



## GREFFAGE DE GROUPEMENTS BENZOATE SUR DES POLYMIÈRES HYDROXYLÉS: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

GILBERT FRIEDMANN,<sup>1\*</sup> CHRISTOPHE GANDON,<sup>1</sup> GUY BOIRON,<sup>2</sup> STAVROS STAVERIS<sup>2</sup> et ALAIN BOUILLOUX<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institut Charles Sadron, 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg cédex, France

<sup>2</sup>Société Alsacienne d'Aluminium, 67600 Selestat, France

<sup>3</sup>Elf Atochem, 27470 Serquigny, France

(Reçu le 18 Décembre 1996; version finale acceptée le 6 Février 1997)

**Résumé**—La synthèse de polymères présentant un motif vinylbenzoate a été réalisée par estérification à partir d'un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique à forte teneur en ce dernier (71% molaire). Il a été montré que la réaction pouvait être très rapide en utilisant comme réactif du chlorure de benzoyle dans la 2-N méthyl pyrrolidone en présence de pyridine qui agit en tant que catalyseur. L'énergie d'activation calculée 15.5 kJ/mol est extrêmement faible et laisse entrevoir un mode de réaction complexe. Les ter et copolymères obtenus ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13. La conjugaison de la DSC et de la spectroscopie infrarouge a permis de montrer que les variations non monotones de la température de transition vitreuse avec la teneur en motif vinylbenzoate dépendaient fortement des interactions intra et intermoléculaires.

**Abstract**—Terpolymers (ethylene-vinylalcohol-vinylbenzoate) of different compositions, have been synthesized by esterification of poly(ethylene-co-vinylalcohol) with vinyl benzoyle chloride. The reaction may be very fast in the presence of 2-N-methyl pyrrolidone as solvent and pyridine as catalyst. The activation energy, which is very low (15.5 kJ/mol), denotes a complex process. The synthesized polymers were studied by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, IR spectroscopy and DSC. We showed that the non-monotonic  $T_g$  fluctuations of the terpolymers are mainly dependent on intra- and intermolecular interaction changes.

© 1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved

### INTRODUCTION

Nous nous intéressons à la synthèse de copolymères éthylène/ester vinylique et plus particulièrement, aux copolymères d'éthylène et de vinylbenzoate à partir de copolymères éthylène/alcool vinylique (EVOH). Les travaux précédemment réalisés ont principalement porté sur des copolymères à faible teneur en alcool vinylique [1–3]. (VOH) ou sur des modifications de surface [4]. Ceci provient des difficultés dues à la solubilisation des EVOH, majoritairement constituées de VOH, dans un milieu inert chimiquement. Nous avons pour cette étude sélectionné un copolymère avec une forte proportion en alcool polyvinylique ( $[VOH] = 71\%$  molaire soit 79.4% en poids) afin de définir des conditions de modification par estérification permettant une réaction rapide, à fort rendement et sur des quantités importantes. Les copolymères et terpolymères obtenus ont été synthétisés par estérification en solution dans la 2-N méthyl pyrrolidone (NMP) d'EVOH par du chlorure de benzoyle en présence de pyridine pour piéger l'acide chlorhydrique formé. La caractérisation des produits obtenus est faite par RMN et infrarouge à transformée de Fourier (IRFT).

L'étude des microstructures de l'EVOH et de l'alcool polyvinylique (PVOH) par RMN a donné

lieu à quelques publications [5–7]. Les articles concernant le polyvinylbenzoate (PVBz) ou les copolymères dérivés ne nous pas connus. Nous nous proposons donc d'étudier les spectres <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C des copolymères formés d'éthylène et de vinylbenzoate ainsi que ceux de l'homopolymère de vinylbenzoate.

### MATERIELS ET MÉTHODES

#### Materiaux utilisés

L'EVOH (Soarnol® D2908) de départ est synthétisé par la firme Nippon Gohsei et a une teneur de 29% molaire en motifs éthylène soit 20.6% en poids. La détermination de la masse moyenne en poids ( $M_p = 23,300$ ) et en nombre ( $M_n = 13,500$ ) a été réalisée par GPC à 85°C dans la NMP. L'alcool polyvinylique (Elvanol® 71-30) a été fourni par la société Dupont de Nemours ( $M_n = 125,000$ ). Ce matériau est entièrement hydrolysé.

#### Syntheses

**Estérification de l'EVOH.** Des études précédentes portant sur la solubilité de l'EVOH [8, 9] ont montré que le paramètre de solubilité  $\delta$  des solvants du copolymère, lesquels sont de forts donneurs de protons, était compris entre  $\delta = 11$  et  $\delta = 13 \text{ cal/cm}^3$ . Nous avons donc sélectionné la NMP ( $\delta = 11.3$ ) comme milieu réactionnel après vérification de son inertie chimique dans les conditions opératoires retenues. La solubilité de l'EVOH dans la NMP est nulle à 20°C sans chauffage préalable et de 340 g/l à 80°C.

\*À qui toute correspondance doit être adressée.

L'EVOH (25 g, 0.451 mol) sont solubilisés dans 250 mL de NMP anhydre à 80° sous flux d'argon. Après que la solubilisation est achevée, le mélange est amené par refroidissement à la température désirée. La pyridine et le chlorure de benzoyle sont alors additionnés sous forte agitation en quantité équimolaire l'un après l'autre. Toutes les réactions ont été menées à température contrôlée et constante. Le polymère reste soluble pendant tout le temps de la réaction. Des prélèvements sont effectués régulièrement et plongés dans un excès de méthanol. Le chlorure de pyridinium formé est séparé par filtration. L'EVOH modifié est précipité dans l'eau puis filtré, nettoyé plusieurs fois dans l'éther et enfin séché 12 hr à 110° sous vide.

*Estérification de l'alcool polyvinyle.* Le polyvinyl benzoate a été obtenu à partir de l'estérification du PVOH afin d'être utilisé comme molécule modèle dans l'attribution des déplacements chimiques en RMN. L'alcool polyvinyle (20 g, 0.454 mol) sous forme de poudre sont dispersés dans 200 mL de pyridine. Le tout est porté à 85° sous flux d'argon pendant 12 hr. Mélangé à 100 mL de pyridine, 63.3 cm<sup>3</sup> de chlorure de benzoyle (excès de 20%) sont additionnés à la suspension dont la température a été préalablement ramenée à 60°. L'ensemble est laissé sous forte agitation pendant 4 hr durant lesquelles le PVBz se solubilise au fur et à mesure de sa formation. La solution finale est diluée dans le THF puis précipité dans l'eau. Le polymère est récupéré par filtration et lavé plusieurs fois par solubilisation dans le THF puis précipitation dans l'eau. L'analyse élémentaire et la RMN du proton montrent que le PVOH est ainsi entièrement estérifié.

*Synthèse du 3-hexylbenzoate.* Tout comme le PVBz le 3-hexylbenzoate a été synthétisé comme molécule modèle pour la RMN. Cette molécule est obtenue par réaction à température ambiante du 3-hexanol et du chlorure de benzoyle en excès pendant 2 hr. Le 3-hexylbenzoate est récupéré par distillation (110° sous 2.25 mmHg). La microanalyse donne un produit à 75.44% en carbone, 8.99% en hydrogène et 15.90% en oxygène. Ces résultats sont en accord avec le calcul théorique 75.73%, 8.74% et 15.53%. La pesée des quantités récupérées montre que la réaction est totale.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les spectres de RMN et d'infrarouge ont été respectivement obtenus sur des appareils Bruker WP 200 MHz et Nicolet 60SX à transformée de Fourier. L'analyse en calorimétrie différentielle a été menée sur une DSC 4 Perkin-Elmer.

La modifacaton de l'EVOH a été suivie par <sup>1</sup>H RMN. Toutes les réactions sont totales. Le suivi de la réaction d'estérification pour une composition équimolaire (1.76 mol/L<sup>-1</sup>) à différentes températures a montré la dépendance de la vitesse de réaction initiale, *k*, vis-à-vis de la température. Les valeurs de *k* en fonction de la température sont regroupées dans le Tableau 1. L'énergie d'activation totale  $\Delta E$  calculée à partir de ces valeurs à l'aide d'une loi d'Arrhenius est de 15.5 kJ/mol (3.7 kcal/mol). On remarque tout de suite que les vitesses de réaction sont très élevées

Tableau 1. Vitesses initiales de réaction *k*, pour l'estérification de l'EVOH par le chlorure de benzoyle, dans la NMP en présence de pyridine ([VOH] = [COCl] = 1.76 mol/L)

T (K)	<i>k</i> (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
295	0.05
313	0.084
353	0.106

et que  $\Delta E$  est très faible. Pataï [10] relève que cette dernière varie en absence de catalyseur entre 50 et 85 kJ/mol. A l'origine de cette faible valeur deux phénomènes semblent possibles. Le premier concerne l'action catalytique de la pyridine. L'absence de cette dernière dans le milieu entraîne à 20° une diminution par trois de la vitesse de réaction moyenne. La seconde a été mise en évidence par Hudson [11, 12] qui a montré que la présence d'eau à l'état de trace dans un solvant non polaire ou peu polaire (cas de la NMP) peut diminuer  $\Delta E$  de façon importante du fait d'un changement de mécanisme réactionnel intervenant dans la réaction alcool chlorure d'acide. Or, il est extrêmement difficile de retirer toute l'eau d'un polymère aussi polaire que l'EVOH.

### Résonance magnétique nucléaire

*Résonance magnétique nucléaire du proton.* La concentration des échantillons est de 8% en poids dans le diméthyle sulfoxyde perdeutérié (Me<sub>2</sub>SO-d6). Celui-ci est un des rares solvants à température ambiante de l'EVOH [8, 9] et est utilisé comme signal interne de référence.

### Copolymères éthylène/alcool vinylique (EVOH)

Sur la Fig. 1a est rapporté le spectre de l'EVOH. Wu [7] a précédemment réalisé l'attribution des différents pics à 80° dans le Me<sub>2</sub>SO-d6. Ces conditions donnent une excellente résolution des pics par d'importantes démultiplications. Cependant, on observe la superposition partielle des pics des protons hydroxyle et méthine. Afin de pouvoir déterminer aisément et rapidement la composition des copolymères ou terpolymères à étudier, nous avons réalisé les spectres à 18°, température à laquelle les pics correspondant aux hydroxyles et aux méthines sont clairement distincts. Le Tableau 2 regroupe les déplacements chimiques constatés à 80 et 18°. A cette température, la composition du polymère peut être aisément déterminée en utilisant l'équation (1).

$$f_{\text{OH}} = \frac{4}{I_{\text{CH}_2} - 2} \quad (1)$$

où *f<sub>OH</sub>* est la fraction molaire d'alcool vinylique dans le copolymère, *I<sub>CH<sub>2</sub></sub>* et *I<sub>OH</sub>* représentent respectivement l'intensité totale du pic des protons méthylène centré à 1.26 ppm et la somme des intensités des pics placés de 4 à 4.8 ppm correspondant aux protons hydroxyle.

En mesurant l'intensité des pics des protons des méthines, nous pouvons déterminer la distribution en triades du comonomère. Les données présentées dans le Tableau 3 correspondent aux fractions des différentes triades centrées sur un motif alcool vinylique comparées aux fractions calculées dans le cas d'un copolymère statistique [13]. Le bon accord entre les données observées et calculées montre que l'EVOH utilisé est quasiment statistique. Ce résultat est en accord avec les études [14–17] précédemment réalisées sur la polymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle.

### Homopolymère de polyvinylbenzoate (PVBz) et copolymère éthylène/vinylbenzoate (EVBz)

Le spectre du polyvinyle benzoate obtenu à partir de l'estérification totale du PVOH est reporté sur la

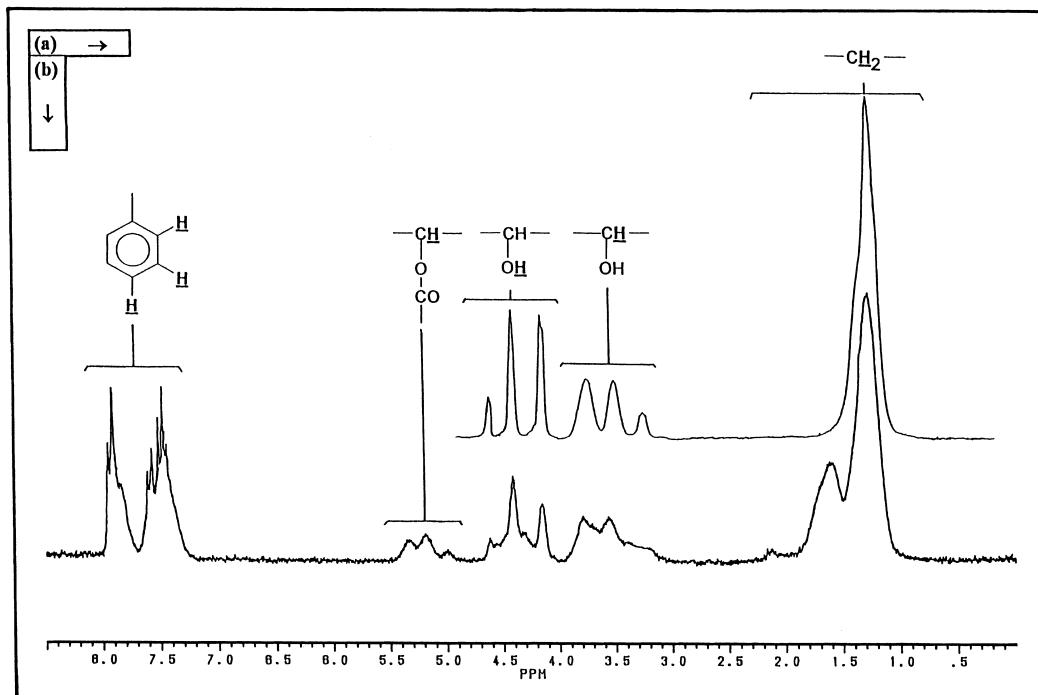


Fig. 1. Spectres  $^1\text{H}$  RMN dans le  $\text{Me}_2\text{SO-d}6$ . (a) Copolymère éthylène/alcool polyvinyle (29–71 mol%); (b) terpolymère éthylène/alcool polyvinyle/vinylbenzoate (29–55–26 mol%).

Fig. 2(a). Le pic des protons des méthylènes est situé à 2 ppm et celui des protons des méthynes à 5.13 ppm. Nous avons synthétisé le 3-hexylbenzoate comme molécule modèle. L'analyse par  $^1\text{H}$  RMN de cette molécule, Fig. 3(a), permet d'attribuer, Fig. 2(a), les pics à 7.18, 7.40 et 7.62 ppm aux protons 3–5, 4, 2–6 du cycle aromatiques du PVBz.

L'estéification totale de l'EVOH conduit au copolymère éthylène/vinylbenzoate. Le spectre de ce produit est reporté sur la Fig. 2(b). L'attribution des pics est identique à celle du PVBz avec en plus un massif de plusieurs pics superposés pour les protons des méthylènes entre 0.9 et 2.3 ppm. En comparant cette zone avec celles du PVBz et du 3 benzoate d'hexyle, nous proposons dans le Tableau 4 différentes attributions pour les triades.

#### *Terpolymère éthylène/alcool vinylique/vinylbenzoate (EVOHVBz)*

En comparaison avec l'EVOH, est représenté sur la Fig. 1(b), le spectre d'un terpolymère éthylène/alcool vinylique/vinylbenzoate (fractions molaires: 29%–

45%–26%). Celui-ci présente plusieurs pics additionnels: un pic méthylène correspondant au VBz à 1.62 ppm et deux massifs avec trois pics principaux de 4.9 à 5.5 ppm puis de 7.3 à 8.2 ppm attribuables respectivement aux méthines des motifs vinylbenzoate et aux protons aromatiques.

Les pics de résonance dus aux méthines et aux protons hydroxyle sont très larges et mal résolus. Ceci provient des très nombreuses séquences chimiques et conformationnelles présentes dans le terpolymère. Il devient alors difficile du fait de la faible résolution des spectres d'attribuer des déplacements. En se référant au 3-hexylbenzoate, on observe clairement sur le spectre 3(a) le massif des méthylènes en  $\beta$  de la liaison ester à 1.65 ppm que l'on retrouve sur le spectre du terpolymère.

Jusqu'à l'estéification de 15% des alcools, il a été possible de séparer et d'intégrer indépendamment, chaque pic correspondant aux protons des groupements hydroxyle. Il apparaît que la fraction représentée par chacun de ces pics ne varie pas avec la teneur en groupement VBz. Ce résultat peut être

Tableau 2. Attributions des pics du spectre  $^1\text{H}$  RMN de l'EVOH dans le  $\text{Me}_2\text{SO-d}6$

Déplacements chimiques ppm ( $80^\circ$ ) <sup>a</sup>	Protons	Déplacements chimiques ppm ( $18^\circ$ )
1.20	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
1.28	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$	
1.38	$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$	
3.33	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
3.58	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
3.80	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$	
3.81	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
3.88, 4.16	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4.16, 4.43, 4.81
3.96, 4.20, 4.39	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$	
		1.26 avec deux épaulements à 1.19 et 1.38
		3.29
		3.54
		3.78

<sup>a</sup>D'après Wu [7].

Tableau 3. Distribution des triades centrées sur un motif PVAL

	[AAA]	Triades [AAE]	[EAE]
Observed	0.54	0.39	0.07
Cal. <sup>a</sup>	0.504	0.412	0.084

<sup>a</sup>Cal. correspond à la distribution calculée dans le cas d'un copolymère aléatoire.

interprété en considérant la très forte réactivité du chlorure de benzoyle vis-à-vis des alcools. Nous pouvons alors faire l'hypothèse de l'équiréactivité des groupements hydroxyle, aux premiers temps de la réaction.

*Résonance magnétique nucléaire du <sup>13</sup>C.* Le diméthyle sulfoxyde perdeutérié ( $\text{Me}_2\text{SO-d}6$ ) a été utilisé comme solvant pour les RMN <sup>13</sup>C. Il permet d'atteindre des concentrations suffisantes (15–20% en poids) pour l'obtention des spectres de l'EVOH et des terpolymères EVOHBz à teneur en VBz inférieure à 20% molaire. Le même solvant a été utilisé pour les copolymères VOHVBz. Cependant le chloroforme deutérié a aussi été employé pour mettre en évidence les groupements méthylène, lorsque leur résonance était trop proche de celle du solvant. Sur les spectres présentés, le massif de six pics centrés à 42.9 ppm et correspondant au  $\text{Me}_2\text{SO-d}6$  a été volontairement supprimé afin d'alléger chaque spectre.

#### Copolymère éthylène/alcool vinylique

Dans le Tableau 5, sont reportées les attributions des pics des méthines du spectre de la Fig. 4(a) correspondant à l'EVOH. Les fractions molaires des différentes triades ont été déterminées par com-

paraison des intensités de pics. Les fractions molaires des triades [AAA], [AAE] et [EAE] sont, respectivement, 50.2, 42.1 et 7.8% molaire. Elles sont en accord avec les calculs effectués en <sup>1</sup>H RMN sur le même produit.

Vers les hautes fréquences du spectre 4(a) sont observés six pics bien résolus (B1–B6) correspondant aux carbones méthyléniques et dont les attributions sont regroupées dans le Tableau 6. Il est à noter que le très faible pic B3 provient des structures 1,4 glycol relatives aux enchaînements tête-tête se produisant pendant la polymérisation radicalaire de l'éthylène et du vinylacétate [18]. L'intensité de ce pic est inférieure à 1% de l'intensité totale des pics méthylène, ce qui fait que nous le négligerons dans le calcul de la fraction molaire de chaque diade et triade centrée sur un motif éthylène [18, 19]. La comparaison des résultats avec le calcul d'une polymérisation bernouillienne est faite dans le Tableau 7.

Le caractère  $\eta$  du copolymère à former des blocs [20] peut être déterminé à partir de l'équation (2) laquelle s'annule pour un copolymère bloc, prend la valeur 1 pour un copolymère statistique et 2 pour un alterné.

$$\eta = \frac{[\text{AE}]}{2 \times f_A \times f_E}, \quad (2)$$

où [AE] est la fraction molaire de la diade alcool vinylique éthylène,  $f_A$  et  $f_E$  les fractions molaires en motifs alcool vinylique et éthylène. Nous utilisons la méthode décrite par Moritani [18] afin de déterminer la fraction molaire des diades [AE], [AA] et [EE] d'où 38.3, 46.8 et 15%. L'équation (2) donne alors avec  $f_A = 0.71$  et  $f_E = 0.29$ ,  $\eta$  égale à 0.93. Cette valeur de  $\eta$  proche de l'unité montre que le copolymère

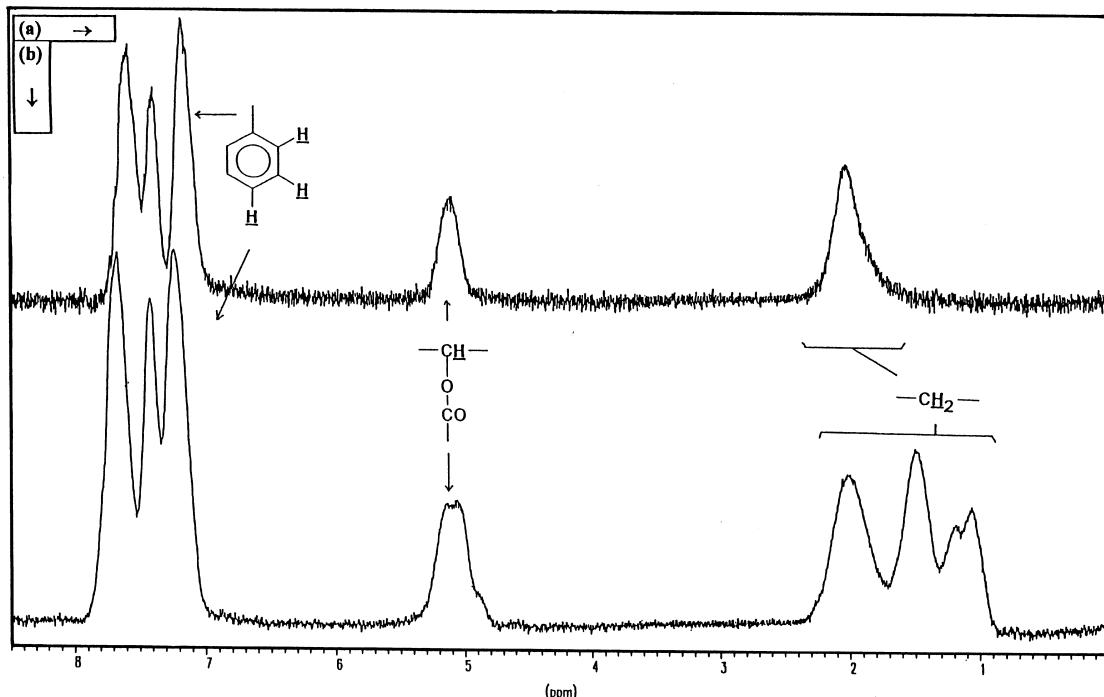


Fig. 2. Spectres <sup>1</sup>H RMN dans le  $\text{Me}_2\text{SO-d}6$ . (a) Polyvinylbenzoate; (b) copolymère éthylène/vinylbenzoate (29–71 mol%).

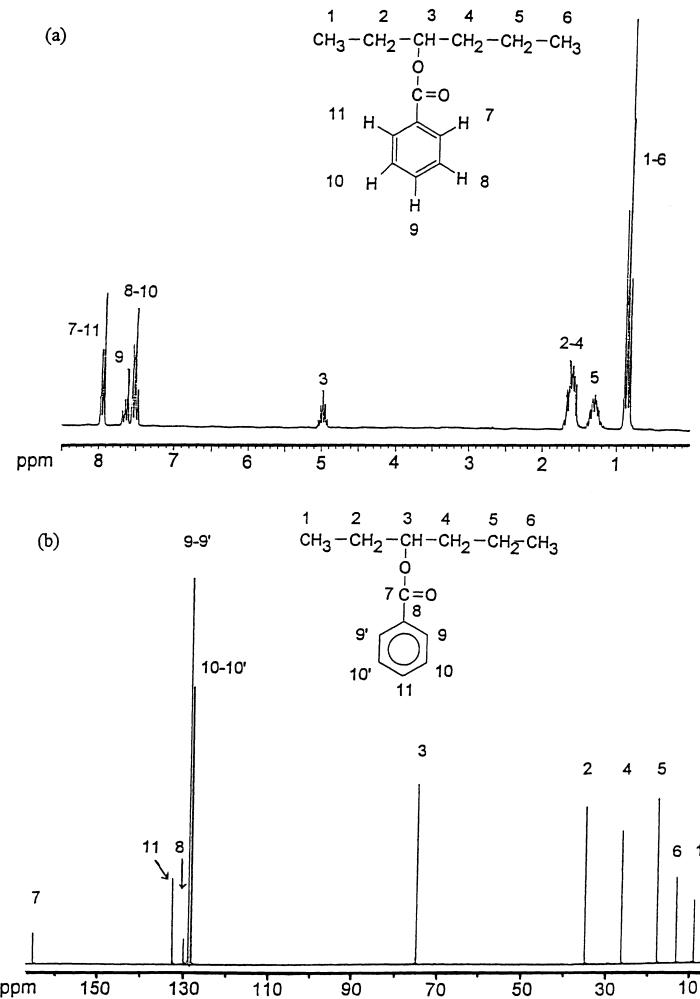


Fig. 3. (a) Spectre <sup>1</sup>H du 3 hexyl benzoate dans le Me<sub>2</sub>SO-d6; (b) spectre <sup>13</sup>C du 3 hexyl benzoate dans le Me<sub>2</sub>SO-d6.

considéré est quasi statistique. Ceci est en accord avec les résultats précédemment obtenus.

#### *Homopolymère de polyvinylbenzoate (PVBz)*

Ce polymère obtenu à partir de l'alcool polyvinylique va nous servir de modèle afin d'attribuer les déplacements chimiques dans les terpolymères éthylène/alcool vinylique/vinylbenzoate. Le spectre du PVBz est reporté sur la Fig. 5(b). Le carbonyle apparaît sous la forme d'un pic unique à 164.95 ppm. L'absence de démultiplication de ce pic suggère que les C=O ne sont pas influencés par la configuration, à l'opposé des méthines lesquels se séparent en trois pics de 67.3 à 69 ppm. Ceci n'est pas observé dans le polystyrène atactique [21] et pourrait

provenir d'un effet  $\gamma$  du aux noyaux aromatiques. En faisant l'hypothèse que l'estérification de l'alcool polyvinylique est sans effet sur la tacticité, nous pouvons à partir du PVOH qui est de tacticité connue [5, 16] et en comparant l'intensité des pics, proposer les attributions suivantes pour les méthines: mm 68.8 ppm, mr 68 ppm et rr 67.5 ppm. Le pic des méthylènes est caché par le massif du Me<sub>2</sub>SO-d6 qui est centré en 42.9 ppm. Mais en substituant le chloroforme deutériqué au précédent solvant le pic apparaît à 38.9 ppm.

Tableau 5. Attribution des pics méthynes de EVOH dans le Me<sub>2</sub>SO-d6

Pic	Déplacement (ppm)	Configuration <sup>a</sup>	% Molaire
A1	69.2	EAE	7.8
A2	68.5	mE	20.7
A3	67.4	mm	9.2
A4	66.1	rE	21.3
A5	65.5	mr	25
A6	63.4	rr	16

<sup>a</sup>D'après Moritani [18]: m et r, respectivement les configurations meso et racémique.

Tableau 4. Attribuation des protons méthyléniques pour l'EVBz dans le Me<sub>2</sub>SO-d6

Triades	Déplacements (ppm)
EEE, EEV et VEV	1.06 à 1.2
EVV et EVE	1.5
VVV	2

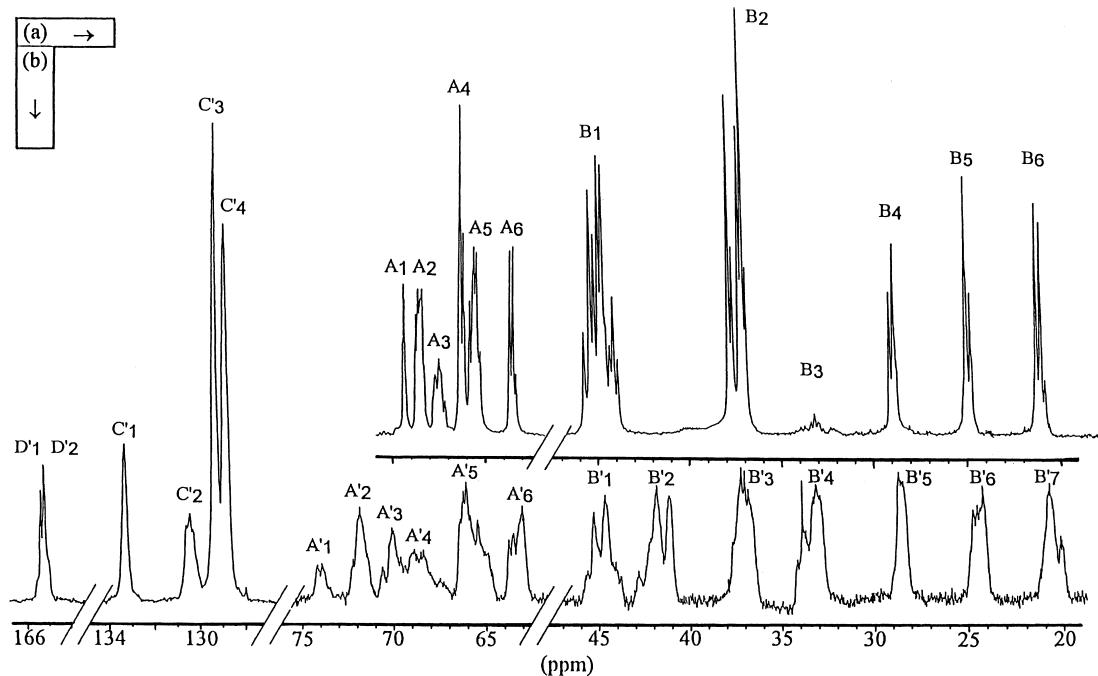


Fig. 4. Spectres <sup>13</sup>C RMN dans le Me<sub>2</sub>SO-d6. (a) Copolymère éthylène/alcool polyvinyle (29–71 mol%); (b) terpolymère éthylène/alcool polyvinyle/vinylbenzoate (29–55–26 mol%).

L'attribution des pics correspondant aux carbones aromatiques se fait à l'aide de la molécule modèle de 3-hexylbenzoate [Fig. 3(b)] et d'une séquence d'écho de spin sur le polymère permettant de séparer les carbones suivant leur parité. Les déplacements chimiques, Fig. 5(b), sont alors 128.3, 128.95, 129.4 et 132.8 ppm et correspondent respectivement aux carbones en position 3–5, 2–6, 1 et 4 du cycle aromatique.

#### Copolymère éthylène/vinylbenzoate (EVBz)

Si nous avons montré pour le PVBz que les carbonyles ne sont pas sensibles à la configuration il n'en va pas de même vis-à-vis de l'environnement chimique. En effet le spectre de l'EVBz (29–71% molaire), Fig. 5(a), présente trois pics pour les carbonyles à 164.95, 165.08 et 165.25 ppm. En nous reportant aux spectres du PVBz, Fig. 5(b) nous pouvons attribuer le déplacement chimique de 164.95 aux triades VVV. Si on considère maintenant le

spectre de la molécule modèle de 3-hexylbenzoate, Fig. 3(b), il vient que le pic de l'EVBz à 165.25 ppm est relatif aux triades EVE. Nous en déduisons que les triades EVV ont un déplacement chimique de 165.8 ppm.

En conservant l'hypothèse déjà émise pour le PVOH à savoir que l'estérification des alcools ne modifie en rien la tacticité, nous pouvons attribuer les 5 pics des carbones méthyléniques de l'EVBz. En effet les déplacements chimiques des pentades centrées sur un méthylène ont été donnés Tableau 6, pour l'EVOH. Par comparaison des intensités de raies entre les carbones méthyléniques de l'EVOH et de l'EVBz, nous pouvons attribuer les déplacements de ce dernier. Ceux-ci sont reportés dans le Tableau 8.

Les méthines se répartissent dans un large massif entre 67.3 et 74 ppm. On y retrouve les pics précédemment définis pour le PVBz c-à-d. Les configurations mm à 69.2 ppm, mr à 68.1 ppm et rr à 67.5 ppm. Cette zone est plus complexe à attribuer que celle des méthylènes en raison de la sensibilité conjuguée des méthines à la configuration et à la distribution des séquences. Le pic à 73.8 ppm correspond aux triades EVE comme nous pouvons le vérifier sur la molécule modèle de 3-hexylbenzoate, Fig. 3(b). Enfin le centre du massif est attribué en effectuant une comparaison avec les copolymères,

Tableau 6. Attribution des pics des méthylènes de l'EVOH dans le Me<sub>2</sub>SO-d6

Pic	Déplacement (ppm)	Configuration <sup>a</sup>
B1	44.6	-●-●-●-●-
B2	37.5	-●-●-●-●-
B3	33.1	-●-●-●-●-
B4	29.3	-●-●-●-●-
B5	25.5	-●-●-●-●-
B6	21.6	-●-●-●-●-

<sup>a</sup>D'après Moritani [18].

Tableau 7. Distribution des triades centrées sur un motif éthylène

Triades	[AEA]	[AEE]	[EEE]
Observed	0.483	0.437	0.081
Cal. <sup>a</sup>	0.504	0.412	0.084

<sup>a</sup>Cal. correspond à la distribution calculée dans le cas d'un copolymère aléatoire.

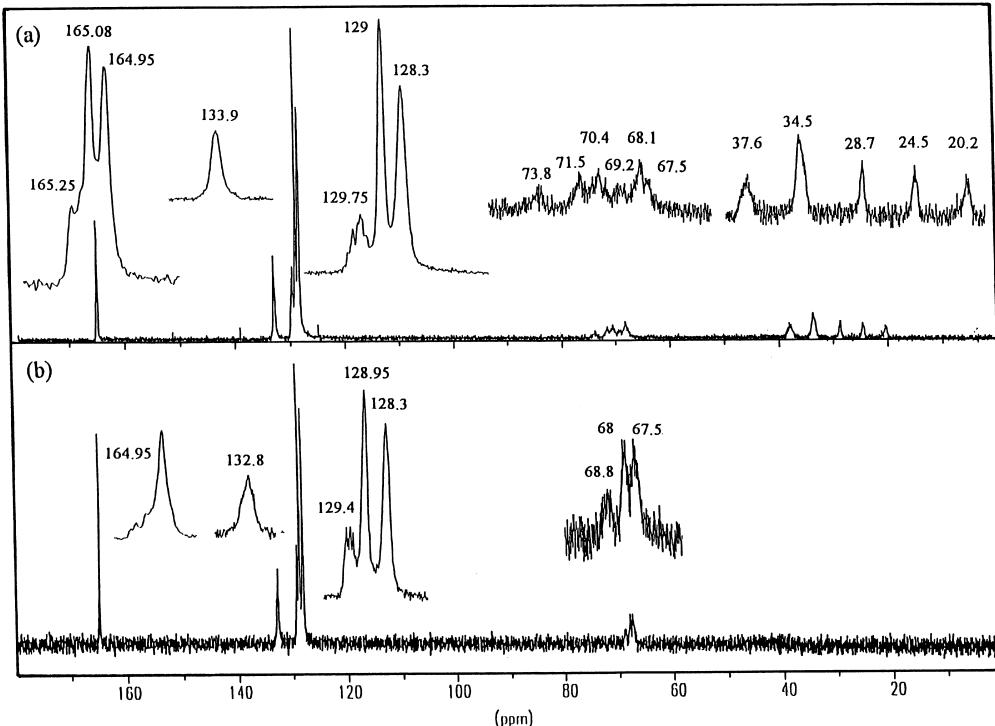


Fig. 5. Spectres  $^{13}\text{C}$  RMN dans le  $\text{Me}_2\text{SO-d}6$ . (a) Polyvinylbenzoate; (b) copolymère éthylène/vinylbenzoate (29–71 mol%).

éthylene/vinylacétate [14, 16, 21] soit les déplacements chimiques de 71.5 et 70.4 respectivement pour les configurations meso (m) et racémique (r). L'attribution des pics des carbones aromatiques se fait directement en se reportant au PVBz. Nous obtenons donc 128.3, 129, 129.75 et 133.9 ppm pour respectivement les carbones 3-5, 2-6, 1 et 4 du cycle.

## *Terpolymère éthylène/alcool vinylique/vinylbenzoate (EVOHVBz)*

Le spectre d'un terpolymère d'EVOHVBz (29–45–26% molaire) est reporté sur la Fig. 4(b) en regard du spectre de l'EVOH initial. La zone de résonance des méthines apparaît comme étant très complexe, de nombreux pics se superposant les uns aux autres. Ce chevauchement comme nous l'avons précédemment fait remarquer est du à la sensibilité des méthylènes à la fois à l'environnement chimique et à la conformation. Il vient ici se surajouter le fait que nous étudions un terpolymère ce qui amène à

considérer 33 triades et conformations possibles. Ce massif ne sera donc pas décrit ici.

Les carbonyles se regroupent dans un massif centré sur 165.1 ppm. Un manque de résolution de l'appareillage utilisé ne permet pas de distinguer plus de deux pics alors que 6 correspondant aux triades centrées sur un motif vinylbenzoate sont attendus du fait de la sensibilité du carbonyle constaté pour les polymères précédemment étudiés.

En nous référant à ces mêmes polymères, les carbones en position 3-5, 2-6, 1 et 4 du cycle résonent respectivement à 128.8, 129.2, 130.4 et 133.3 ppm. Comme il est possible de le constater aussi pour le PVBz et l'EVBz, le pic du carbone aromatique en position 1 présente une multiplicité. Ceci est dû à une sensibilité à la conformation mais aussi à l'environnement chimique comme en atteste le glissement du centre de ce pic vers les basses fréquences (PVBz 129.4 ppm, EVBz 129.75 ppm, EVOHVBz 130.5 ppm). Cette démultiplication se fait en au moins cinq pics. Ceci est aisément observable sur le spectre du PVBz, Fig. 5(b), où apparaît la sensibilité du carbone quaternaire 1 aux tétrades mmm, mmr, rmr, rrr, rrm et rrm.

La superposition des zones correspondantes aux carbones méthyléniques de l'EVOH et de l'EVBz avec celles du terpolymère met en évidence que de nombreux pics sont communs. Cependant le pics B'2 est absent des spectres des deux copolymères précédemment cités. Celui-ci peut donc être attribué à l'une des deux pentades suivantes:

Déplacement (ppm)	Configuration
37.6 <sup>a</sup>	-●-●-●-●-●-
34.5	○ ○
28.7	-●-●-●-●-●-
24.5	○ ○
20.2	-●-●-●-●-●-

<sup>a</sup>Valeur confirmée par le PVBz.

Tableau 9. Corrections à apporter sur les déplacements chimiques lors de la substitution d'un méthyle par un groupement polaire

	$C_{-1}$	$C_{-2}$	$C_{-3}$
-OH <sup>a</sup>	+40	+1	-1
-OCOCH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	+43	-2	-1
-OCOAr	+41	-2.5	-2.4

<sup>a</sup>D'après Levy [24].

où R' et R sont respectivement le groupement benzoate et hydroxyle. A l'aide des lois d'additivité des alcanes substitués [22-24] ainsi que des études sur les copolymères éthylène propylène [21], nous calculons le déplacement chimique de ces deux pentades, Tableau 10 en déterminant les corrections à apporter sur les déplacements chimiques lors de la substitution des méthyles par des groupements benzoate, Tableau 9.

*Infrarouge à transformée de Fourier.* Les films étudiés ont été pressés à chaud (200°/200 bar) puis recuits sous vide pendant 24 hr à 110° afin de les sécher. Leur épaisseur est voisine de 100 µm. Les spectres sont obtenus pour des nombres d'onde entre 500 et 4000 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup>.

L'attribution des différentes absorptions apparaissant sur les spectres infrarouge des copolymères EVOH, EVBz et des terpolymères intermédiaires, Fig. 6, a été conduite en référence aux spectres d'absorption du polyéthylène [25] et de l'alcool polyvinyle [26].

Le spectre de l'EVOH a été précédemment décrit par Matsumoto [19] et Coleman [20]. Nous retrouvons centrée sur 3300 cm<sup>-1</sup> la bande large et intense de vibration des hydroxyles. Les bandes des modes de vibration asymétrique et d'élongation des CH<sub>2</sub> aliphatiques sont respectivement à 2925 et 2860 cm<sup>-1</sup>. Cette dernière bande contient aussi les CH aliphatiques. A 1470 cm<sup>-1</sup> correspondent les mouvements de vibration de torsion dans le plan des CH<sub>2</sub>. L'absence à 1740 cm<sup>-1</sup> d'une bande intense attribuée aux groupements acétoxy des copolymères éthylène/vinylacétate (EVA) indique que l'EVOH considéré est entièrement hydrolysé. Ceci était déjà visible sur les spectres <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C RMN où aucun pic relatif aux EVA n'est présent.

Matsumoto [27] a décrit les bandes relatives à la cristallinité dans les EVOH à 1141 cm<sup>-1</sup> comme étant dues aux liaisons cristallines des motifs alcool vinylique et celles à 720 et 730 cm<sup>-1</sup> correspondant à l'éthylène. Cependant ces dernières ne se manifestent pas pour l'EVOH considéré. Ces bandes d'absorption constatées par Matsumoto [27] pour les copolymères contenant 20% d'alcool polyvinyle semblent disparaître pour des teneurs en VOH supérieures. Il est possible d'attribuer ceci au fait que dans notre cas la phase cristalline est composée majoritairement de motifs VOH en supposant la même composition pour

les phases amorphes et cristallines. De plus la répartition des motifs le long de la chaîne fait que les éthylène pourraient être trop éloignés pour former un enchainement cristallin même local composé exclusivement d'éthylène. En effet, nous avons dénombré précédemment en <sup>13</sup>C RMN la présence de seulement 8% de triade EEE.

Le deux spectres correspondant aux terpolymères montrent le développement des bandes relatives à la fonction ester: 617 cm<sup>-1</sup> (-C-CO-O-), 1020-1180 cm<sup>-1</sup> (-C-C-O- et Ar-CO-O-), 1260 cm<sup>-1</sup> (-C-O- et Ar-CO-O-), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O) ainsi que la première harmonique de la bande des carbonyles à 3414 cm<sup>-1</sup>. Les bandes des noyaux aromatiques apparaissent à 1601, 1584 et 1491 cm<sup>-1</sup> avec une forte tendance pour la dernière à se recouvrir avec la bande des CH<sub>2</sub> à 1450 cm<sup>-1</sup>. Enfin les CH aromatiques apparaissent en trous bandes à 3089, 3062 et 3033 cm<sup>-1</sup>.

Avec l'accroissement dans la composition du terpolymère du nombre de motifs vinylbenzoate, on observe la diminution de l'absorption à 3300 cm<sup>-1</sup> due à la vibration de valence des groupements OH formant des liaisons hydrogènes et son déplacement vers 3500 cm<sup>-1</sup>. De même, l'épaulement à 3600 cm<sup>-1</sup> correspondant aux OH libres diminue d'intensité pour complètement disparaître. Le décalage vers les hautes fréquences de la bande à 3300 cm<sup>-1</sup> signifie une diminution du nombre de liaisons hydrogène, ce qui est synonyme d'une diminution du nombre d'interactions intramoléculaires liées aux groupements hydroxyles. Il est à remarquer la très faible fraction d'alcool libre que représente l'épaulement à 3600 cm<sup>-1</sup> vis-à-vis du nombre total d'alcool. Nous en déduisons que quasiment tous les groupements hydroxyles sont liés dans l'EVOH et les terpolymères dérivés.

Pour le terpolymère avec 5% de motifs VBz, une large bande de vibration des carbonyles est centrée sur 1720 cm<sup>-1</sup> ce qui correspond aux carbonyles liés par des liaisons hydrogènes aux hydroxydes de l'EVOH [28]. Avec l'augmentation de la fraction en VBz, la bande s'affine et se déplace vers 1740 cm<sup>-1</sup>. Cette vibration correspond aux carbonyles libres c-à-d. sans liaison hydrogène. La disparition progressive des carbonyles impliqués dans des interactions polaires a pour conséquence que l'importance de ceux-ci dans la rigidification de la chaîne diminue.

La substitution de motifs d'alcool vinylique fortement cristallisables par un motif vinylbenzoate conduisant à des homopolymères amorphes modifie fortement la structure cristalline de l'EVOH de départ comme nous le montrerons ultérieurement par DSC. La recherche d'absorption impliquant des phases organisées est empêchée par la disparition dans le pied du massif à 1020-1180 cm<sup>-1</sup> de la bande relative aux vibrations des hydroxydes de la phase

Tableau 10. Calcul des déplacements chimiques lors de la substitution des méthyles par des groupements benzoate

Pentade	Cop. E-PP	Effet de R	Cal. (ppm)	Obs. (ppm)	Attribution
-●-●-●-●-●- R R'	46	$2C_{-2}$	42.8	42	B'2
-●-●-●-●-●- R' R	24.9	$2C_{-3}$	21.6	21	B'7

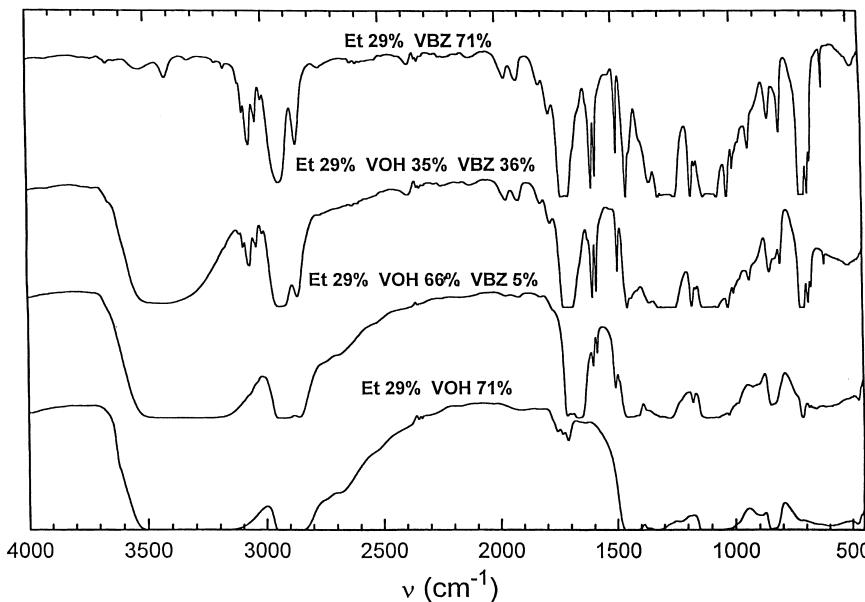


Fig. 6. Spectre d'absorption IR. En bas Copolymère éthylène/alcool polyvinyle. En haut copolymère éthylène benzoate de vinyle. Spectres intermédiaires: terpolymère éthylène/alcool vinylique/vinylbenzoate. Les pourcentages sont molaires.

cristalline à  $1141\text{ cm}^{-1}$ . Il n'est donc pas possible de suivre la diminution de cristallinité par IR.

*Analyse calorimétrique différentielle: DSC.* Des échantillons secs de 8 à 10 mg ont été étudiés. Afin que chaque échantillon ait un passé thermique identique aux autres, ils sont portés à  $200^\circ$  pendant une minute à la vitesse de  $50^\circ/\text{min}$ . La rampe de température lors des mesures est fixée à  $\pm 10^\circ/\text{min}$ .

Sur la Fig. 7, ont été reportées les températures de fusion ( $T_f$ ) et de transition vitreuse ( $T_g$ ) en fonction du pourcentage molaire en motifs vinylbenzoate dans le terpolymère éthylène/alcool vinylique/vinylbenzoate. Le composé présentant 71% molaire en VBz correspond à l'EVOH dont tous les motifs hydroxyles ont été estérifiés. La  $T_f$  diminue très rapidement avec la fraction en VBz pour disparaître aux alentours de

10 mol% de VBz. La diminution de la température de fusion d'un homopolymère, à la suite de l'introduction d'un comonomère amorphe ou d'un solvant dans celui-ci, a été étudiée par Flory [29]. Il en résulte qu'il est possible à l'aide de l'équation (3) de relier la température de fusion d'un homopolymère ( $T_o$ ) et de ses copolymères dérivés ( $T_m$ ) à la teneur en motifs cristallisables ( $X$ ) et à l'enthalpie de fusion du cristal de l'homopolymère  $\Delta H_f$ .

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_o} = -\frac{R}{\Delta H_f} \ln X. \quad (3)$$

Cette équation est basée sur une diminution de la longueur des segments cristallisables et ne tient pas compte de la nature chimique ou de l'encombrement de la partie non cristallisante. L'application de

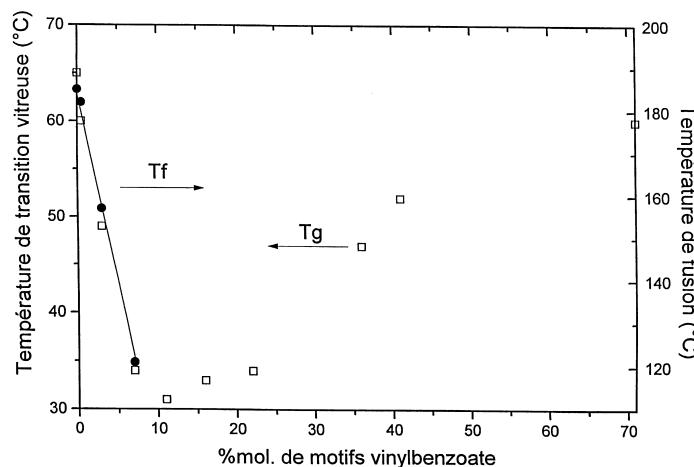


Fig. 7. Températures de transition vitreuse et de fusion des terpolymères éthylène/alcool vinylique/vinylbenzoate ( $29, n, 71 - n$  mol%).

l'équation de Flory à l'EVOH modifié par des motifs vinylacétate a été faite par Yonezu [30], pour des teneurs en VOH de 69 et 56% molaire. Celui-ci calculé des enthalpies de fusion respectives de 590 et 530 cal/mol. Les termes de l'équation (3) sont alors:  $T_m$  et  $T_0$  respectivement les températures de fusion du terpolymère et de l'EVOH initial,  $X$  la fraction molaire en éthylène et en alcool vinylique, et  $\Delta H_f$  l'enthalpie de fusion du cristal du copolymère.

Sur la Fig. 8, est porté l'inverse de la température de fusion des terpolymères en fonction du logarithme de la teneur en éthylène et en alcool vinylique d'après l'équation (3). La pente de la droite ainsi obtenue permet de déterminer l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  du copolymère soit 400 cal/mol pour l'EVOH à 71% molaire d'alcool vinylique.

Cette valeur est surprenante pour deux raisons: elle est tout d'abord largement inférieure aux 708 cal/mol mesurée en DSC comme chaleur latente de fusion de la partie cristalline de l'EVOH. Nous en concluons donc que le  $\Delta H_f$  calculé ne correspond pas à l'enthalpie de fusion de l'EVOH 100% cristallin.

Deuxièmement, entre les résultats de Yonezu [30] (590 cal/mol) et la valeur de 400 cal/mol que nous avons calculée, il existe un écart suffisamment significatif pour que nous supposions que la diminution de la  $T_f$  avec la teneur en motifs vinylbenzoate non cristallisables puisse être dans le cas de l'EVOH, fonction de l'encombrement de ce motif et des réarrangements relatifs qu'il provoque parmi les unités voisines plutôt qu'exclusivement due à la longueur des segments cristallisables.

L'introduction des motifs benzoates de vinyle modifie la température de transition vitreuse. Celle-ci décroît pour passer par un minimum vers 30° proche d'une fraction en motifs vinylbenzoate de 10%. Cette fraction correspondant aussi à la disparition de la phase cristalline. L'origine de cette dépression est double. Tout d'abord la liberté de mouvement de la phase amorphe se trouve accrue par la disparition progressive de la phase cristalline. D'autre part les motifs benzoate du fait de leur encombrement perturbent les groupements hydroxyles en leur voisinage et diminuent ainsi les interactions possibles entre chaînes qui étaient à l'origine de la  $T_g$  élevée du copolymère. Cependant à plus courte distance, comme nous l'avons précédemment montré en IR,

des interactions cabonyle-hydroxyle s'établissent, ce qui limite la chute de  $T_g$ .

Mais avec l'accroissement de la fraction en vinylbenzoate l'IR nous apprend aussi que toutes interactions que ce soit (OH)—(OH) ou (C=O)—(OH) finissent par disparaître. L'augmentation de la  $T_g$  est alors à attribuer à l'effet de l'encombrement du motif benzoate sur la mobilité de la chaîne et aux interactions possibles entre cycles. La  $T_g$  atteinte pour le copolymère EVBz est de 60° contre 85° pour l'homopolymère de PVbz [31]. L'éthylène apparaît donc comme un plastifiant interne à la chaîne à l'instar de l'EVOH.

## CONCLUSIONS

Nous avons montré que l'estérification des copolymères éthylène/alcool vinylique, à forte teneur en groupements hydroxyles était réalisable en solution. Cette réaction conduite avec le chlorure de benzoyle s'est avérée rapide et totale en présence de pyridine. Les alcools pour les faibles taux de conversion (<15%) semblent équiréactifs. Cependant la superpositions des pics en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  pour les taux supérieurs ne permet malheureusement pas de vérifier si ceci reste valable au-delà de 15%. La conjugaison de l'infrarouge et de la DSC a mis en évidence que les variations de la température de transition vitreuse étaient à relier aux modifications des interactions existantes dans le polymère. Enfin l'étude de la diminution de la température de fusion avec la teneur en benzoate a montré que celle-ci était à relier à l'encombrement des motifs benzoates.

*Remerciements*—Cette étude a pu être réalisée grâce au support financier fourni par la Société Alsacienne d'Aluminium et Elf Atochem.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Fedtke, M. and Henning, K., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1989, **28**, 203.
2. Tsuda, M., *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 1936, **1**, 215.
3. Minsk, L. M., Smith, J. G., Van Deusen, W. P. and Wright, J. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, **11**, 302.
4. Colomb, H. O. and Trecker, D. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, **14**, 1659.
5. Wu, T. K. and Overall, D. W., *Macromolecules*, 1973, **4**, 582.
6. Amiya, S., Iwasaki, H. and Fujiwara, Y., *J. Chem. Soc. Japan Chem. Ind.*, 1977, **7**, 1698.
7. Wu, T. K., *J. Polym. Sci. Phys. Edn.*, 1976, **14**, 343.
8. Matsumoto, T., Nakamae, K. and Ochiumi, T., *J. Soc. Fiber Sci. Technol. Japan*, 1973, **30**, T398.
9. Matsumoto, T., Nakamae, K. and Ochiumi, T., *Bull. Ind. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 1974, **52**(2), 36.
10. Patai, S., *The Chemistry of Acyl Halides*. Interscience Publishers, Inc., New York, 1972, p. 177.
11. Hudson, R. F. and Stelzer, I., *J. Chem. Soc.*, 1957, **1**, 213.
12. Hudson, R. F. and Moss, G. E., *J. Chem. Soc.*, 1962, **4**, 5157.
13. Flory, P. J., *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 848.
14. Wu, T. K., Overall, D. W. and Reddy, G. S., *J. Polym. Sci. Phys. Edn.*, 1974, **12**, 901.
15. Wu, T. K., *J. Polym. Sci. Phys. Edn.*, 1966, **8**, 25.
16. Delfini, M., Segre, A. L. and Conti, F., *Macromolecules*, 1973, **6**, 456.
17. Schaefer, J., *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 1975.

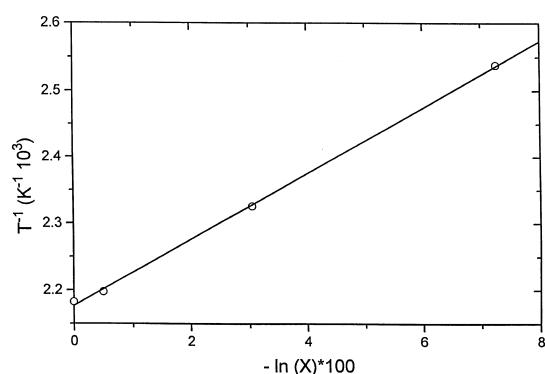


Fig. 8. Température de fusion des terpolymères éthylène/alcool vinylique/vinylbenzoate en accord avec l'équation (3).

18. Moritani, T. and Iwasaki, H., *Macromolecules*, 1978, **11**, 1251.
19. Roussel, R. and Galin, J. C., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1977, **2**, 347.
20. Ito, K. and Yamashita, Y., *J. Polym. Sci. Chem. Edn*, 1965, **3**, 2165.
21. Randall, J. C., *Polymer Sequences Determination*. Academic Press, New York, 1977, p. 116.
22. Lindeman, L. P. and Adams, J. Q., *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 1245.
23. Grant, D. M. and Paul, E. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2984.
24. Levy, G. C. and Nelson, G. L., *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*. Wiley, New York, 1972, p. 38.
25. Siesler, H. W. and Holland-Moritz, K., *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*. Dekker, New York, 1980.
26. Dunn, Y. S., *Polyvinylalcohol Development*, ed. C. A. Finch. Wiley, New York, 1992.
27. Matsumoto, T., Nakamae, K., Oka, H. and Kawarai, S., *Sen'i Gakkaishi*, 1974, **30**, T391.
28. Coleman, M. M., Yang, X., Zhang, H. and Painter, P. C., *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1993, **3**, 295.
29. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, New York, 1953.
30. Yonezu, K., Tokho, M., Aoyama, A. and Okaya, T., *Chem. Express*, 1987, **2**, 523.
31. Pizzirani, G., Magagnini, P. and Giusti, P., *J. Polym. Sci. Phys. Edn*, 1971, **9**, 1133.