β - aminé toutes les quatre unités styréniques, les intervalles étant occupés par l'acide maléique.

VI. PARTIE EXPERIMENTALE

1° Copolymère styrène-anhydride maléique (24).

Dans un ballon de 500 ml, à trois tubulures, muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique, on introduit :

a- 9,8 gr anhydride maléique (0,1 M), fraîchement distillé sous azote E_b : 80-82° C/14 mm

b- 10,4 gr de styrène, séché sur CaCl_2 , puis bidistillé sous atmosphère réduite d'azote

E_b : 41-43° C/14-16 mm.

c- 0,1 gr peroxyde de benzoyle.

d- 300 ml benzène, séché sur Na et distillé sous azote.

On agite à température de chambre jusqu'à solubilisation complète de l'anhydride. On chauffe lentement jusqu'à reflux; on maintient le reflux durant une heure. Le polymère précipite en cours de réaction, à mesure de sa formation.

Lorsque le mélange est revenu à température ordinaire, on ajoute, toujours sous agitation, de l'éther de pétrole, afin de dissoudre l'anhydride maléique entraîné lors de la précipitation du polymère.

Après filtration et lavage répété à l'éther de pétrole, le polymère est séché sous vide à 70° C.

Le polymère est soluble dans le diméthylformamide, l'acétone et l'alcool à chaud.

La détermination des fonctions anhydrides se fait par le méthylate de soude N/10 dans le diméthylformamide; l'indicateur utilisé est le bleu de thymol (17).

2° Copolymère styrène-maléinimide.

Une solution acétonique à 4% du copolymère styrène-anhydride maléique est saturée d'ammoniac dans un autoclave PROLABO,

puis chauffée entre 70°-90° C pendant 4 heures, sous agitation constante.

Le précipité, retiré de la bombe, est broyé et lavé plusieurs fois avec de l'acétone sec. Il est ensuite séché sous vide, à 40° C.

Le polymère ainsi obtenu est très hygroscopique. Il n'est soluble que dans des mélanges eau-alcool.

N₂ % théorique : 6,96 %

N₂ % expérimental : 6,85-7,05 %.

3° Réaction de Hofmann.

a- En solution aqueuse.

Une quantité définie de copolymère styrène-maléinimide est dissoute dans l'eau distillée, avec addition d'une quantité déterminée d'hypochlorite de soude.

Pour tous les essais, l'hypochlorite commercial a été utilisé; la normalité en a été déterminée avant chaque expérience.

La réaction est arrêtée après des temps plus ou moins longs suivant la température à laquelle elle a été effectuée.

Le copolymère est précipité par HCl N/10, avec addition d'un mélange alcool-éther. Redissous dans la soude caustique N/10, le polymère est reprécipité par l'acide chlorhydrique N/10, et séché sous vide.

Ces copolymères sont en général solubles dans NaOH N/10, et le diméthylformamide.

b- En solution hydroalcoolique.

A une solution hydroalcoolique (eau/alcool butylique tertiaire = 1) à 1 % de polystyrène-maléinimide on ajoute la quantité stoechiométrique d'hypochlorite de soude. On laisse réagir pendant un temps donné; et à une température déterminée.

En fin de réaction, le polymère est précipité par l'acide chlorhydrique N. La solution mère est évaporée jusqu'à précipitation complète; les deux précipités sont redissous dans la soude caustique N/10.

On reprécipite par HCl N/10; on obtient un gel, qu'on lave plusieurs fois à l'eau. Le copolymère est centrifugé, puis par lyophilisation. Il est ensuite séché à poids constant sous vide.

4° Solvolyse des Uréthanes.

Une quantité déterminée de polycarbamate est dissoute dans l'acide acétique. On ajoute la quantité définie d'acide chlorhydrique 12,5 N. La durée et la température de réaction sont préalablement déterminées.

Le polymère est précipité par addition d'eau.

Redissous dans la soude caustique N/10, il est reprécipité par HCl N/10, avec addition d'un peu d'alcool. Après filtration, il est séché sous vide à poids constant.

5° Calcul des bilans analytiques centésimaux.

Nous donnons ici les calculs relatifs au polymère D''. Les autres bilans se basent sur des calculs analogues.

$$1) 0,95 \% N_2 \text{ volatil} = 6,57 \% \text{ imide}$$

$$2) 2,17 \% Cl_2 = 4 \% \text{ chlorhydrate d'amine}$$

$$0,61 \text{ cm}^3 \text{ NaOH N/10} \quad 0,854 \% N_2$$

$$6,21 \text{ cm}^3 - 0,61 \text{ cm}^3 = 5,60 \text{ cm}^3$$

$$32,48 \% \text{ acide}$$

$$3) 3,36 \% N_2 \text{ total} - (0,85 \% + 0,95 \%) N_2 = 1,56 \% N_2 \text{ lacta-}$$

Amine HCl Imide

7,66 % lactame

$$4) \% \text{ styrène} = 104 \left(\frac{6.57}{97} + \frac{2}{65.5} + \frac{16.24}{58} + \frac{7.66}{69} \right) \% = 50,80 \%$$

6° Détermination des cycles lactamiques.

Du tableau III, nous retirons les valeurs suivantes :

acide	:	0,574 mM
amine HCl	:	0,064 mM
lactame	:	0,225 mM
imide	:	0,140 mM

Avant hydrolyse, le palier conductométrique mesurait les
quantité d'acide et d'amine : $0,574 + 0,064 = 0,638$ mM.

Dans l'hypothèse de l'ouverture des lactames, l'augmentation théorique du palier, compte tenu de l'hydrolyse des imides sera de : $0,225 + 0,140 = 0,365$ mM.
Augmentation expérimentale : $= 0,370$ mM.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) M. VRANCKEN et G. SMETS, J. Polymer Sci. 14, 521, (1954).
- (2) M. MULLIER et G. SMETS, J. Polymer Sci., 23, 915 (1957).
- (3) J. P. FLORY, J. Am. Chem. Soc., 61, 1518 (1939).
- (4) T. ALFREY et LAVIN, J. Am. Chem. Soc., 67, 2044 (1945).
- (5) T. ALFREY, J. J. BOHRER et H. MARK, "Copolymerisation", p.10.
Interscience Publishers, N.Y. (1952).
- (6) FR. MAYO, F.M. LEWIS et C. WALLING, J. Am. Chem. Soc., 70,
1529 (1948).
- (7) R.H. CUNDIFF et P.C. MARKUNAS, Anal. Chem., 28, 792 (1956).
- (8) J.S. FRITZ et S.S. YAMAMURA, Anal. Chem. 29, 1079 (1957).
- (9) BELLAMY "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules", p.190,
J. WILLEY, N.Y. (1954).
- (10) R.G. HEILLIGMAN et E.E. MESWEENEY, I.E.C., 44A, 113, (1952).
- (11) Organie Reactions, Vol. III, p. 268, J. WILEY, N.Y. (1947).
- (12) HAUSER et Coll, J. Am. Chem. Soc. a) 59, 121 (1937),
b) 60, 2308 (1938).
- (13) H.T. CLARKE et L.D. BEHR, Organie Synthèses, Coll, Vol. II,
J. WILLEY, p. 562, N.Y. (1946).
- (14) C. GRAEBE et S. ROSTOVZEFF, Ber, 35, 2747 (1902).
- (15) J. RINKES, Rec. Trav. Chin. 46, 268 (1927).
- (16) WURZSCHMITT, Mikrom, Acta, 36-37, 769 (1951)
- (17) J.S. FRITZ, N.M. LISIKI, Anal. Chem., 23, 589 (1951)
- (18) J. von BRAUN et F. JOSTES, Ber. 59, 1091 (1926).
- (19) J. RINKES, Rec. Trav. Chim. 45, 819 (1926).
- (20) R.A. BOISSONNAS et G. PREITNER, Helv. Chim. Acta, 36, 875,
(1953).
- (21) R. HART, J. Polymer Sci. 29, 629 (1958).
- (22) R. HART, Ind. Chim. Belge, 23, 251 (1958).
- (23) S. DE CONINCK - Thèse de Doctorat -
- (24) G.E. D'ALELIO, "Experimental Plastics and Synthetic Re-
sins", p.113, J.WILLEY, N.Y. (1946).

