

## Reactions de Sulfopropylation, Cyanoethylation et Greffage d'Acrylonitrile sur l'Alcool Polyvinylique et le Poly[ethylene Methylenebis(4-phenyl Carbamate)]

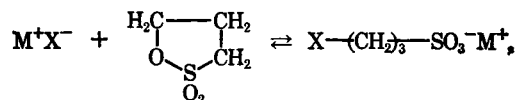
J. C. GALIN,\* *Laboratoire de Recherches Rhodiacéta, Lyon, France*

### Synopsis

By using "dimsyl sodium" or sodium hydride as metallating agent, it is possible to obtain without degradation the sodium derivatives of poly(vinyl alcohol) or of polyurethanes in homogeneous solution in dimethylsulfoxide or dimethylformamide. These metallated polymers have been successfully reacted with calculated amounts of propane sultone and then of acrylonitrile to produce sulfonated, cyanoethylated, and acrylonitrile graft copolymers. The copolymers thus obtained present two characteristic properties: (1) they are anionic polyelectrolytes offering a good affinity toward cationic dyes, and (2) they are compatible, either in solution or in solid state, with acrylic and modacrylic fiber-forming polymers.

### INTRODUCTION

La propane-sultone présente un caractère électrophile accusé qui en fait un réactif de choix pour la fixation d'un groupement acide ou sel propane-sulfonique sur les agents nucléophiles les plus variés<sup>1-3</sup>:



$M^+ = H^+$  ou cation alcalin.

Dans le domaine de la chimie macromoléculaire, les propriétés caractéristiques qu'entraîne la présence d'un groupement anionique sulfonate (hydrophilie, affinité pour les colorants cationiques, antistaticité, etc.) sont à l'origine des très nombreux essais de sulfopropylation. Les travaux ont porté sur les polymères hydroxylés naturels: cellulose, amidon ou amylose,<sup>2,4-8</sup> dextrane;<sup>9</sup> sur les polymères de synthèse hydroxylés ou azotés: alcools polyvinylique<sup>10</sup> et polyméthylénique,<sup>11</sup> poly(vinyl-2-pyridine),<sup>12</sup> polyéthylèneimine,<sup>13</sup> polyuréthanes;<sup>14,15</sup> enfin sur des polystyrènes "vivants."<sup>16</sup>

Nous ferons part ici des résultats obtenus dans la préparation des dérivés sulfopropylés et cyanoéthylés ou greffés d'acrylonitrile de l'alcool

\* Adresse actuelle: Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, Rue Boussingault, 67—Strasbourg, France.

polyvinylique (PVA) et d'un polyuréthane linéaire éthylène-glycol-4,4'-diphénylméthane diisocyanate (PU). Ces polyélectrolytes présentent une certaine compatibilité avec les polymères acryliques et modacryliques de base pour fibres synthétiques et, utilisés comme additifs, permettent une amélioration sensible de leur affinité teintoriale.<sup>17</sup>

## PARTIE EXPERIMENTALE

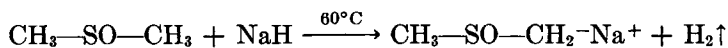
### Solvants, Réactifs, Polymères

Le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) sont distillés deux fois sous vide et sous azote, et conservés sur tamis moléculaire Linde 4 Å; leur teneur en eau, déterminée par K. Fisher, n'excède pas 20 ppm.

La propane-sultone (Shell) est recristallisée deux fois dans le solvant binaire acétone-éther (1 vol/1 vol);  $T^{\circ}\text{C}$  fusion: 31°C.

L'acrylonitrile (AN) est purifié suivant la méthode de Bamford et al.,<sup>18</sup> puis distillé sous azote et sur hydrure de calcium juste avant utilisation.

Les solutions de "dimsyl sodium" sont préparées à partir de quantités déterminées d'hydrure de sodium (HNA Fluka, dispersion à 50% dans l'huile) et de DMSO selon la méthode de Corey et Chaykovsky.<sup>19</sup>



Le PVA est un polymère industriel japonais de la Société Kurashiki d'indice d'ester 0,1. Il est purifié par extraction à l'eau à température ambiante.

Les polyuréthanes utilisés résultent de la polycondensation de l'éthylène-glycol (distillé deux fois sous vide) et du 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (purifié par recristallisation dans l'hexane<sup>20</sup>) en solution dans le DMSO à 80°C en l'absence de tout catalyseur, d'après le mode opératoire préconisé par Lyman.<sup>21</sup>

Les principales caractéristiques du PVA et du PU sont rassemblées dans le Tableau I.

### Mise en Oeuvre des Réactions

Toutes les réactions successives de métallation, sulfopropylation, et de cyanoéthylation s'effectuent en atmosphère d'argon dans un appareil en Pyrex décrit par ailleurs.<sup>24</sup>

**La Réaction de Métallation.** La réaction de métallation du PVA s'effectue à température ambiante par addition lente d'un volume constant d'une solution de "dimsyl sodium" de concentration variable suivant le degré de métallation recherché (0,25 à 2*N*) à la solution de PVA dans le DMSO (1 mole/l.). Le milieu réactionnel devient progressivement très visqueux, et il est nécessaire de maintenir une agitation vigoureuse tout au long de l'opération.

La réaction de métallation du PU s'effectue selon le protocole opératoire

TABLEAU I  
Caractéristiques des Polymères de Départ

Référence	Motif structural	$[\eta]$ , dl/g	$\bar{M}_w$
PVA	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$	0,740	108 600 <sup>a</sup>
1	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{O} - \text{C} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \end{array} \right]_n$	0,159	5 200 <sup>b</sup>
2		0,330	14 600 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $[\eta] = 4,42 \times 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,64}$ ; H<sub>2</sub>O, 25°C.<sup>22</sup>

<sup>b</sup>  $[\eta] = 3,64 \times 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,71}$ ; DMF, 25°C.<sup>23</sup>

décrit par Beachell et ses collaborateurs<sup>25</sup> par addition à 0°C d'une quantité calculée d'HNa à la solution du PU dans le DMF (0,2 mole/l.).

**La Réaction de Sulfonation.** On additionne à température ordinaire aux solutions de polymères métallés une quantité calculée de propane-sultone dissoute dans le minimum du solvant correspondant; dans tous les cas [propane-sultone]/[sites métallés]  $\leq 1$ . La viscosité du milieu réactionnel décroît brusquement alors que sa température croît sensiblement. On poursuit l'agitation pendant 30 min à 50°C. On récupère les polymères par précipitation dans l'acétone et les purifie par extraction à l'acétone sous reflux.

**La Réaction de Cyanoéthylation et de Greffage d'AN.** La réaction de cyanoéthylation s'effectue sur les polymères métallés dont une fraction seulement des sites anioniques a été utilisée pour la sulfopropylation.

Dans le cas du PVA, on additionne goutte à goutte à la solution de polymère métallé et sulfopropylé une quantité connue d'AN en maintenant la température du milieu réactionnel à 20°C. On poursuit l'agitation pendant 2,5 heures après la fin d'addition du monomère. Après acidification par HCl concentré, on ajoute sous vive agitation dans le milieu réactionnel de l'acétone jusqu'à l'obtention d'un trouble net stable. On poursuit alors la précipitation par addition d'éther éthylique jusqu'à la séparation du polymère sous forme d'une phase gonflée; on sépare cette phase, la disperse dans du méthanol sous reflux et la précipite dans un grand excès d'éther. Le polymère est filtré, purifié par extraction à l'éther sous reflux et séché sous vide à 50°C.

Dans le cas du PU, l'addition d'AN s'effectue à 0°C, et on poursuit l'agitation pendant 2 heures à cette température. Après acidification du milieu réactionnel à froid par HCl concentré, on récupère le polymère par précipitation dans le mélange à volumes égaux d'isopropanol et d'éther éthylique. Le polymère est purifié et séché comme précédemment.

### Caractérisation des Polymères

**Fractionnement des Polymères.** Les dérivés sulfopropylés et cyanoéthylés sont fractionnés par dissolution sélective dans H<sub>2</sub>O ou l'acétone sous reflux.

**Analyse Chimique des Polymères.** On détermine sur les échantillons: (1) les teneurs en S (Schoeniger) et N (Kjeldahl); (2) l'acidité totale, exprimée en milliéquivalents sites acides par kg de polymère, par dosage potentiométrique des groupements —SO<sub>3</sub>H après passage des solutions de polymère (H<sub>2</sub>O pour le PVA, DMF pour les PU) sur résine échangeuse d'ions Amberlyst-15 (Rohm-Haas).

**Viscosités Intrinsèques des Polymères.** Les mesures sont effectuées à 25°C (dans H<sub>2</sub>O pour le PVA, le DMF pour les PU) dans un viscosimètre à écoulement capillaire. Les viscosités intrinsèques sont calculées suivant la méthode de Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2c.$$

## Essais de Compatibilité, Teinture des Films

Nous avons déterminé la compatibilité des dérivés sulfopropylysés et cyanoéthylés du PVA et du PU avec différents polymères de base pour fibres artificielles et synthétiques par examen au microscope en contraste de phase des films (15  $\mu$  d'épaisseur moyenne) obtenus par coulage des solutions homogènes des mélanges des polymères dans le DMF ou le DMSO et évaporation du solvant sous vide à 50°C pendant 1 heure.

TABLEAU II  
Caractéristiques des Polymères Témoins

Référence	Comonomère		Acidité, <sup>a</sup> meq/ kg	[ $\eta$ ], dl/g (DMF, 25°C)	$\bar{M}_w$
	Structure	Teneur, %			
PAN	—	—	20	1,32 <sup>b</sup>	101 000
PAN-PMAM	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	6,2	35	1,86 <sup>c</sup>	149 500
PAN-PVCl <sub>2</sub>	—CH <sub>2</sub> —CCl <sub>2</sub> —	30,0	64	1,66	

<sup>a</sup> Dosage potentiométrique d'après Kirby et Baldwin.<sup>26</sup>

<sup>b</sup> [ $\eta$ ] =  $2,33 \times 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,76}$ , d'après Cleland et Stockmayer.<sup>27</sup>

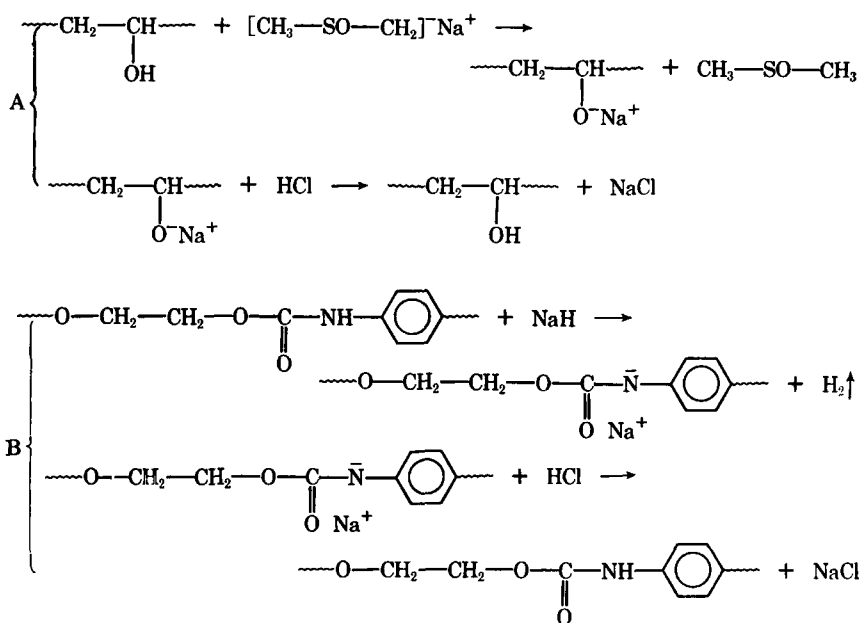
<sup>c</sup> [ $\eta$ ] =  $6,59 \times 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,66}$ , d'après Chinai et Schneider,<sup>28</sup> pour des polymères statistiques PAN-PMAM homogènes renfermant 10% PMAM.

On effectue la teinture des films en phase hétérogène dans l'eau sous reflux à pH 4 (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H/CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na) en présence du colorant cationique pur CI Basic Blue 71 (Color Index 2e. édition), et le dosage du colorant fixé par spectrométrie après étalonnage préalable dans le solvant mixte: carbonate de propylène 45/carbonate d'éthylène 45/eau 10. Nos essais ont porté sur l'acétate de cellulose secondaire (cell. acet., % acétyl = 39,4), le triacétate de cellulose (cell. triacet.), le polyacrylonitrile (PAN) et des copolymères à base de PAN porteurs de quelques groupements acide dont les principales caractéristiques figurent dans le Tableau II.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

## Métallation du PVA et du PAN

Afin de vérifier la sélectivité de la réaction de métallation et l'absence de toute dégradation, nous avons hydrolysé une fraction du polymère métallé et comparé sa viscosité intrinsèque et son spectre infrarouge à ceux de son homologue de départ; les cycles des transformations correspondent respectivement aux schémas réactionnels A et B pour le PVA et le PU:



L'identité des spectres infrarouge des polymères avant métallation et après hydrolyse confirme que la réaction n'entraîne aucune autre modification chimique de la chaîne.

L'examen des résultats rassemblés dans le Tableau III montre:

TABLEAU III  
Variations de  $[\eta]$  en Fonction du Taux de Métallation<sup>a</sup>

PVA		PU 1	
Taux de métallation théorique, $\frac{[\text{DMSO}-\text{Na}^+]}{[\text{OH}]_0} \times 100$	$[\eta]$ , dl/g (H <sub>2</sub> O, 25°C, après hydrolyse)	Taux de métallation théorique, $\frac{[\text{HNa}]}{[\text{NH}]_0} \times 100$	$[\eta]$ , dl/g (DMF, 25°C, après hydrolyse)
0	0,78	0	0,159
10	0,78		
20	0,79	20	0,149
40	0,78	40	0,151
50	0,79		
60	0,84	60	0,165
80	0,79	80	0,148

<sup>a</sup>  $[\text{OH}]_0$  et  $[\text{NH}]_0$  désignent les concentrations initiales en groupements —OH et —NH.

1. Que les variations de viscosité intrinsèque pour le PVA sont négligeables, même pour des taux de métallation élevés voisins de 80%; ceci exclut toute dégradation du polymère au cours de la réaction.

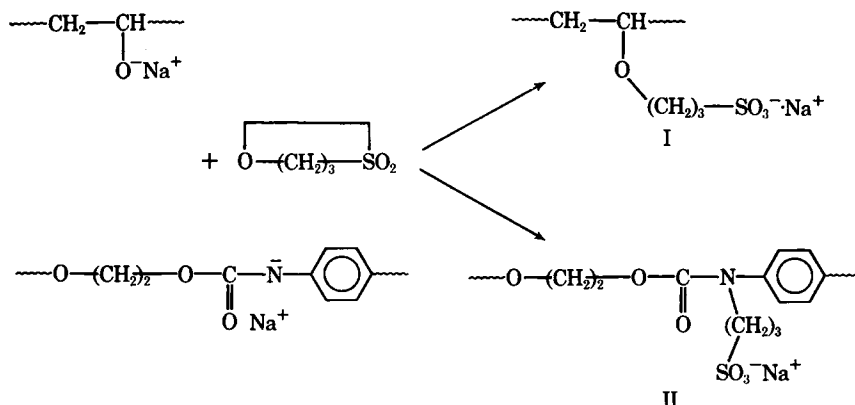
2. Que pour le PU, par contre, la chute de viscosité intrinsèque peut atteindre 6,8% pour un degré de métallation de 80%; ceci implique une dégradation limitée du polymère et confirme les données de Beachell<sup>29</sup> qui limite à 15%, le taux de métallation maximum possible sans dégradation. A cet égard, le polyuréthane homologue dérivé du 2,4-toluène diisocyanate présente une bien meilleure stabilité, sa masse moléculaire demeurant inchangée même pour un rapport [NaH]/[uréthane] = 2.<sup>25</sup>

Le "dmsyl sodium" préconisé pour le dosage des alcools et des "acides faibles" par Gilbert,<sup>30</sup> et déjà utilisé comme agent de métallation des protéines<sup>31</sup> semble être le réactif de choix pour la préparation des dérivés sodés du PVA et d'autres polymères hydroxylés naturels ou synthétiques en milieu DMSO: (1) taux de métallation quantitatif et déterminé dans un large domaine par le seule rapport [réactif]/[polymère]; (2) obtention du macroalcoolate en l'absence de tout autre dérivé alcalin en phase homogène, dans un solvant aprotique qui exalte sa basicité et son pouvoir nucléophile; (3) régénération du solvant comme sous-produit de la réaction.

Les agents de métallation plus classiques comme les solutions aqueuses très alcalines,<sup>10,32</sup> le sodium dans l'ammoniac liquide,<sup>10,33</sup> les alcoolates alcalins<sup>10</sup> et même les radicaux-ions du type naphthalène-sodium ou biphenyl-sodium en milieu tétrahydrofurane<sup>33,34</sup> peuvent également convenir, mais ils ne présentent cependant pas d'aussi nombreux avantages.

### Sulfonation du PVA et du PU

Elle correspond au schéma suivant:



Nos principaux résultats figurent dans les Tableaux IV et V où nous avons calculé le rendement de la réaction par rapport à la propane-sultone d'après l'analyse chimique des polymères. L'accord entre dosage élémentaire de S et le dosage potentiométrique des groupements sulfoniques est satisfaisant pour le PVA (mieux que 2,3%), mais l'est moins pour le PU (mieux que 8%) par suite des difficultés de leur dosage potentiométrique en milieu DMF.

TABLEAU IV  
Sulfopropylation du PVA\*

Taux de métaallation, [DMSO-Na <sup>+</sup> ] [OH] <sub>0</sub> × 100	Taux de sulfonation, [(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] [OH] <sub>0</sub> × 100	Analyse élémentaire % S		Rdt. %	Dosage potentiométrique —SO <sub>3</sub> H		Rdt. %
		Théor.	Exp.		Théor.	Exp.	
10	10	5,48	4,89	89,2	1710	1510	88,3
20			4,95	90,4			
20	20	8,79	7,85	89,3	2750	2430	88,4
30			7,73	88,0			
40	30	11,01	10,38	94,3	2440		
50	50	13,79	12,55	91,0	4310	3830	88,9
80	80	16,08	14,35	89,2	5020	4410	87,9

\* [OH]<sub>0</sub> désigne la concentration initiale en groupements —OH.

TABLEAU V  
Sulfopropylation du Polyuréthane PU I\*

Taux de métaallation, [HNH] <sub>0</sub> [NH] <sub>0</sub> × 100	Taux de sulfonation, [(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] [NH] <sub>0</sub> × 100	Analyse élémentaire % S		Rdt. %	Dosage potentiométrique —SO <sub>3</sub> H		Rdt. %
		Théor.	Exp.		Théor.	Exp.	
20	20	3,46	3,10	89,6	1080		
30			3,29	95,0			
40	40	5,99	3,35	97,0	1870	1640	87,7
60	60	7,92	7,77	98,1	2475	2240	90,5
80	80	9,44	9,10	96,4	2950		

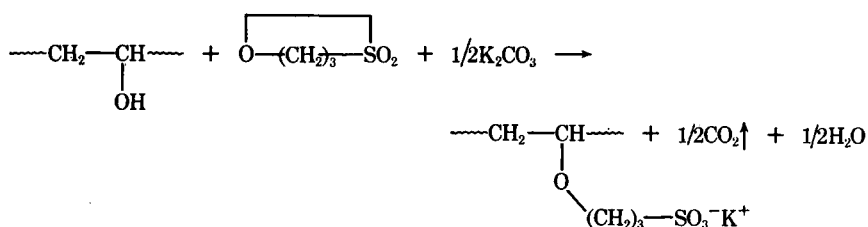
\* [NH]<sub>0</sub> désigne la concentration initiale en groupements —NH.



De façon générale le rendement de la sulfonation est élevé, de l'ordre de 90%; dans le cas du PU plus particulièrement, il semble que le rendement puisse être encore amélioré en utilisant un rapport [sites métallés]/[propane-sultone] supérieur à l'unité.

La réaction de la propane-sultone sur les dérivés sodés du PVA et du PU est donc pratiquement quantitative et conduit dans un très large domaine de composition à des copolymères statistiques porteurs d'unités monomères anioniques du type I et II.

Goethals et Natus<sup>10</sup> ont récemment réalisé la sulfonation directe du PVA par la propane-sultone en phase homogène dans le DMSO à 85°C suivant le schéma réactionnel



Dans les conditions opératoires sélectionnées, le degré de substitution maximum atteint n'est que de 56% des groupements —OH, malgré une durée de réaction prolongée, 16 heures, et malgré la mise en oeuvre d'un grand excès de réactif [propane-sultone]/[—OH]<sub>0</sub> = 2. Notre système, par contre, permet d'atteindre en 30 min à 50°C des taux de substitution allant jusqu'à 70% sans perte de propane-sultone.

Par ailleurs, nos propres essais montrent que l'on peut étendre avec plein succès aux dérivés métallés des uréthanes une réaction plus classique pour les amides, les sulfonamides, les imides ou leurs dérivés alcalins.<sup>35</sup>

### Propriétés des PVA et du PU Sulfopropylés

Les propriétés de solubilité des dérivés sulfopropylés du PVA et du PU dépendent du degré de substitution et du degré de salification des groupes sulfoniques:

1. Les PVA sulfonés sous forme sel de sodium conservent dans tout le domaine de composition leur solubilité dans H<sub>2</sub>O et le DMSO. Dans le glycol, ils donnent des gels jusqu'à des taux de sulfonation de 20%, puis deviennent intégralement solubles. Ils gonflent, puis passent partiellement en solution dans des solvants très polaires comme le DMF ou la N-méthylpyrrolidone pour des taux de sulfonation supérieurs à 20%.

2. Les PU sulfonés (sous forme sel de sodium) demeurent intégralement solubles dans les solvants du polymère de départ comme le DMSO et la NMP, mais leur solubilité dans le DMF décroît pour des taux de sulfonation ≥ 60%. Pour des taux de sulfonation supérieurs à 20%, ils deviennent intégralement solubles dans H<sub>2</sub>O.

Les PU sulfonés présentent pour des concentrations inférieures à 10% une assez bonne compatibilité, tant en solution qu'à l'état solide, avec différents polymères et copolymères de base pour l'obtention de fibres,

TABLEAU VI  
Influence d'un PU Sulfoné sur l'Affinité Teintoriale de Différents Polymères

Polymère de départ	Acét. cell.		Triacét. cell.		PAN		PAN-PMAM		PAN-PVCl <sub>2</sub>	
	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5
% PU sulf. <sup>a</sup>	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5
% Colorant fixé <sup>b</sup>	0,08	0,35	0,40	1,13	0,07	0,50	0,15	0,50	0,21	0,53

<sup>a</sup> PU sulfoné de degré de substitution de 17,9% des —NH, possédant environ 970 meq/kg —SO<sub>3</sub>Na. % Exprimé par rapport au poids total des deux constituents du film.

<sup>b</sup> % Colorant fixé exprimé par rapport au poids du film non teint.

compatibilité maxima pour le copolymère d'AN renfermant 30% de chlorure de vinylidène. Ils permettent d'améliorer de façon sensible leur affinité teintoriale pour les colorants cationiques (Tableau VI).

### Cyanoéthylation et Greffage par Voie Anionique du PVA et du PU Sulfonés

Si on effectue la sulfonation avec un rapport [propane-sultone]/[sites métallés] < 1, on dispose dans le milieu réactionnel de chaînes sulfonées possédant encore un nombre déterminé de sites anioniques susceptibles d'amorcer une seconde modification chimique du polymère de départ sans qu'il soit nécessaire d'isoler l'intermédiaire sulfoné.

Nous avons tiré profit de cette possibilité pour réaliser la cyanoéthylation ou le greffage (par l'acrylonitrile, AN) des polymères sulfonés afin de diminuer leur solubilité dans l'eau et d'améliorer leur compatibilité avec les polymères acryliques et modacryliques.

Nos principaux résultats figurent dans les Tableaux VII et VIII où nous avons calculé: (1) le rendement de la sulfonation, mesuré sur un prélèvement du polymère sulfoné avant addition du monomère; (2) le rendement de la cyanoéthylation ou du greffage, c'est-à-dire le taux de conversion de l'AN, mesuré d'après le teneur en azote du polymère final.

Le taux de conversion de l'AN est de façon générale très élevé, de l'ordre de 80%, et, dans le cas du PVA, il croît légèrement avec le rapport [AN]/[sites amorceurs]. Les polymères obtenus sont colorés en jaune pâle et peuvent être aisément fractionnés par extraction sélective dans l'acétone ou dans l'eau sous reflux en fractions insolubles (fraction A) et solubles (fractions B).

Les PVA sulfopropylés et cyanoéthylés ou greffés peuvent présenter 3 types d'unités de structure chimique distincte:

TABLEAU VII  
Sulfopropylation, Cyanoéthylation et Greffage du PVA<sup>a</sup>

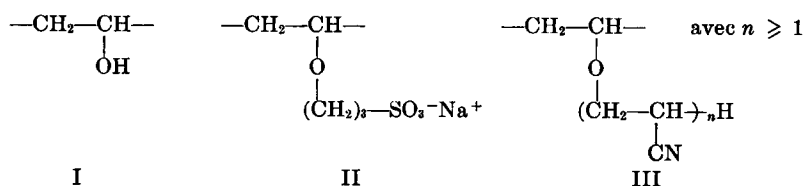
Essai	Taux de métallation, $\frac{[\text{DMSO-Na}^+]}{[\text{OH}]_0} \times 100$		Taux de sulfonation, $\frac{[(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3]}{[\text{OH}]_0} \times 100$		Rendement sulfonation, %		Taux de greffage, $\frac{[\text{AN}]}{[\text{OH}]_0 - [\text{OH}]_f} \times 100$		Rendement greffage, %
	30	20	20	30	88,6	83,6	50	68,0	
1	30	20	20	30	88,6	83,6	50	68,0	73,1
2	30	20	20	30	88,0	88,0	75	73,1	75,5
3	30	20	20	30	91,0	91,0	100	100	82,0
4	30	20	20	30	89,9	89,9	150	150	84,5
5	30	20	20	30	87,6	87,6	200	200	87,4
6	20	10	10	20	90,4	90,4	100	100	79,5
7	40	30	30	40	94,3	94,3	100	100	

<sup>a</sup>  $[\text{OH}]_0$  désigne la concentration initiale en groupements  $-\text{OH}$ ;  $[\text{OH}]_f$  désigne la concentration théorique en groupements sulfonés.

TABLEAU VIII  
Sulfopropylation, Cyanoéthylation et Greffage du PU<sup>a</sup>

Essai	Taux de métallation, $\frac{[\text{HN}_3]}{[\text{NH}]_0} \times 100$		Taux de sulfonation, $\frac{[(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3]}{[\text{NH}]_0} \times 100$		Rendement sulfonation, %		Taux de greffage, $\frac{[\text{AN}]}{[\text{NH}]_0 - [\text{NH}]_f} \times 100$		Rendement greffage, %
	40	30	20	20	97,0	95,0	200	100	
1	40 <td>30 <td>20 <td>20 <td>97,0 <td>95,0 <td>200 <td>100 <td>78,5</td> </td></td></td></td></td></td></td>	30 <td>20 <td>20 <td>97,0 <td>95,0 <td>200 <td>100 <td>78,5</td> </td></td></td></td></td></td>	20 <td>20 <td>97,0 <td>95,0 <td>200 <td>100 <td>78,5</td> </td></td></td></td></td>	20 <td>97,0 <td>95,0 <td>200 <td>100 <td>78,5</td> </td></td></td></td>	97,0 <td>95,0 <td>200 <td>100 <td>78,5</td> </td></td></td>	95,0 <td>200 <td>100 <td>78,5</td> </td></td>	200 <td>100 <td>78,5</td> </td>	100 <td>78,5</td>	78,5
2	30 <td>30 <td>20 <td>20 <td>95,0 <td>95,0 <td>100 <td>100 <td>90,9</td> </td></td></td></td></td></td></td>	30 <td>20 <td>20 <td>95,0 <td>95,0 <td>100 <td>100 <td>90,9</td> </td></td></td></td></td></td>	20 <td>20 <td>95,0 <td>95,0 <td>100 <td>100 <td>90,9</td> </td></td></td></td></td>	20 <td>95,0 <td>95,0 <td>100 <td>100 <td>90,9</td> </td></td></td></td>	95,0 <td>95,0 <td>100 <td>100 <td>90,9</td> </td></td></td>	95,0 <td>100 <td>100 <td>90,9</td> </td></td>	100 <td>100 <td>90,9</td> </td>	100 <td>90,9</td>	90,9

<sup>a</sup>  $[\text{NH}]_0$  désigne la concentration initiale en groupements  $-\text{NH}$ ;  $[\text{NH}]_f$  désigne la concentration théorique en groupements sulfonés.



La seule connaissance des teneurs en soufre et en azote des fractions ne permet d'évaluer que le pourcentage, %<sub>S</sub>, d'unités sulfopropylées (II); le nombre d'unités résiduelles alcool vinylique (I) ainsi que le degré de polymérisation  $n$  du greffon de PAN ( $n = 1$  dans le cas de la cyanoéthylation proprement dite) ne sont pas accessibles à partir des données de la

TABLEAU IX  
Caractéristiques des Fractions de PVA Sulfopropylés et Cyanoéthylés

Essai <sup>a</sup>	Pourcentage pondéral	Teneur en S, %	—SO <sub>2</sub> Na, meq/kg	s, %	Teneur en N, %	Teneur en AN, %
1 { Polym. brut		6,50	2030		4,10	15,55
Fract. A	85,4	7,20	2250		0,73	2,75
Fract. B	14,6	2,20	690		23,85	90,30
2 { Polym. brut		6,70	2090	17,4	4,40	16,65
Fract. A	21,6	1,30	405	7,5	18,85	70,60
Fract. B	78,4	8,20	2560	18,4	0,5	1,90
4 { Polym. brut		5,20	1625	17,7	9,55	36,15
Fract. A	36,8	2,0	625	12,4	18,20	69,10
Fract. B	63,2	7,0	2190	18,5	4,30	16,45
5 { Polym. brut		4,70	1470	17,4	11,0	41,65
Fract. A	45,4	0,75	230	8,7	22,4	84,80
Fract. B	54,6	8,20	2560	20,3	1,95	7,40
6 Fract. B	97,7	3,60	1125		8,80	33,25
7 { Polym. brut		6,60	2060	20,0	6,60	24,90
Fract. A	6,5	3,45	1080	17,1	15,0	56,70
Fract. B	93,5	6,85	2140	20,3	6,0	22,70

<sup>a</sup> Fract. A: insoluble sous reflux dans l'acétone (essai 1) et dans l'eau (essais 2, 4, 5, 6, 7); Fract. B: soluble sous reflux dans l'acétone (essai 1) et dans l'eau (essais 2, 4, 5, 6, 7).

simple analyse centésimale si l'on ne fait aucune hypothèse précisément sur ces mêmes paramètres.

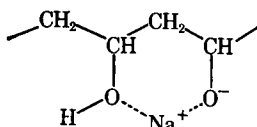
Nous avons rassemblé dans le Tableau IX nos principaux résultats, en calculant %<sub>S</sub> d'après la formule

$$\%_S = \frac{4400 \times \%S}{3200 - (144 \times \%S) - \left( \frac{53 \times 32}{14} \times \%N \right)}$$

L'examen de ces résultats suggère les commentaires suivants:

*Sulfopropylation*

Le degré de sulfopropylation varie du simple au double des fractions A aux fractions B: la réaction n'est donc pas statistique même pour des taux de substitution faibles (20%). Il est probable que les phénomènes d'association entre chaînes de PVA partiellement métallées, ainsi que la structure chélatée du type

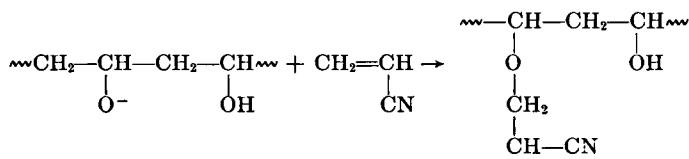


que l'on peut assigner à l'alcoolate macromoléculaire par analogie avec la structure observée dans le cas homologue des carbohydrates,<sup>36</sup> sont à l'origine de ces larges fluctuations en composition au sein d'un même échantillon.

*Cyanoéthylation et Greffage*

Pour un même degré de sulfopropylation, l'importance relative des fractions A croît avec le rapport  $[AN]/([OH]_0 - [OH]_s)$ . Toutes ces fractions se caractérisent par une teneur en AN nettement supérieure à celle d'un PVA complètement cyanoéthylé (54,6%). On ne peut exclure à priori la présence de faibles quantités de PAN homopolymère, mais il est plus vraisemblable que les chaînes de PVA portent de courts greffons de PAN dont la longueur peut être limitée à quelques unités monomères.

Les réactions classiques de cyanoéthylation du PVA se déroulent le plus souvent en milieu protique, l'agent basique catalyseur n'appartenant pas à la chaîne macromoléculaire. Notre système s'apparente beaucoup plus aux processus de greffage d'AN par voie anionique sur polymères hydroxylés en milieu solvant dipolaire aprotique. Ainsi, en négligeant les possibilités d'amorçage de la polymérisation de l'AN par des impuretés comme la soude en particulier,<sup>37</sup> en ne retenant comme processus d'amorçage que la seule réaction d'addition d'un groupement alcoolate sur la double liaison du monomère,<sup>38,39</sup> et en éliminant tout transfert au monomère et au solvant (observé dans le cas du polystyrène "vivant"<sup>40,41</sup> qui possède un carbanion terminal nettement plus basique que celui de son homologue PAN), on peut envisager les différentes réactions suivantes:





ces polyélectrolytes insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants classiques du PAN comme le DMF, le DMSO, le DMAC, et la NMP.

Pour des teneurs inférieures à 10%, les PU présentent une bonne compatibilité tant en solution qu'en phase solide avec l'ensemble des polymères

TABLEAU X  
Influence des PVA Sulfopropylysés et Greffés sur l'Affinité Teintoriale  
du Copolymère PAN-PVCl<sub>2</sub>

Additif dans le mélange, % <sup>a</sup>	Caractéristiques de l'additif		Acidité totale —SO <sub>3</sub> Na, meq/kg	Colorant fixé, % <sup>b</sup>
	PAN, %	—SO <sub>3</sub> Na, meq/kg		
0			64	0,21
5	69,1	625	92	1,60
10	69,1	625	120	3,0
10	84,8	230	80	1,10

<sup>a</sup> Exprimé par rapport au poids total des deux constituants du film.

<sup>b</sup> Colorant fixé par rapport au poids du film non teint.

acryliques précédemment étudiés. Les PVA, par contre, ne présentent une bonne compatibilité qu'avec le copolymère PAN-PVCl<sub>2</sub> dont ils permettent d'améliorer de façon sensible l'affinité teintoriale (Tableau X).

## CONCLUSION

La métallation contrôlée sans dégradation de l'alcool polyvinylique et de polyuréthanes linéaires en solution homogène dans le DMSO et le DMF conduit à l'obtention de chaînes porteuses de groupements alcoolate et amidure dont le grand pouvoir nucléophile en milieu dipolaire aprotique peut être mis à profit pour réaliser, sans qu'il soit nécessaire d'isoler aucun intermédiaire, une double modification chimique des polymères de départ: sulfopropylation par la propane-sultone et cyanoéthylation ou greffage d'acrylonitrile. Ces réactions s'effectuent avec des rendements pratiquement quantitatifs, mais le mécanisme même des processus anioniques mis en oeuvre implique pour les produits obtenus une architecture moléculaire mal définie et une triple polydispersité en masse, composition et structure.

Ces polymères présentent un caractère polyélectrolyte nettement accusé, et offrent le plus souvent une bonne compatibilité avec les polymères acryliques et modacryliques de base pour fibres dont ils permettent l'amélioration de l'affinité teintoriale vis-à-vis des colorants cationiques. L'alcool polyvinylique et les polyuréthanes sulfonés peuvent constituer, par ailleurs, le tronc initial pour des modifications topochimiques ultérieures, ou pour d'autres réactions de greffage: greffage d'AN par voie radicalaire en phase aqueuse sur le PVA sulfoné en présence d'ions cériques, par exemple.<sup>48</sup>

Cette étude a été réalisée dans les Services de Recherches de la Société Rhodiacéta. L'auteur tient à exprimer ses remerciements les plus vifs à Monsieur Corbiere, alors Directeur des Recherches, et à Monsieur Rosset, Sous-Directeur au Service Brevets, pour le constant intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail et leur autorisation de publier ces résultats.

Nous remercions également Monsieur Raffin qui a dirigé la partie analytique de cette étude, ainsi que Mme. Petitain, Messieurs Bejat et Vessot pour leur collaboration technique.

### Bibliographie

1. A. Mustafa, *Chem. Rev.*, **54**, 206 (1954).
2. R. F. Fisher, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 41 (1964).
3. E. E. Gilbert, *Sulfonation and Related Reactions*, Interscience, New York, 1965, pp. 280-285.
4. J. H. Helberger, R. W. Heyden, et H. Winter, *Ann.*, **586**, 147 (1949).
5. E. Huseman et M. Kafka, *Makromol. Chem.*, **41**, 208 (1960).
6. J. Strating, G. Moes, et W. F. Vogel, Brevet Hollandais, 111 723 (Août 1965).
7. C. S. Knight, A. C. Riemer, V. C. Weaver, et B. M. Brook, Brevet Anglais, 1 026 706 (1966).
8. E. J. Goethals et G. Natus, *Makromol. Chem.*, **93**, 259 (1966); *idem.*, *J. Macromol. Sci. (Chem.)*, **A-2**, 489 (1968).
9. A. D. Virnik, O. P. Paletina, M. A. Penenzhik, K. P. Khomyakov, Z. A. Rogovin, et G. Ya Rozenberg, *Vysokomol. Soed.*, **A-10**, 362 (1968).
10. E. J. Goethals et G. Natus, *Makromol. Chem.*, **116**, 152 (1968).
11. R. C. Schulz et N. Vollkommer, *Makromol. Chem.*, **133**, 307 (1970).
12. R. Hart et D. Timmerman, *J. Polym. Sci.*, **28**, 638 (1958).
13. G. Natus et E. J. Goethals, *Makromol. Chem.*, **123**, 130 (1969).
14. A. Archipoff et J. Sambeth, Brevet Français, 1 409 603 (Août 1965).
15. D. Dieterich, W. Keberle, et H. Witt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **9**, 40 (1970).
16. Fritsch, Thèse, Strasbourg (1969).
17. J. C. Galin, Brevets Français, 1 584 814 et 1 586 703 (Septembre 1968), Demande de Brevet Français, N° Provisoire 166519 (Septembre 1968).
18. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, et R. Johnston, *Proc. Roy. Soc., Ser. A.*, **219**, 214 (1957).
19. E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 866 (1962).
20. C. G. Overberger, Ed., *Macromolecular Synthesis*, Wiley, New York, 1963, p. 73.
21. D. J. Lyman, *J. Polym. Sci.*, **45**, 49 (1960).
22. M. Matsumoto et Y. Oyanaghi, *Kobunshi Kagaku*, **17**, 191 (1960).
23. H. C. Beachell, R. Blumstein, et J. C. Peterson, *J. Polym. Sci.*, **C-22**, 569 (1969).
24. P. Rempp et M. H. Loucheux, *Bull. Soc. Chim.*, 1497 (1958).
25. H. C. Beachell et C. P. Ngoc Son, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1089 (1964); H. C. Beachell et R. Blumstein, *J. Polym. Sci.*, **C-16**, 1403 (1967).
26. J. R. Kirby et A. J. Baldwin, *Anal. Chem.*, **40**, 689 (1968).
27. R. L. Cleland et W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.*, **17**, 473 (1955).
28. S. N. Chinai et W. C. Schneider, *Rheol. Acta*, **3**, 148 (1964).
29. H. C. Beachell et J. C. Peterson-Buck, *J. Polym. Sci.*, **A-7**, 1873 (1969).
30. E. C. Steiner et J. M. Gilbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3054 (1963).
31. L. H. Krull et M. Friedman, *J. Polym. Sci. A-1*, **5**, 2535 (1967).
32. Y. Merle, *C. R. Acad. Sci.*, **249**, 2560 (1959).
33. B. A. Feit, A. Bar-Nun, M. Lahay, et A. Zilkha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1869 (1964).
34. Y. Ayny et A. Zilkha, British Pat. 1 058 424 (Février 1967).
35. J. H. Helberger (Böhme Fettchemie), Ger. Pat. 901 054 (Janvier 7, 1954), 907 892 (Mars 29, 1954).



36. J. A. Rendleman, Jr., *J. Org. Chem.*, **31**, 1845 (1966); *Advan. Carbohydr. Chem.*, **21**, 209 (1966).
37. I. M. Panaiotov et A. T. Greshkov, *Polym. Sci. USSR*, **7**, 404 (1965).
38. N. Kawabata et T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **98**, 262 (1966).
39. J. C. Galin, *Makromol. Chem.*, **124**, 118 (1969).
40. J. E. Mulvaney et R. L. Markham, *J. Polym. Sci.*, **B-4**, 343 (1966).
41. A. B. Gosnell, J. A. Gervasi, et V. Stannett, *Makromol. Chem.*, **109**, 62 (1967).
42. B. A. Feit et A. Zilkha, *J. Org. Chem.*, **28**, 406 (1963).
43. B. A. Feit, J. Sinnreich, et A. Zilkha, *J. Org. Chem.*, **28**, 3245 (1963); *ibid.*, **32**, 2570 (1967).
44. B. A. Feit et A. Zilkha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 287 (1963).
45. A. Zilkha et B. A. Feit, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 251 (1961).
46. A. Tsukamoto, *J. Polym. Sci.*, **A-3**, 2767 (1965).
47. J. C. Galin, J. Herz, P. Rempp, et J. Parrod, *Bull. Soc. Chim.*, 1120 (1960).
48. J. C. Galin, Brevet Français, 1 586 704 (Septembre 1968).

Received July 22, 1970