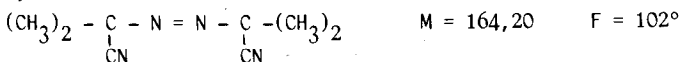


UTILISATION DE L'AZO-2,2' BIS (METHYL-2 PROPIONITRILE) AZBN COMME PROMOTEUR DE REACTIONS RADICALAIRES

1) CARACTERISTIQUES DU COMPOSE.

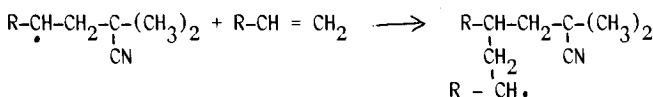
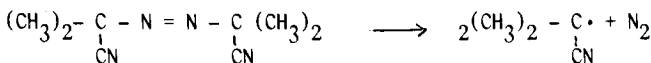


autre nom : azo-bis isobutyronitrile,

origine : FLUKA, Réf. 11630,
ALDRICH, Réf. A 9640-1,
MERCK, Réf. 801595,

prix : de l'ordre de 40 FF les 100 grammes.

2) MECANISME DE LA REACTION D'INITIATION.

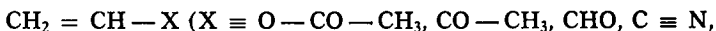


La première réaction obéit à une cinétique d'ordre 1 qui ne dépend pratiquement pas du solvant.

L'avantage de l'AZBN par rapport aux composés peroxydés s'explique par la température relativement faible à laquelle il se thermolyse (entre 40 et 80°C).

Cependant, la réactivité du radical $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{C} \equiv \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \cdot$ est faible,

et l'oléfine antagoniste doit être très réactive : styrène ou tout autre dérivé vinylique conjugué :

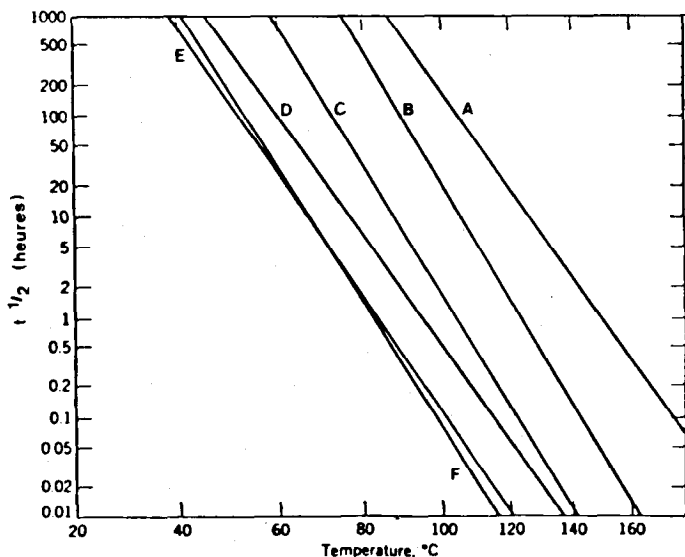


Les quantités de catalyseur et d'oléfine à utiliser sont dans le rapport molaire 1/100. Le polystyrène peut être précipité au $\text{CO} - \text{O} - \text{Et}$).

méthanol. Le catalyseur est ajouté au styrène liquide, on porte au bain-marie vers 70° pendant quelques minutes ; enfin on ajoute le méthanol.

On peut aussi mélanger du styrène, de l'eau et un agent émulsifiant (lauryl sulfate de Na 0,1 g pour 15 g de styrène). On agite vivement à 70°/80°C et le polymère se disperse.

DIAGRAMME



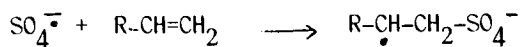
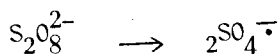
Temps de demi-réaction pour la formation de l'initiateur radicalaire (indépendant de l'oléfine considérée).

- A peroxyde de t. butyle,
- B perbenzoate de t. butyle,
- C carbonitrile d'azo-cyclohexane,
- D peroxyde de benzoyle,
- E AZBN,
- F $S_2O_8K_2$.

L'AZBN peut exploser comme les peroxydes s'il est chauffé à haute température et à sec. Cependant, il peut être considéré comme moins dangereux que le peroxyde de benzoyle car sa température d'utilisation est plus faible.

Remarque.

La polymérisation du styrène peut aussi se faire aisément en utilisant $K_2S_2O_8$ comme promoteur :



La température est de l'ordre de 65/75°C et le rapport molaire catalyseur/oléfine est égal à 1/1000.

G.-J. MARTIN,
(Université de Nantes).

BIBLIOGRAPHIE

Organic Reactions. — Vol. 13, p. 91, Ed. J. Wiley, 1963.

C. WALLING et E.-S. HUYSER. — *Free radical additions to olefins to form carbon-carbon bonds.*
