

Etude PAR Spectroscopie de la Deshydratation de Dérivés de l'Alcool Polyvinylique: Mise en Evidence d'une Répartition Séquentielle des Substituants

J. LE MOIGNE et ph. GRAMAIN, *C.N.R.S.—Centre de Recherches
sur les Macromolécules, 6, Rue Boussingault, 67083 Strasbourg, France*

Synopsis

The dehydration of sulfopropyl and alkyl derivatives of poly(vinyl alcohol), with varying degrees of substitution, was observed using ultraviolet and visible spectroscopy. The dehydration reactions were carried out in a KHSO_4 /heptane system kept under nitrogen at 100°C . Spectroscopic results show that definite sequences of conjugated double bonds are formed. The distribution of the number and length of these conjugated sequences was determined and compared with the theoretical values obtained assuming statistical distribution of the substituents. From this work it is concluded that: (1) the grafting of propane-sultone onto poly(vinylalcohol) molecules does not follow a random, statistical pattern, rather the reaction is sequential, i.e., of a "zip" type. The product molecules contain blocks of sulfopropyl-substituted vinyl alcohol groups. (2) The grafting of alkyl groups onto the poly(vinyl alcohol) molecules also occurs in a sequential manner. Results obtained show that the polymer chains contain at least two unreacted hydroxyl functions between each substituent alkyl group; this is in agreement with x-ray studies of these derivatives. Further evidence of an ordered distribution of the substituents along the polymer chain is given by the heterogeneity in the compositions of the substituted polymers. The difference in the observed structures of the two substituted polymers demonstrates the importance of the nature of the substituents in determining the reaction mechanism. It is concluded that the structural differences observed are due to differences in the solubility of the sulfopropyl and alkyl reactants in the original reaction medium, and the hydrophilic and hydrophobic character of the sulfopropyl and alkyl substituents in the polymer.

INTRODUCTION

Dans un récent mémoire,¹ nous avons décrit la préparation de dérivés alcoylés et sulfopropylés de l'alcool polyvinylique. En utilisant dans un milieu homogène le carbanion diméthyl-sulfinyle comme agent de métallation des fonctions hydroxyles, il nous a été possible d'atteindre sans dégradation de la chaîne des taux de substitution élevés. Cependant, si le taux de substitution maximum approche de 100% pour les dérivés sulfopropylés (PVS), il n'est que de 25% pour les dérivés alcoylés du type octadécylique (PVAC18), dans les conditions expérimentales que nous avons choisies. Le caractère amphipathique de ces derniers dérivés provoque une organisation interne des chaînes macromoléculaires. Ainsi dans une

récente publication,² nous avons présenté une étude cristallographique par diffraction de rayons X des films, préparés à partir de ces dérivés, à l'état sec ou gonflé dans l'eau. La structure est du type lamellaire, et le modèle de lamelle élémentaire que nous proposons suppose une double couche de chaînes paraffiniques cristallisées à température ordinaire. Il est étonnant de constater que l'épaisseur de cette lamelle élémentaire ne dépend pas du taux de greffage: la seule hypothèse permettant d'interpréter ce résultat est celle d'un greffage séquentiel des chaînes paraffiniques sur le squelette. De même l'étude du transport d'eau et de sel à travers ces films³ ne s'interprète aisément qu'en supposant un greffage non homogène. Le film dans son ensemble est constitué de régions organisées formées d'empilements de lamelles et de régions amorphes constituées par les parties de chaînes non greffées. De même, Galin,⁴ utilisant la même méthode de synthèse, mentionne la possibilité d'un greffage non statistique.

Dans l'étude que nous présentons, nous nous sommes proposés de confirmer par une méthode directe la répartition séquentielle des substituants sur la chaîne d'alcool polyvinylique.

La déshydratation douce de l'alcool polyvinylique conduit à la formation de séquences de doubles liaisons conjuguées dont la longueur doit dépendre de la régularité de l'enchaînement des motifs. La répartition de la longueur de ces séquences peut être étudiée par spectroscopie ultraviolette et visible. Cette méthode a été utilisée avec succès par Roth⁵ et par Thallmaier et Braun⁶ pour étudier après déshydrochloruration la structure du chlorure de polyvinyle et par Braun et Agha Ebrahim⁷ pour étudier la désacétylation de l'acétate de polyvinyle.

RÉSULTATS

Déshydratation de l'Alcool Polyvinylique et de ses Dérivés

La déshydratation de l'alcool polyvinylique (PVA) est pratiquement complète et s'effectue sans décomposition lorsque le polymère est chauffé à l'abri de l'air, en présence d'agents déshydratants. Plusieurs méthodes ont été proposées: Rostovskii et De Millo⁸ utilisent l'hydrure de calcium dans la pyridine à 117°; Kirilenko, Meos et Vol'f⁹ utilisent une suspension de sulfate acide de potassium dans l'heptane à 100°. C'est cette dernière réaction effectuée sous azote qui nous a donné les meilleurs résultats. Le polymère devient noir après un temps de réaction qui dépend de son taux de substitution. Il faut environ 9 h pour qu'un PVA non substitué devienne noir, mais 5 hr suffisent pour un PVS substitué à 40%. Des prélèvements sont effectués au cours de la déshydratation et le polymère prélevé est mis à gonfler dans l'HMPT. La solubilité des produits dans l'HMPT diminue au cours de la réaction. La solution d'abord jaune devient rose. Le polymère donne ensuite des gels violets puis brun-rouges. Enfin le polymère devient noir et est alors totalement insoluble. Pour les produits dont le taux de substitution en paraffine est important, nous avons aussi utilisé l'heptane comme solvant ou gonflant. Pour essayer de pour-

suivre l'étude des polymères insolubles, nous avons effectué la déshydratation des polymères sous forme de films. Malheureusement l'étude spectroscopique de ces films par transmission, réflexion, ou réflexion diffuse s'est avérée impossible, les intensités transmises, réfléchies ou diffusées, étant dans tous les cas beaucoup trop faibles.

On pouvait craindre au cours de la déshydratation une certaine dégradation au niveau des fonctions éthers. Aussi nous avons contrôlé par spectroscopie IR la présence effective dans les produits déshydratés des groupements sulfopropyliques et alcoxyliques.

Etude Spectroscopique

Pour l'étude spectroscopique dans l'UV et le visible, nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceau du type Carry 14. Les cellules en quartz ont une épaisseur de 1 cm. Elles sont remplies et fermées rapidement. Les spectres sont répétés à différents intervalles de temps pour s'assurer qu'il n'y a pas d'évolution pouvant provenir d'une oxydation ou d'une réhydratation partielle des produits prélevés. Après plusieurs heures, aucune évolution significative n'a pu être constatée. Sur la Figure 1 nous présentons deux spectres types: le premier est relatif à un PVS substitué à 47% après 45 min de réaction, le second à un PVAC18 substitué à 13% après 4 hr de réaction. On remarque la présence très nette de maxima d'absorption entre 270 et 500 nm. La position de ces maxima est tout à fait comparable aux valeurs obtenues par d'autres auteurs (Tableau I). Selon Hausser et Kuhn,¹⁰ les longueurs d'ondes correspondantes à ces maxima sont reliées au nombre n de doubles liaisons conjuguées présentes dans les séquences par une loi du type

$$\lambda = \sqrt{n} + k'.$$

L'utilisation de cette loi permet, étant donné les spectres obtenus, d'attribuer une valeur de n aux pics et aux épaulements obtenus. En traçant $\lambda^2 = f(n)$ (Fig. 2), on obtient la droite attendue. A partir de $n > 12$, les maxima ne sont plus discernables; comme l'on constate une forte adsorption dans cette région, nous avons extrapolé la droite de la Figure 2 et calculé le nombre n de double liaisons correspondant à la bande d'absorption observée. Nous avons regroupé dans le Tableau I les résultats de cette extrapolation.

D'après la loi de Beer-Lambert, la densité optique D_n est proportionnelle à la concentration C_n en séquences à n doubles liaisons:

$$D_n = \epsilon_n C_n$$

où ϵ_n est le coefficient d'extinction qui, selon Lewis et Calvin,¹² est en première approximation proportionnel à n . Si C_0 représente la concentration en motif monomère initial, il devient

$$\frac{C_n}{C_0} = \frac{D_n}{nKC_0}.$$

TABLEAU I
Longueurs d'onde de maxima d'absorption (nm) pour différents polymères déshydratés

n^b	= 3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15 ^a	20 ^a	25 ^a
PVA pur	276	308	322	—	362	388	414	435	455	471	520	592	655
PVS	277	306	322	—	359	385	411	438	459	477			
PVAC18	282	308	322	337	356	387	412	434	—	—			
PVC (5)		312	325	342	365	387	413	437	460	477			
Polyacétyleène (II)			330	360	370	395	—	420	450	—			
PVC (7)		308	320	340	365	388	412	434	454	470			

^a Valeurs extrapolées.

^b n est le nombre de doubles liaisons conjuguées.

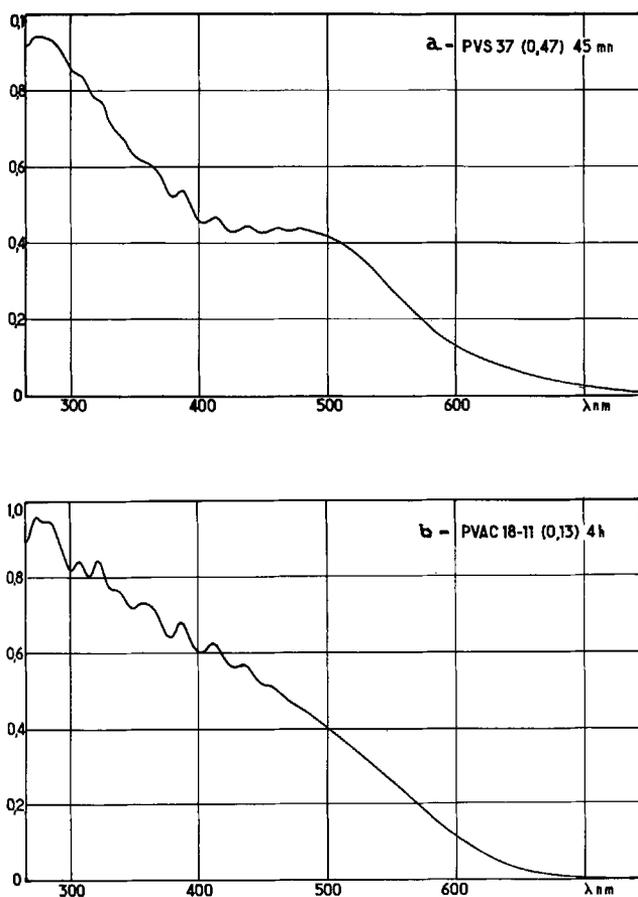


Fig. 1. (a) Spectre visible et UV d'un PVS greffé à un taux de 0,47 après 45 min de déshydratation. (b) Spectre visible et UV d'un PVAC18 greffé à un taux de 0,13 après 4 h de déshydratation.

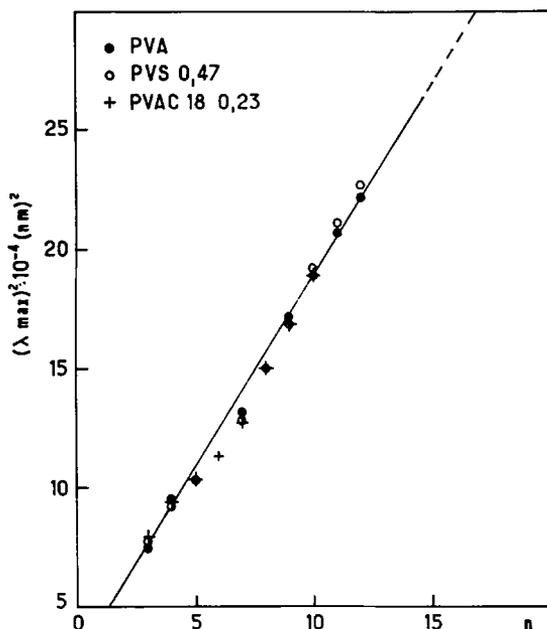


Fig. 2. Corrélation entre n et λ_{\max} .

Si nous traçons la courbe $D_n/n = f(n)$, nous obtenons à un facteur constant KC_0 près le nombre de séquences à n doubles liaisons conjuguées rapporté à un motif monomère initial.

La détermination précise des concentrations de chaque prélèvement se heurte à de grandes difficultés expérimentales, aussi pour comparer les spectres entre eux avons-nous préféré prendre arbitrairement comme référence les absorptions obtenues à 273–276 nm, correspondant à $n = 3$. L'exploitation des spectres a été effectuée en traçant les courbes représentant le nombre relatif de séquences de longueur n dans chaque prélèvement par rapport au nombre de séquences à trois doubles liaisons. Si dans ces conditions l'étude cinétique quantitative de l'apparition des séquences de longueur n n'est pas possible, on peut cependant étudier l'évolution du nombre de ces séquences par rapport à $n = 3$. Nous avons présenté ces résultats sur les Figures 3 et 4 dans le cas où $n = 5$ et $n = 10$ pour un PVS et un PVAC18.

Ces courbes sont représentatives de l'ensemble des produits étudiés. Leur examen nous conduit aux conclusions suivantes:

1. La proportion de séquences à n doubles liaisons passe par un maximum au cours du temps. Ce maximum est d'autant plus prononcé que la longueur des séquences considérées est plus courte et que le produit est moins substitué. Ces résultats sont en accord avec les prévisions des études théoriques relatives à la cinétique de réactions faisant intervenir l'effet des groupements chimiques voisins.^{13,14} En particulier, la forme de nos courbes est caractéristique de réactions en cascade (zip-reaction) où

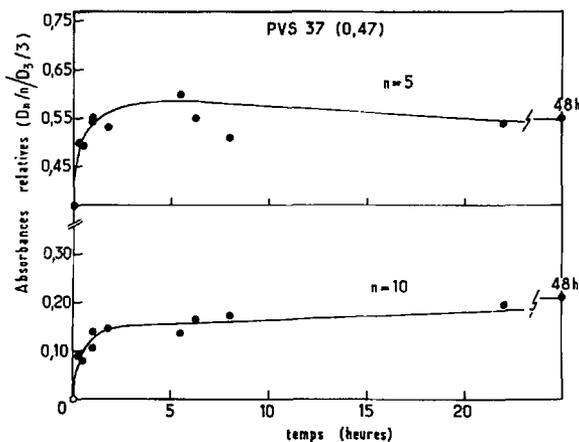


Fig. 3. Variations de l'absorbance relative en fonction du temps pour un PVS de 0,47 de taux de substitution.

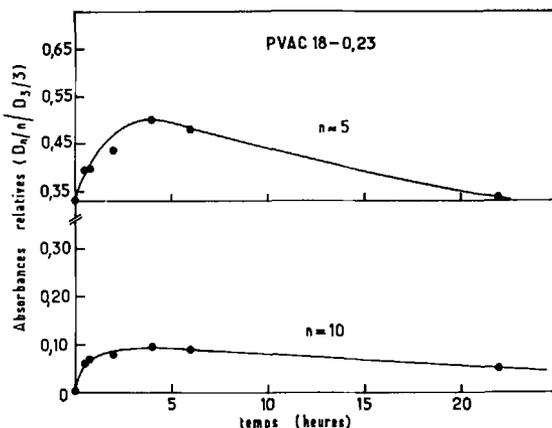


Fig. 4. Variations de l'absorbance relative en fonction du temps pour un PVAC18 de 0,23 de taux de substitution.

l'on distingue une réaction d'amorçage et une réaction de propagation avec pour la seconde une vitesse supérieure à la première.

2. Si l'on compare maintenant ces mêmes courbes pour les PVS et pour les PVAC18, on constate que la vitesse de deshydratation des PVS est toujours, à taux de substitution égal, supérieure à celle des PVAC18. On pourrait s'attendre à l'inverse, car contrairement au PVS les PVAC18 gonflent dans le milieu deshydratant. Nous montrerons plus loin que cette différence de réactivité est liée à une différence de structure entre les deux types de produits.

A partir des courbes expérimentales d'absorption, il est possible de tracer pour chaque produit et chaque taux de substitution la courbe de distribution des séquences de doubles liaisons en prenant toujours pour référence l'absorption à $n = 3$. Nous allons comparer ces courbes à celles que l'on

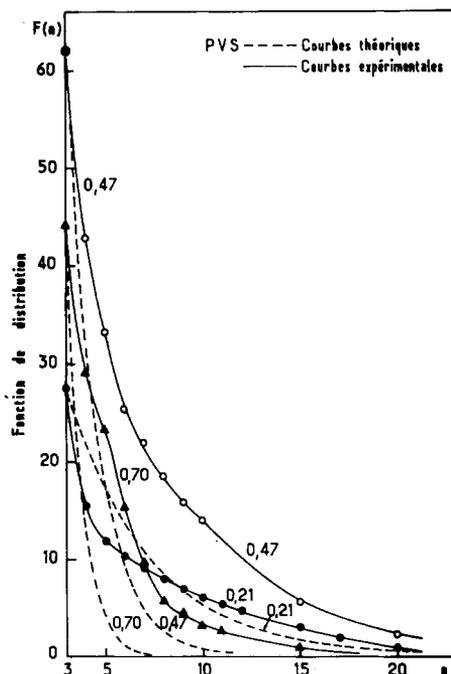


Fig. 5. Comparaison des fonctions de distribution théorique et expérimentale de PVS de différents taux de substitution.

peut calculer en supposant que toutes les fonctions hydroxyles portées par le PVA de départ ont des chances égales d'être substituées.

Si nous appelons à le taux de substitution N le nombre total de motifs OH et N_s le nombre de motifs substitués, on montre aisément que la fonction de distribution $F(n)$ des longueurs de séquences est

$$F(n) = \frac{N_n}{N - N_s} = \frac{N_s}{N - N_s} a(1 - a)^n = a^2 (1 - a)^{n-1}. \quad (1)$$

Sur la Figure 5, nous avons porté les distributions calculées selon l'expression (1) en même temps que celles déterminées expérimentalement pour les PVS, en prenant comme point commun la valeur de $F(3)$. Les fonctions expérimentales ont été calculées à partir des courbes obtenues après 5 h de deshydratation. Si l'on considère les courbes des figures 3 et 4, on constate qu'après ce temps de réaction, le nombre de doubles liaisons formées n'évolue que très lentement. Nous considérons que la distribution obtenue dans ces conditions est représentative de la structure initiale des produits. Nous observons que les courbes calculées et les courbes expérimentales ne se superposent en aucun cas; les courbes expérimentales sont bien au-dessus des courbes théoriques, indiquant un élargissement de la fonction de distribution vers les longues séquences. Cet élargissement est plus net pour les taux de substitution élevés. Si un greffage statistique est donc à exclure,

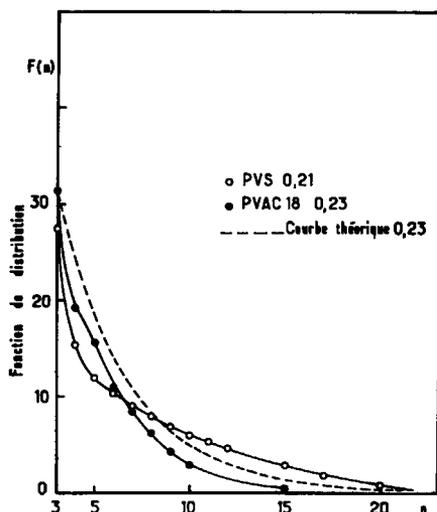


Fig. 6. Comparaison des fonctions de distributions théoriques et expérimentales pour un PVAC18 et un PVS de taux de substitution voisin.

un greffage séquentiel rend bien compte d'une telle distribution. Ces polymères comportent donc des séquences non substituées à côté de longues séquences totalement substituées.

Pour des taux de substitution inférieurs à 16% (non représentés sur la figure), les différences entre les distributions calculées et les distributions expérimentales ne sont plus significatives et toutes les répartitions à la précision expérimentale près sont comparables à celle obtenue pour un PVA non substitué. Ceci n'est pas étonnant, car l'étude de la deshydratation de deux PVA purs de différentes provenances nous a conduit à une fonction de répartition expérimentale comparable à la fonction calculée pour un produit substitué entre 15% et 20%. Dans ce cas on peut penser que la deshydratation n'a pas été complète ou, ce qui nous semble plus vraisemblable, que le PVA de départ comporte des irrégularités de structure ou d'enchaînement limitant la longueur des séquences deshydratables. Cette hypothèse nous est d'ailleurs aussi suggérée par le fait que la substitution en propane-sultone devient très difficile au-delà de 80%. Il est bien évident que l'effet de ces irrégularités lors de la deshydratation est d'autant plus important que le taux de substitution de ces dérivés est plus faible.

L'exploitation des spectres d'absorption des dérivés PVAC18 deshydratés est plus délicate que pour les PVS, car nous ne disposons pas d'échantillon de taux de substitution élevés. Sur la Figure 6, nous avons porté la distribution expérimentale obtenue avec un PVAC18 greffé à 23% et nous l'avons comparé d'une part à celle obtenue avec un PVS à taux de greffage sensiblement égal et d'autre part à la distribution calculée d'après l'expression (1). Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, les courbes pour le PVS et le PVAC18 sont très différentes, laissant prévoir une différence de structure importante entre les deux types de dérivés. En plus, la réparti-

tion expérimentale comparée à la répartition gaussienne est déplacée dans ce cas vers les courtes séquences. Tout se passe comme si ces dérivés étaient beaucoup plus substitués qu'ils ne le sont en réalité.

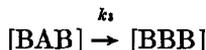
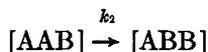
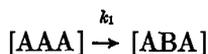
Ce résultat s'interprète aisément si l'on considère les conclusions de l'étude structurale de ces produits par diffraction des rayons X. En effet, nous avons montré que les paraffines étaient cristallisées à température ordinaire en double couche ce qui supposait, pour des raisons d'encombrement, qu'il reste au moins deux fonctions hydroxyles non substituées entre deux greffons paraffiniques. Ces fonctions hydroxyles, en supposant qu'elles soient deshydratables, ne donnent pas de séquences de doubles liaisons visibles dans nos conditions expérimentales. Pour les études spectroscopiques tout se passe comme si ces fonctions étaient aussi substituées, c'est à dire comme si les PVAC18 étaient au moins trois fois plus greffées qu'ils ne le sont en réalité. Dans ces conditions on ne peut là encore envisager un greffage statistique, conclusion à laquelle l'étude structurale mentionnée plus haut nous avait déjà conduit.

DISCUSSION

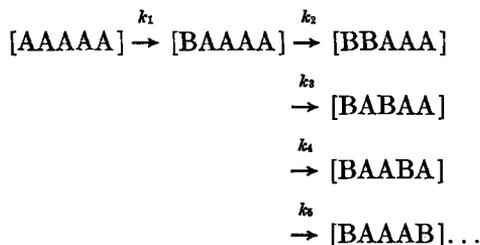
L'étude spectroscopique des produits deshydratés nous a amené à la conclusion que les dérivés sulfopropylés et alkylés du PVA n'ont pas une structure statistique. De plus, on voit qu'il faut considérer séparément deux cas: celui du PVS et celui des PVAC18. Le premier cas correspond à une réaction autocatalytique avec pour conséquence une répartition en séquences des substituants. Le second cas est plus complexe puisque, en plus d'une répartition séquentielle en accord avec l'organisation structurale des produits, il faut admettre un greffage avec au moins deux fonctions non attaquées entre deux greffons.

Avant de tenter de donner une interprétation cinétique de la réaction de greffage, il est nécessaire de rappeler les étapes de la réaction. La première étape est la formation de l'alcoolate, la seconde est la substitution de l'alcoolate par la propane-sultone ou le bromure d'alcoyle. La structure finale peut dépendre de l'un ou l'autre des stades de la réaction ou même des deux à la fois. Il est délicat de conclure avec les seuls éléments dont nous disposons. Cependant, il semble bien que ce soit le second stade qui donne le caractère séquentiel au produit final. En effet, la formation de l'alcoolate s'accompagne dès les faibles taux de substitution d'une gélification du milieu. Les macromolécules perdent leur individualité et des pontages entre chaînes sont vraisemblablement établis par le sodium, pontages labiles et peu localisés. A ce stade, n'importe quelle fonction hydroxyle de la chaîne a des chances égales d'être substituée. Selon ce schéma, la séquentialité proviendrait plutôt du second stade de la réaction. La différence de structure entre les deux types de dérivés peut s'expliquer par la différence de nature des substituants réagissant sur les sites réactifs labiles de l'alcoolate; la propane-sultone est hydrophile et le bromure d'alcoyle est hydrophobe.

Ce type de réaction non statistique a été rencontré dans de nombreux cas et différents modèles cinétiques ont été proposés.¹⁵ Un des plus simples a été donné par Alfrey¹³ qui distingue trois types de situation suivant qu'un groupe fonctionnel a dans son voisinage immédiat zéro, un ou deux groupes ayant réagi :



La cinétique globale d'une telle réaction dépend de la grandeur relative des trois constantes de vitesse k_1 , k_2 , k_3 . Ainsi, si $k_2 \gg k_1$, la réaction est autocatalytique et la structure du polymère pour un taux de conversion intermédiaire est celle d'un copolymère séquencé. Un tel modèle rend bien compte de nos résultats sur le PVS. Le cas de PVAC18 suppose un modèle beaucoup plus compliqué qui fait intervenir non plus trois unités monomériques mais au moins neuf. En se limitant à un seul côté d'un groupe fonctionnel, on peut écrire



Si $k_4 \gg k_1 \gg k_2, k_3, k_5 \dots$, on obtient un copolymère séquencé dont les séquences greffées sont séparées par deux unités monomères. Ce modèle se rapproche du précédent si on introduit l'hypothèse que k_2, k_3 , et k_5 sont nuls.

Une des conséquences d'un greffage séquentiel, comme l'a montré notamment Plate,¹⁶ est l'obtention de produits présentant une polydispersité en composition importante; polydispersité aggravée encore si le polymère de départ est polydisperse en masse moléculaire. Cette polydispersité a été effectivement constatée par Galin⁴ sur des dérivés sulfopropyliques. Pour notre part, nous avons tenté un fractionnement d'un PVAC18 greffé à 9%. Ce fractionnement soulève de grandes difficultés en raison de la difficile solubilité de ces produits. Le résultat que nous présentons, Figure 7, a été obtenu par abaissement de la température d'une solution à 5% dans un mélange DMSO-THF (50:50). Vu les difficultés expérimentales, il n'est pas rigoureux, mais confirme cependant de façon indiscutable eg l'hétérogénéité en composition de ce produit.

Nos résultats mettent en évidence de façon nette l'effect de la nature du substituant sur la cinétique de greffage. On peut essayer d'expliquer

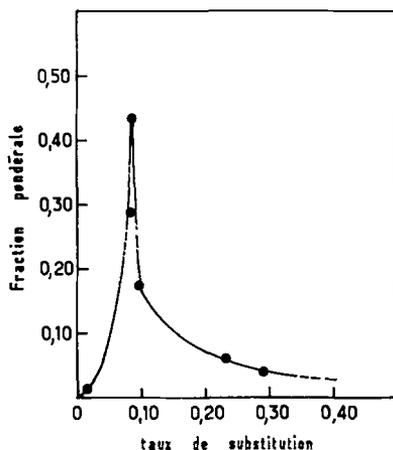


Fig. 7. Composition en taux de substitution d'un PVAC18 de 0.09 de taux moyen de substitution.

ces faits en se basant sur une étude de Platé¹⁵ qui distingue plusieurs types d'effets. Si l'action de la propane-sultone peut s'interpréter en supposant que la présence de ce groupement, soluble dans le milieu réactionnel, augmente la réactivité des fonctions hydroxyles les plus proches, l'action du groupement alcoyle est plus complexe. Il faut remarquer que le bromure d'alcoyle ainsi que les chaînes paraffiniques ne sont pas solubles dans le milieu réactionnel et que sitôt greffées, une séparation de phase intramoléculaire se produit probablement par démixtion interne. Cette séparation de phase est très vraisemblable si l'on considère le caractère amphipathique de ce polymère formé d'un tronc hydrophile portant des greffons hydrophobes; elle réduit l'accessibilité des fonctions réactives les plus voisines, tout en favorisant la présence près de la chaîne paraffinique greffée, de bromure d'alcoyle susceptible de se greffer à son tour.

CONCLUSIONS

L'étude, par spectroscopie UV et visible de la répartition et de la longueur des séquences de doubles liaisons conjuguées formées par la déshydratation de dérivés sulfopropylés et alcoylés de l'alcool polyvinylique partiellement substitué a conduit aux conclusions suivantes:

1. Le greffage de propane-sultone n'est pas statistique mais séquentiel; il conduit à des dérivés ayant une structure de copolymère séquencé. La réaction est autocatalytique ("zip réaction").

2. Le greffage des chaînes paraffiniques est lui aussi séquentiel, mais il faut supposer en plus que chaque greffon est séparé par au moins deux fonctions hydroxyles non réactives. Ce résultat est en parfait accord avec les conclusions de l'étude structurale par diffraction des rayons X de ces dérivés.

3. Ce type de réaction conduit à une importante hétérogénéité en composition des produits, hétérogénéité que nous avons effectivement mise en évidence.

4. Enfin, la différence de structure observée entre les dérivés sulfo-propylés et alcoylés montre l'importance de la nature du substituant. Nous avons expliqué ce résultat par la différence de solubilité des composés propane-sultone et bromure d'alcoyle dans le milieu réactionnel ainsi que la nature respectivement hydrophiles et hydrophobe de ces substituants.

Nous tenons à remercier le Dr. J. P. Roth pour l'aide et les conseils qu'il nous a apportés dans cette étude.

Références

1. F. Dolle, J. Le Moigne, et Ph. Gramain, *Eur. Polym. J.*, **6**, 1227 (1970); Ph. Gramain et J. Le Moigne, *Eur. Polym. J.*, **8**, 703 (1972).
2. A. Mathis, J. Le Moigne, et Ph. Gramain, *Eur. Polym. J.*, sous presse.
3. Ph. Gramain et J. Le Moigne, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, **275**, 1247 (1972).
4. J. C. Galin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 213 (1971).
5. J. P. Roth, P. Rempp, et J. Parrod, *J. Polym. Sci. C*, **4**, 1347 (1964).
6. D. Braun et M. Thallmaier, *Makromol. Chem.*, **99**, 59 (1966).
7. D. Braun et G. Agha-Ebrahim, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **184**, 127 (1962).
8. E. N. Rostovskii et L. E. De Millo, *Zh. Prikl. Khim.*, **36**, 1821 (1963).
9. Y. K. Kirilenko, A. I. Meos, et L. A. Vol'f, *Zh. Prikl. Khim.*, **38**, 2091 (1965).
10. K. W. Hausser et R. Kuhn, *Z. Phys. Chem.*, **29**, 363 (1935).
11. G. Natta, G. Mazzanti, et P. Corradini, *Atti Acad. Naz. Lincei Sci. Fis. Mat.*, **25**, 3 (1958); E. Lombardi et L. Giuffrè, *Atti Accad. Naz. Lincei Sci. Fis. Mat. Natur. Rend.*, **25**, 70 (1958).
12. G. N. Lewis et M. Calvin, *Chem. Rev.*, **25**, 273 (1939).
13. T. Alfrey et W. G. Lloyd, *J. Chem. Phys.*, **58**, 318 (1963).
14. E. A. Boucher, *Trans. Faraday Soc.*, **1**, 12 (1972).
15. N.A. Plate, IUPAC, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969, p. 651.

Received March 16, 1973