

montrent que l'approximation est excellente, par rapport à la valeur expérimentale, lorsqu'on néglige toutes les dispositions de valences contenant des triangles, les autres étant traitées rigoureusement. Elle est meilleure que la valeur rigoureuse obtenue avec toutes les figures de la série indépendante ou celles obtenues en passant par l'équation séculaire. La qualité de cette approximation est confirmée par des calculs analogues faits sur le propène et le butadiène.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse)

102. Sur les polymères séquencés V

Nouvel exemple d'ablation de greffons par la simple action d'un solvant sélectif

par Jacques Vuilleminot, Gérard Riess et Albert Banderet

(6 III 61)

Dans un précédent article, nous avons signalé¹⁾ qu'il semble possible, dans certains cas, de détacher le polystyrène ou le polyméthacrylate de méthyle greffés sur du polyisobutylène, simplement par action d'un solvant sélectif de l'une des deux séquences.

Cette ablation de greffons avait été mise en évidence par une baisse notable de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du produit à la suite de ce traitement au solvant sélectif, et par le fait qu'une extraction avec ce même solvant, après ce traitement, permet la séparation nette des deux séquences constituantes, ce qui est impossible en présence du greffé.

Les polymères greffés étudiés avaient été préparés à partir de peroxydes de polyisobutylène qui semblent porter leurs groupes peroxydes tant en bout de chaîne que le long de celle-ci²⁾. Si, au cours de la réaction de greffage, un groupe peroxyde situé vers le milieu de la chaîne n'avait pas réagi, il pourrait se décomposer ensuite, au cours du traitement par le solvant sélectif, en provoquant une coupure de la chaîne qui le porte, et par conséquent une baisse de $[\eta]$ indépendante de toute ablation de greffon.

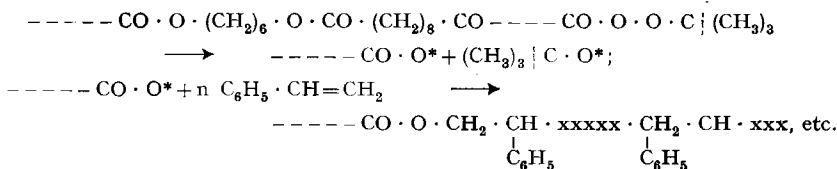
D'autre part, on ne dispose pas de moyen d'étude des greffons fixés sur le polyisobutylène, de sorte que l'on ne peut pas s'assurer par le calcul que $[\eta]$ obtenu à la suite du traitement par le solvant sélectif correspond bien à ce que l'on devrait attendre si tous les greffons avaient été détachés.

Il était donc opportun de répéter ces expériences sur un polymère séquencé dont chacune des séquences peut être caractérisée.

En faisant réagir un polyester, le polysébaçate d'hexanediol-1,6 dûment caractérisé par son poids moléculaire \bar{M} et porteur en bout de chaîne d'un groupe perester, sur le styrène monomère, on peut espérer greffer au bout de la chaîne polyester une séquence styrène.

¹⁾ PH. BORREL, G. RIESS & A. BANDERET, Bull. Soc. chim. France, 1961, 354.

²⁾ PH. BORREL, G. RIESS & A. BANDERET, Bull. Soc. chim. France 1960, 1625.



Par hydrolyse, on peut détruire la séquence polyester et recueillir la séquence polystyrène inaltérée pour en mesurer \bar{M} ; il est alors facile de calculer $[\eta]$ qu'aurait le produit au cas où toutes les liaisons entre polyester et polystyrène auraient disparu. Si certains groupes n'avaient pas réagi au cours de la réaction de greffage, ils pourraient se scinder au cours du traitement par le solvant sélectif. Mais comme ils sont en bout de chaîne, ils ne détruiront que le chaînon terminal sans provoquer une baisse notable de \bar{M} ou de $[\eta]$.

Obtention du polymère greffé

Préparation du polysébacate d'hexanediol portant un groupe perester. – 1) Selon BATZER³⁾, on fait bouillir dans un ballon à reflux spécialement conçu 82,6 g (0,7 mole) d'hexanediol-1,6⁴⁾, 145,6 g (0,721 mole) d'acide sébacique⁴⁾ et 22,8 g (0,133 mole) d'acide paratoluènesulfonique⁴⁾ dissous dans 912 g (9,91 moles) de toluène. Pendant les deux premières heures, les vapeurs condensées sont rassemblées dans un décanteur qui permet d'éliminer les grandes quantités d'eau formées, avant de renvoyer le toluène dans le ballon réactionnel. Par la suite, quand il importe d'éliminer l'eau le mieux possible, les vapeurs condensées passent à travers un récipient bourré de fil de sodium frais avant de retourner au ballon réactionnel.

Après 32 h on arrête le chauffage et verse le contenu du ballon dans 3 fois son volume de méthanol. Le précipité est redissous dans 1 l de toluène et reprécipité de la même façon.

On obtient avec un rendement de 70 à 75% un produit de $[\eta] = 25,85$ cgs (mesure faite dans le benzène à 20°). Selon BATZER⁵⁾, on a :

$$[\eta] = 4,21 \cdot 10^{-1} \cdot \bar{M}_n^{0,69},$$

d'où

$$\bar{M}_n = 11\,000.$$

En titrant en présence de phénolphthaléine le polymère dissous dans le benzène par une solution de méthanolate de sodium dans le méthanol, on trouve qu'il contient environ 1,5 groupe CO_2H par molécule. Il faut dire que le virage de ce dosage acidimétrique n'est pas très net.

2) Ce produit est alors fractionné selon BATZER⁶⁾. A une solution à 15% en poids du polyester dans le benzène maintenue à 25°, on ajoute du méthanol jusqu'à apparition d'un trouble. On chauffe pour faire disparaître le trouble et ramène le système à 25°. On laisse décanter à 25° et soutire la phase inférieure, d'où l'on fait précipiter le polymère par une forte addition supplémentaire de méthanol. Le produit, séché 48 h à 35°, a un \bar{M}_n de 14 500 ($[\eta] = 29,5$) et représente 39% du polymère engagé dans ce fractionnement.

3) Pour éviter, par la suite, différentes réactions parasites, il importe de munir la chaîne polyester d'un groupe carboxy à chacune de ses extrémités. On y parvient facilement en estérifiant par l'anhydride phtalique les groupes alcools restés en bout de chaîne.

10 g de polyester sont dissous dans 150 ml de benzène anhydre. On ajoute 5 g d'anhydride phtalique et chauffe 20 h à reflux. Le produit est reprécipité 2 fois du benzène par le méthanol pour éliminer totalement l'anhydride phtalique puis séché à 35° à poids constant. On trouve alors, par dosage acidimétrique et mesure de \bar{M}_n viscosimétrique, 1,9 à 2 groupes carboxy par chaîne.

Pour préparer le perester nécessaire à nos essais, il faut préparer le chlorure d'acide.

³⁾ H. BATZER & H. LANG, Makromol. Chem. 75, 327 (1955).

⁴⁾ Produit fourni par la maison FLUKA et engagé sans purification supplémentaire.

⁵⁾ H. BATZER, Angew. Chem. 66, 519 (1954).

⁶⁾ H. BATZER, Makromol. Chem. 5, 5 (1950).

Une solution benzénique à 15% en poids de polyester phtalé est traitée au bouillon par le cinquième du poids du polyester engagé de SOCl_2 préalablement distillé sur huile de lin. Le produit est reprécipité 2 fois du benzène anhydre par la ligroïne 40/60, puis séché 24 h sous vide à 25° sur NaOH en pastilles. On vérifie que $[\eta]$ du chlorure d'acide obtenu est le même que celui du polyester phtalé de départ. Il n'y a donc pas eu de dégradation. Les dosages de chlore que l'on peut faire après minéralisation à la bombe de PARR sont décevants en ce sens que le taux de chlore baisse régulièrement pendant le séjour du produit dans le dessiccateur. Il semble que les dernières traces de SOCl_2 ne s'éliminent que très péniblement. Dans ces conditions, nous avons renoncé à doser le chlore du chlorure d'acide.

A une solution benzénique à 15% en poids de ce produit, on ajoute 6 g de pyridine et 2 g d'hydroperoxyde de butyle tertiaire⁷⁾ par 10 g de produit engagé. On agite pendant une quinzaine d'heures en maintenant une température de 35°-40°. On reprécipite deux fois du benzène par la ligroïne 40/60 et titre les groupes peroxydes par la méthode de ÜBERREITER & SORGE⁸⁾, légèrement modifiée⁹⁾. Le produit obtenu, de \bar{M}_n 14500 titre 0,6 groupe perester par molécule.

Greffage du polyester perester. - 1) Le styrène nécessaire est lavé à la soude caustique à 10%, puis à l'eau jusqu'à neutralité, séché sur Na_2SO_4 calciné et distillé sous pression réduite d'azote industriel.

La solution benzénique de perester est placée dans une bouteille à pression, débarrassée d'oxygène par passage d'azote industriel et additionnée de la quantité voulue de styrène monomère. On purge encore à l'azote industriel et capsule. La bouteille est maintenue 24 h à 80°. Ensuite, le contenu de la bouteille est versé dans un grand volume de méthanol, et le précipité recueilli, séché à 35°.

2) *Caractérisation des produits obtenus.* La comparaison du poids de produit ainsi recueilli à celui du polyester engagé donne le taux de polystyrène, greffé ou non. On trouve, par dosage de peroxyde, que 30 à 50% seulement des groupes peresters engagés ont réagi. On caractérise chaque préparation par la mesure de sa viscosité intrinsèque $[\eta]$; dans le benzène à 25°.

Enfin, on isole la fraction polystyrène en la libérant de tout le polyester qui y est greffé ou seulement mélangé, de la façon suivante:

On garnit un tube de 2 g de produit dissous dans 20 ml de dioxanne et de 20 ml d'une solution aqueuse d' H_2SO_4 à 15%. On scelle le tube et le maintient, au minimum, 18 h à 104°. L'insoluble est redissous dans le dioxanne, reprécipité par le méthanol, filtré et séché. On en mesure la viscosité intrinsèque $[\eta_{\text{pst}}]$ dans le benzène à 25°. Nous avons préparé ainsi trois échantillons (A, B et C) de polyester greffé.

Tableau I. *Viscosités intrinsèques $[\eta]$ du polyester greffé et $[\eta_{\text{pst}}]$ du polystyrène récupéré par hydrolyse*

| Echantillon | Produits engagés en g | | | Propriétés du produit obtenu | | |
|-------------|-----------------------|---------|---------|------------------------------|----------|-----------------------|
| | Perester | Styrène | Benzène | Taux de polystyrène en % | $[\eta]$ | $[\eta_{\text{pst}}]$ |
| A | 5 | 10 | 80 | 18,5 | 32,4 | 29,0 |
| B | 10 | 36 | 40 | 52,5 | 52,0 | 60,4 |
| C | 10 | 54 | 40 | 65 | 69,0 | 75,4 |

Etude de l'action d'un solvant sélectif. - Nous avons lieu de croire que l'ablation des greffons d'un polymère séquencé se fait sous l'action d'un solvant de l'une des séquences, non solvant de l'autre.

⁷⁾ Nous tenons à remercier ici très chaleureusement les Etabl. ELEKTROCHEMISCHE WERKE MÜNCHEN (Höllriegelskreuth) qui ont mis gracieusement à notre disposition toute une gamme de peroxydes, dont celui-là.

⁸⁾ K. ÜBERREITER & G. SORGE, *Angew. Chem.* 68, 352, 486 (1956).

⁹⁾ G. RIESS & A. BANDERET, *Bull. Soc. chim. France* 1959, 51.

Dans ce cas particulier, nous avons utilisé l'isopropanol solvant du polyester au-dessus de 40°, non solvant du polystyrène. Le traitement consiste simplement à faire bouillir à reflux une suspension du polymère dans l'isopropanol. On évapore ensuite l'isopropanol à sec à 50° sous vide et mesure $[\eta_f]$ du produit ainsi traité, dans le benzène à 25°. Cet $[\eta_f]$ est nettement inférieur à $[\eta_i]$. Nous avons vérifié que pareil traitement n'affecte ni la viscosité intrinsèque du polyester, ni celle du polystyrène. Il ne semble donc pas qu'une réaction de transestérification joue un rôle important.

Soit maintenant $[\eta_c]$ la viscosité intrinsèque du polyester peroxydé de départ, $[\eta_{pst}]$ celle du polystyrène recueilli après hydrolyse et x le taux de polystyrène dans le polymère greffé à l'étude. Si, après le traitement à l'isopropanol, les deux espèces de polymères existent côte à côte sans qu'il existe de liaison chimique entre elles, on aurait pour la viscosité intrinsèque de leur mélange $[\eta_{calculé}]$

$$[\eta_{calculé}] = x \cdot [\eta_{pst}] + (1 - x) \cdot [\eta_c].$$

Le tableau II montre une assez bonne concordance entre les valeurs de $[\eta_f]$ et de $[\eta_{calculé}]$.

Tableau II. *Comparaison des viscosités intrinsèques mesurées et calculées après ablation des greffons*

| Avant traitement | | Après traitement | |
|------------------|------------|----------------------|-------------------------------|
| Echantillon | $[\eta_i]$ | mesuré $[\eta_f]$ | calculé $[\eta_{calculé}]$ |
| A | 32,4 | 29,2 | 29,3 |
| B | 52,0 | 44,0 | 45,7 |
| C | 69,0 | 57,5 | 59,2 |

On est en droit de penser que le traitement à l'isopropanol a brisé toutes les charnières liant polyester et polystyrène, puisqu'on a atteint pratiquement la valeur de viscosité intrinsèque calculée dans cette hypothèse. On peut considérer la valeur de $[\eta_i]$ nettement supérieure à $[\eta_{calculé}]$ comme la preuve qu'il existe des liaisons entre polyester et polystyrène, c'est-à-dire que le produit résultant de la réaction de greffage contient effectivement du polymère greffé.

Dans certains cas, nous avons poussé plus loin les vérifications. Le produit ayant subi l'action décrite de l'isopropanol a été extrait avec ce solvant au KUMAGAWA. L'examen du tableau III qui résume les expériences faites sur (C), l'un des trois produits décrits dans cet article, montre que la fraction insoluble, le polystyrène, est comparable en poids et en viscosité intrinsèque à celle que l'on sépare par hydrolyse. La fraction soluble, le polyester, est complètement détruite par la méthode d'hydrolyse décrite; après cette opération, il ne précipite plus rien par adjonction de méthanol. On constate par ailleurs une baisse de viscosité intrinsèque de cette fraction polyester par rapport à celle du polyester perester engagé, baisse qu'il faut mettre en parallèle avec le fait, que, au Tableau II, les valeurs calculées sont toutes un peu supérieures aux valeurs mesurées.

On peut admettre que ce sont les groupes peresters n'ayant pas été scindés au cours de la réaction de greffage qui ont réagi au cours du traitement à l'isopropanol et qui ont quelque peu dégradé le polyester.

Tableau III. *Comparaison des constituants polystyrène et polyester séparés par extraction ou par hydrolyse à partir de l'échantillon C*

| | Fraction Polyester | | Fraction Polystyrène | |
|-------------------------|--------------------|----------|----------------------|----------|
| | Taux en % | $[\eta]$ | Taux en % | $[\eta]$ |
| Polymère engagé | | 29,5 | | |
| Hydrolyse | 35 | | 65 | 75,4 |
| Extraction | 31 | 23,8 | 69 | 76,4 |

Conclusions. – Il semble bien que la synthèse décrite permette de préparer un mélange contenant à côté d'homopolyester et d'homopolystyrène, un polystyrène greffé, à l'une de ses extrémités au moins, d'un chaînon polyester.

D'autre part, il semble que l'isopropanol détache les greffons polyester du tronc polystyrène, et les mesures de viscosité faites font croire que la rupture a lieu sensiblement à la charnière des deux séquences.

Nous tenons à remercier bien sincèrement ici la SOCIÉTÉ D'ELECTROCHIMIE D'UGINE de l'aide matérielle qu'elle a accordée à l'un d'entre nous (J. V.), lui permettant ainsi de mener à bien ce travail.

RÉSUMÉ

On décrit un nouvel exemple de polymère greffé dont il semble possible de détacher les greffons par la simple action d'un solvant sélectif.

Ecole Supérieure de Chimie, Mulhouse

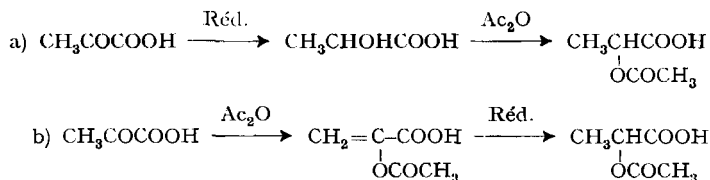
103. Sur la dismutation de l'acide pyruvique par l'anhydride acétique

par Jacques Monnin

(30 III 61)

Dans un précédent mémoire¹⁾ nous avons constaté que l'action de l'anhydride acétique sur l'acide pyruvique produisait une quantité appréciable d'acide O-acétyllactique, principalement sous forme d'anhydrides.

Pour interpréter cette réaction inattendue, nous avons pensé d'abord à une réduction de l'acide pyruvique suivie d'une acétylation par l'anhydride acétique, ou vice versa, selon les schémas a) ou b).



¹⁾ J. MONNIN, Helv. 43, 1733 (1960).