

## **Copolymères ordinaires et Copolymères greffés**

### **Structure de polyampholytes et Interactions acide-base**

par

G. VAN PAESSCHEN et G. SMETS (Louvain)

#### **RÉSUMÉ**

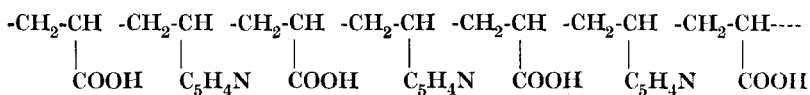
Des polyampholytes de structure interne nettement différente ont été synthétisés au départ d'acide acrylique et de 2-vinylpyridine. Les uns ont été préparés par copolymérisation en solution d'acrylate d'éthyle et de 2-vinylpyridine et saponification ultérieure du copolymère statistique obtenu; ces polyampholytes présentent une structure sensiblement alterne, ainsi qu'il ressort des paramètres de la copolymérisation ( $r_{ac.} = 0,19$ ;  $r_{vp} : 0,23$ ). Les autres polyampholytes ont été obtenus par polymérisation en bloc de 2-vinylpyridine en présence de polyacrylate d'éthyle; les copolymères greffés ainsi produits ont été séparés des deux homopolymères correspondants par précipitation fractionnée au départ de leur solution chloroformique par addition progressive d'éther de pétrole. L'hydrolyse acide de ces derniers copolymères fournit des polyampholytes greffés, qui sont constitués d'une chaîne principale d'acide polyacrylique et de chaînes latérales de polyvinylpyridine. Les taux de greffage des fractions principales de ces polyampholytes s'élevaient à 37, 55 et 75 % de vinylpyridine.

Ces copolymères ordinaires et greffés ont été comparés entre eux en milieu acide et en milieu alcalin afin d'étudier l'influence de la répartition des charges sur leur comportement respectif, et en particulier, sur leur comportement viscosimétrique. La quaternation partielle (50 %) de ces copolymères a également été effectuée par réaction avec le bromure d'éthyle; la présence des groupes éthylpyridiniums augmente la solubilité de ces substances, et modifie leur comportement viscosimétrique en solution alcaline. Finalement ces copolymères ordinaires et greffés ont été comparés à des mélanges de copolymères de la vinylpyrrolidone, à savoir des mélanges de co-(vinylpyrrolidone-acide acrylique)-polymère et de co-(vinylpyrrolidone-vinylpyridine)-polymères.

La présence de fonctions acides et basiques le long d'une même chaîne polymérique confère aux molécules de polyampholytes toutes les propriétés caractéristiques des polyélectrolytes; en outre cette présence simultanée des deux fonctions

crée la possibilité d'attractions électrostatiques, dont l'importance est fonction des valeurs des constantes d'acidité des groupes présents dans la molécule. Les copolymères étudiés dans le présent travail sont constitués d'acide acrylique et de 2-vinylpyridine; les forces d'interactions coulombiennes dépendent donc des constantes d'acidité des fonctions carboxyliques et de sels de vinylpyridinium correspondants.

Conformément aux travaux antérieurs de T. Alfrey, A. Katchalsky, H. Morawetz et autres <sup>(1,2,3,4,5)</sup> on admet que la présence de fonctions carboxyliques au voisinage des noyaux pyridiniques entraîne une exaltation de la constante d'acidité des ions pyridinium correspondants, et qu'inversément la constante d'acidité des fonctions carboxyliques en est diminuée. Il en résulte que l'alternance des fonctions acides et basiques de même que leur taux d'incorporation respectif au sein d'un même copolymère doivent exercer un rôle important sur ces interactions électrostatiques. Le but que nous nous sommes proposés dans le présent travail consistait à préparer deux types extrêmes de copolymères et à comparer qualitativement leur comportement respectif suivant la nature du milieu dans lequel ils sont dissous. Les uns, copolymères ordinaires d'acide acrylique et de 2-vinylpyridine, sont formés d'une alternance statistique des unités monomériques suivant le schéma ci-dessous



Les autres, copolymères greffés, sont caractérisés par l'existence d'une chaîne principale homogène d'acide polyacrylique, qui porte latéralement des ramifications de structure polyvinylpyridinique. En désignant l'acide acrylique et la 2-vinylpyridine

(1) T. ALFREY-MORAWETZ-FITZGERALD-R. FUOSS, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1864 (1950).

(2) T. ALFREY-MORAWETZ, *ibid.*, **74**, 436 (1952).

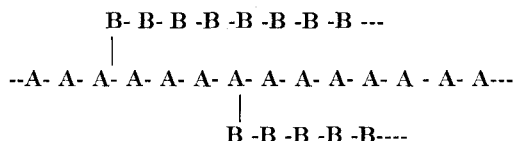
(3) T. ALFREY-R. FUOSS-MORAWETZ-H. PINNER, *ibid.*, **74**, 438 (1952).

(4) A. KATCHALSKY-MILLER, *J. Polym. Sci*, **13**, 57 (1954).

(5) C. OVERBERGER, T. ALFREY, H. PINNER, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4221 (1953).

H. MORAWETZ, HUGHES, *J. Phys., Chem.*, **56**, 64 (1952).

par A et B respectivement, leur structure schématique s'écrit :



L'incidence de ces structures différentes sur le comportement des copolymères en solution a été étudiée en les comparant à des taux de neutralisation différents en milieu acide et alcalin. Ensuite ces copolymères ont été soumis à quaternation en présence de bromure d'éthyle afin de comparer l'influence qu'exerce sur leur comportement respectif la présence de charges positives à l'endroit des noyaux pyridiniques. Enfin ces copolymères ont été comparés à des mélanges de copolymères d'acide acrylique-vinylpyrrolidone et de 2.vinylpyridine-vinylpyrrolidone dans lesquels la présence de vinylpyrrolidone permet d'étudier l'interaction des fonctions acides et basiques en solution aqueuse, sans qu'il en résulte une insolubilisation du mélange.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Copolymérisation d'acrylate d'éthyle et de 2.vinylpyridine

La préparation de copolymères statistiques de même composition molaire que les copolymères greffés nécessite une connaissance préalable des paramètres  $r_1$  et  $r_2$  caractéristiques de cette copolymérisation. A cet effet cinq mélanges de composition molaire différente ont été soumis à polymérisation; le taux de transformation maximum de ces réactions s'élevait à 25 %. Après précipitation et purification des copolymères (voir ci-dessous) leur teneur en vinylpyridine a été évaluée par conductométrie directe par addition d'acide chlorhydrique décimormal; le solvant utilisé était l'acide acétique glacial. Un dosage direct de l'azote contenu dans les copolymères par la méthode de Kjeldahl fournit des résultats irreproductibles. L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau ci-dessous, où  $M_2$  et  $m_2$  désignent respectivement la fraction molaire de vinylpyridine dans le mélange de départ et dans le copolymère final.

copolymère	$M_2$	$m_2$
1	0.846	0.69
2	0.716	0.59
3	0.576	0.55
4	0.434	0.48
5	0.152	0.30 <sub>5</sub>

Au départ de l'équation intégrée de Mayo-Walling <sup>(6)</sup> on trouve ainsi pour  $r_1$  et  $r_2$  les valeurs de  $0.19 \pm 0.06$  (acryl. Et) et de  $0.23 \pm 0.05$  (Vin Pyr). L'imprécision relative dans l'évaluation de la fin du palier conductométrique entraîne nécessairement une imprécision dans l'évaluation de ces paramètres. Ceux-ci indiquent toutefois une nette tendance à une structure alterne, pour autant qu'un monomère ne soit pas engagé en un large excès par rapport à l'autre (fig. 1).

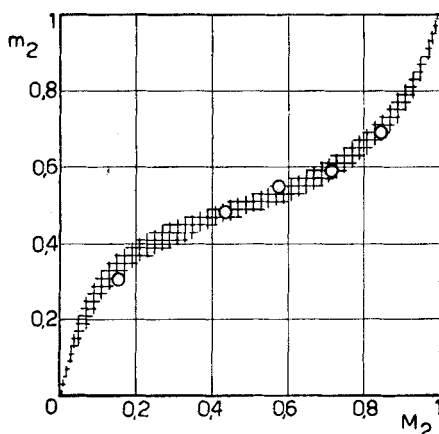


Fig. 1

Copolymérisation d'acrylate d'éthyle et de 2-vinylpyridine  $M_2$  et  $m_2$  : fractions molaires en vinylpyridine dans le mélange de départ et dans le copolymère.

#### Copolymère statistique : co-(acrylate d'éthyle-2.vinylpyridine)-polymère

Les copolymérisations ont été effectuées à 75 °C en tubes scellés au départ d'un mélange de deux parties d'acrylate d'éthyle et de trois parties de 2.vinylpyridine en présence de 0.5 à 1 % d'initiateur en poids par rapport au poids total en monomères.

Les monomères ont été distillés au préalable sous pression réduite d'azote purifié; avant de sceller les tubes de réaction, l'air en est déplacé par barbotage d'un courant d'azote durant cinq minutes. Les réactions ont été arrêtées à un degré d'avancement de 30-35 %; le contenu des tubes a été dilué au toluène et précipité par un volume quadruple d'éther de pétrole. Le précipité gommeux est redissous dans le toluène à chaud et reprécipité à l'éther de pétrole. Après séchage sous vide à 40 °C le taux de vinylpyridine a été déterminé : il s'élève à 50-55 moles % de vinylpyridine suivant les réactions.

<sup>(6)</sup> MAYO-WALLING, *Chem. Rev.* **46**, 191-287 (1950); ALFREY, BOHRER et MARK, *Copolymerization Intersc.*, Publ. Inc., N. Y., 1952.

**Co (acide acrylique-2.vinylpyridine)-polymère**

Les copolymères précédents ont été saponifiés en solution hydro-alcoolique ( $\frac{1}{2}$ ) en présence d'une quantité stoechiométriquement double de potasse caustique par chauffage à reflux durant 12 à 15 heures. Après distillation de l'alcool, la solution est amenée à  $p_H$  : 6, auquel le copolymère précipite; après centrifugation et lavage, le polymère est séché sous vide. Il peut être purifié par dissolution dans l'alcool et précipitation dans un excès d'éther sec. La teneur en acide acrylique de ces copolymères est aisément déterminée par titrage conductométrique à la soude décinormale; la valeur trouvée est légèrement supérieure à celle calculée aux dépens de la détermination directe de la vinylpyridine avant saponification (différence de 2 à 3 %). Cette différence doit être attribuée à la dissociation du sel de pyridinium en milieu acétique; on trouve ainsi 50,4 au lieu de 52,3 % de vinylpyridine.

**Co-(acide acrylique-2.vinylpyridine-) polymère quaterné**

Le copolymère d'acrylate d'éthyle et de vinylpyridine non-saponifié est dissous dans le bromure d'éthyle; la solution est chauffée en tubes scellés durant 10 à 12 h à 75 °C. Le copolymère quaterné précipite de sa solution; après évaporation sous vide de l'excès de bromure d'éthyle, le copolymère quaterné est soumis à hydrolyse acide en tubes scellés à 110 °C en présence de 1 % d'acide paratoluène sulfonique. La solution aqueuse est concentrée et déversée dans un mélange de six parties d'éther et de deux parties d'alcool éthylique pour une partie de solution aqueuse. Le copolymère hydrolysé précipite après quelques heures; la même purification est répétée une seconde fois. Le produit final est séché sous vide à 40 °C. Le taux de quaternation atteint approximativement 57 %.

**Copolymère greffé d'acide acrylique et de 2-vinylpyridine**

Le copolymère greffé a été obtenu au départ de polyacrylate d'éthyle sur lequel sont implantés des chaînes latérales de polyvinylpyridine. Ultérieurement le copolymère final a été saponifié.

Le polyacrylate d'éthyle de départ a été obtenu par la polymérisation d'une partie d'acrylate d'éthyle dans deux parties d'acétone en présence de 1 % de peroxyde de benzoyle (par rapport au monomère); la température de réaction était de 75 °C. Après réaction, la solution a été diluée à l'acétone et versée dans un large excès d'un mélange éthanol-eau (5 éth-3 eau); cette précipitation a été répétée une seconde fois. Le polymère gommeux a été séché sous vide à 40 °C durant plusieurs jours jusqu'à poids constant.

L'opération de greffage a été réalisée en polymérisant à 75 °C cinq parties de 2-vinylpyridine en présence de deux parties de polyacrylate d'éthyle et de 100 mgr de bisazo-isobutyronitrile. Après réaction le contenu du tube est totalement solidifié. Après dissolution dans le toluène à chaud, la masse est précipitée en versant la solution dans quatre fois son volume d'éther de pétrole. Après séchage, les polymères sont dissous dans le chloro-

forme et soumis à fractionnement par addition d'éther de pétrole à la solution chloroformique obtenue (conc. init. 2 %).

La séparation du copolymère greffé et des deux homopolymères correspondants a été basée sur la grande différence de solubilité du polyacrylate d'éthyle et de la polyvinylpyridine. Dans la figure 2 la courbe I représente la courbe d'étalonnage au départ d'un mélange d'un gramme de polyacrylate d'éthyle et d'un gramme de polyvinylpyridine, dissous dans 100 cc

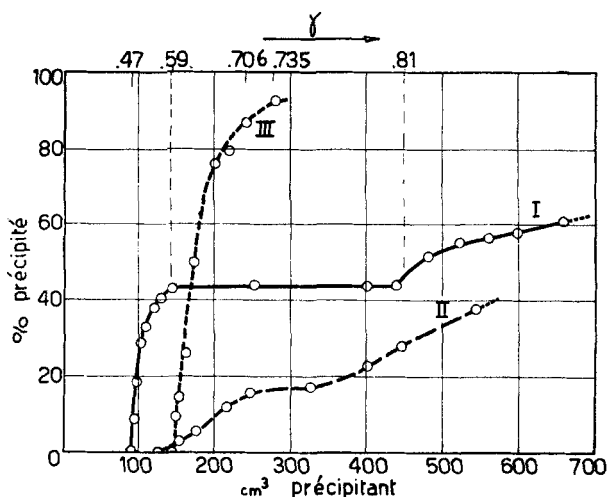


Fig. 2

Courbe de séparation de polyacrylate d'éthyle et de polyvinylpyridine (I)  
Fractionnement du copolymère greffé (II) et du copolymère ordinaire (III).

de chloroforme. La polyvinylpyridine précipite en majeure partie (86 %) entre des valeurs de  $\gamma$  de 0.47 à 0.59; l'addition d'une quantité triple de précipitant ne permet plus que la récupération de très faibles quantités de polymère (1 %). La précipitation du polyacrylate d'éthyle ne débute qu'à partir d'une valeur du  $\gamma$  supérieure à 0.81; la différence de solubilité entre ces deux polymères est donc très considérable. Par contre, le copolymère greffé présente une solubilité nettement intermédiaire et précipité sur une large gamme des valeurs de  $\gamma$ ; la valeur initiale du  $\gamma$  en début de précipitation est toutefois nettement supérieure à la région de précipitation de la polyvinylpyridine (courbe II).

On notera enfin que les copolymères statistiques (courbe III) sont légèrement plus solubles que la polyvinylpyridine et précipitent entre des valeurs relativement restreintes de  $\gamma$ , ce qui indique une homogénéité chimique remarquable de ces substances; cette homogénéité est à mettre en rapport avec les faibles valeurs trouvées pour les paramètres  $r_1$  et  $r_2$  (voir ci-dessus). Grâce à cette composition chimique constante on récupère sensiblement 92 % de la masse engagée, alors que dans le cas du mélange

de polymères et du polymère greffé la dilution progressive rend la récupération du polyacrylate d'éthyle pratiquement impossible.

La saponification, l'isolement et la détermination de la composition du copolymère greffé sont assurés par les mêmes méthodes que celles utilisées pour les copolymères statistiques décrits précédemment.

### Copolymère greffé (d'acide acrylique et de 2-vinylpyridine) quaterné

La quaternation a été effectuée aux dépens du copolymère greffé avant saponification par la même méthode que celle décrite pour le copolymère statistique. De même on a appliqué les mêmes méthodes d'hydrolyse acide et d'isolement du polymère final. On notera toutefois que la réaction de quaternation progresse dans ce cas-ci plus facilement et permet d'atteindre des taux de transformation de l'ordre de 75 %. En vue d'obtenir un degré de quaternation de 50 %, nécessaire à la comparaison des deux types de copolymères, la réaction a été modérée en effectuant la quaternation dans un mélange à volumes égaux de bromure d'éthyle et de benzène.

### Copolymères de la vinylpyrrolidone

#### a. *co-(vinylpyrrolidone-acide acrylique)-polymère*

Trois copolymères ont été préparés à 75 °C en présence de 1 % de bis-azo-isobutyronitrile comme initiateur. Le tableau ci-dessous résume les résultats, qui sont exprimés en rapport molaire dans le mélange de départ et dans le copolymère final.

Ac. Acryl.-V. pyrrolidone initial	Ac. Acryl.-V. pyrrolidone copolymère
0.15/1	1/1.5
3.17/1	3.81/1
1.59/1	2.16/1

Au départ de ces résultats, les paramètres de copolymérisation ont uniquement pu être estimés aux valeurs de  $1.3 \pm 0.2$  et  $0.15 \pm 0.1$  pour l'acide acrylique et la vinylpyrrolidone respectivement; le comportement de ce couple de monomères est comparable à celui de l'acide acrylique et de l'acétate de vinyle.

Un copolymère contenant 36 % d'acide acrylique utilisé dans les mesures ultérieures a été obtenu aux dépens de 5,55 gr de vinylpyrrolidone et 0.53 d'acide acrylique en présence de 0.5 % de bis-azo-isobutyronitrile par rapport au poids total des monomères; la température de réaction était de 75 °C.

Le polymère a été précipité de sa solution visqueuse par addition d'un grand excès d'éther éthylique. Après dissolution dans l'alcool anhydre, il a été reprecipité par addition de grandes quantités d'éther sous forme d'un produit blanc; celui-ci a été abondamment lavé à l'éther sec et séché sous vide à température ordinaire.

*b. co-(vinylpyrrolidone-2.vinylpyridine)-polymère*

Deux gr de vinylpyrrolidone et 1 gr de 2.vinylpyridine sont chauffés en tubes scellés à 75° C en présence de 1 % en poids de bis-azo-isobutyronitrile. La réaction a été arrêtée après six heures; le copolymère dissous dans le chloroforme a été précipité dans l'éther. Cette opération a été répétée une seconde fois. Le copolymère final a été séché sous vide à t° de chambre. La teneur en vinylpyridine s'élève à 54 moles pour cent.

*c. co-(vinylpyrrolidone-2.vinylpyridine)-polymère quaterné*

Le co-(vinylpyrrolidone-2.vinylpyridine)-polymère est dissous dans le bromure d'éthyle et chauffé en tube scellé durant 10 h à 75 °C. Le copolymère quaterné est isolé par évaporation du solvant sous vide. Le taux de quaternation s'élevait approximativement à 50 %.

*Polyampholytes ordinaires et Polyampholytes greffés*

La structure interne différente des deux types de copolymères doit entraîner une modification de la position du point isoélectrique des deux substances l'une par rapport à l'autre; en effet alors que les forces d'acidité des composants sont modifiées dans les copolymères ordinaires <sup>(3)</sup>, elles doivent rester sensiblement inchangées dans le cas des copolymères greffés par suite des séquences homogènes des fonctions acides et basiques. L'insolubilité des deux types de copolymères au voisinage du point isoélectrique ( $p_H$  5-6) rend toutefois cette vérification impossible. De plus l'étendue de la région d'insolubilité ne se prête pas à une interprétation quantitative par ce qu'elle ne dépend pas seulement de la composition molaire des copolymères, mais également de leurs poids moléculaires respectifs.

En milieux acide et basique les deux copolymères se dissolvent aisément; ils ne présentent aucune différence sensible au titrage potentiométrique en solution aqueuse. L'allure de la courbe potentiométrique correspond à celle décrite précédemment par Alfrey et Morawetz <sup>(1)</sup>; elle ne permet d'ailleurs pas d'évaluer les teneurs respectives en acide acrylique et vinylpyridine (fig. 3).

Le pourcentage d'acide acrylique a été dosé conductométriquement en solution aqueuse; la détermination directe de la vinylpyridine nécessite l'utilisation de l'acide acétique comme solvant (voir partie expérimentale).

C'est par la méthode viscosimétrique qu'il est le plus aisé



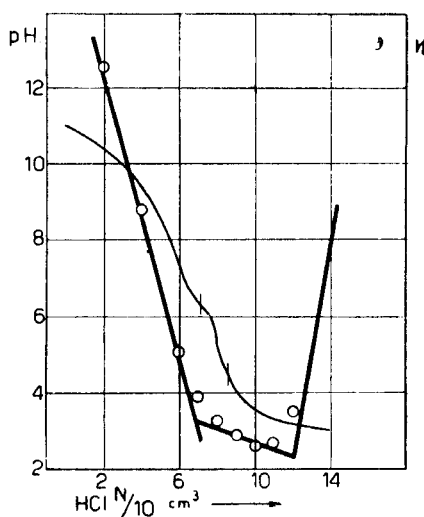


Fig. 3

Titration potentiométrique et conductométrique d'un copolymère ordinaire acide acrylique-2-vinylpyridine (53/47 moles %) 100 mgr/75 cm<sup>3</sup> eau.

de montrer qualitativement la différence de structure interne des deux types de copolymères. On sait en effet que la viscosité spécifique réduite d'une solution de polyélectrolyte croît par l'accumulation de charges électriques de même signe qui entraîne le déroulement des chaînes macromoléculaires; dans les copolymères statistiques ordinaires les forces de répulsion électrostatique doivent influencer l'entière de la chaîne polymérique, aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin par suite de la présence des fonctions pyridiniums et carboxylates respectivement. Dans le cas des copolymères greffés, les forces de répulsion n'affecteront tantôt que la chaîne principale (fonctions carboxylates en milieu alcalin), tantôt que les chaînes latérales (sels de pyridinium en milieu acide). Leur comportement viscosimétrique en milieu alcalin ou en milieu acide dépendra donc essentiellement de la prépondérance relative de la chaîne principale sur les chaînes latérales ou inversement.

En vue de mettre ces phénomènes en évidence deux séries d'expériences ont été effectuées; les unes envisagent la variation de la viscosité spécifique réduite en fonction de la dilution en présence de quantités stoechiométriques d'acide ou de base nécessaires à neutraliser respectivement les fonctions pyridiniques

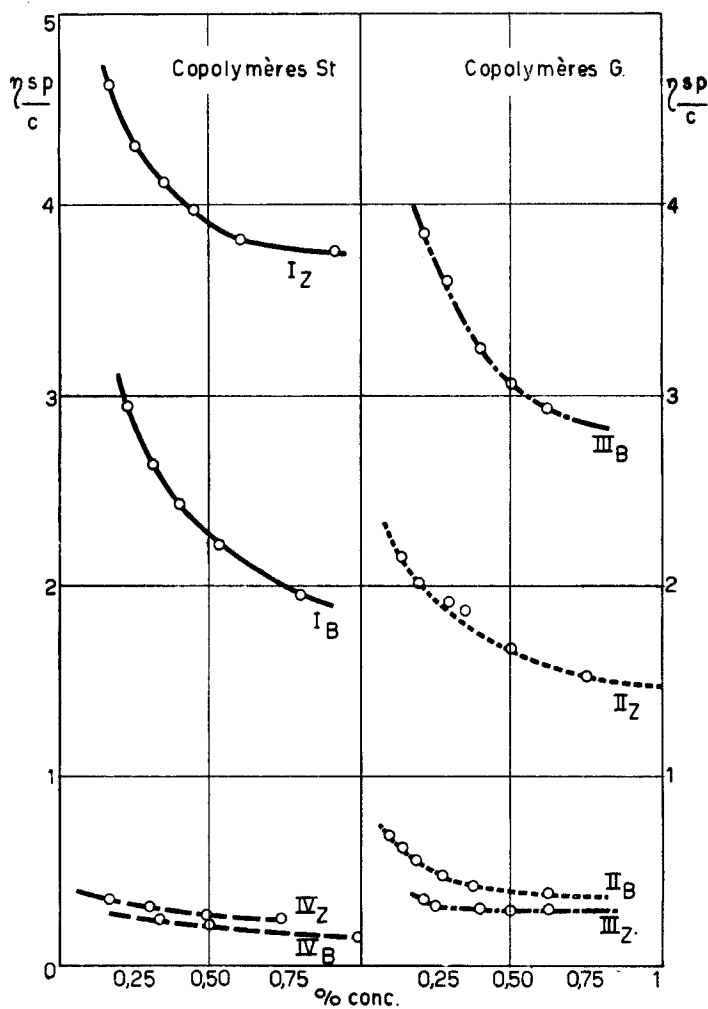


Fig. 4

Variations de  $\eta_{sp}/c$  en fonction de la concentration en milieu acide (Z) et basique (B)

N°	Structure	Composition		Poids mol.
		ac. acryl.	Vin. Pyr.	
I	statistique	60	40	élevé
IV	statistique	56	44	bas
II	greffé	45	55	élevé
III	greffé	63	37	élevé

ou acides présentes dans les copolymères (fig. 4). Les autres expériences étudient la variation de la viscosité spécifique réduite en fonction du taux de neutralisation acide ou basique à concentration constante en copolymère.

Dans la première série d'expériences, les dilutions étaient effectuées directement dans un viscosimètre de Ubelhode modifié (7).

Pour un même copolymère statistique ( $A_n, A_{nv}$ ) on constate que la viscosité spécifique réduite ( $\eta_{sp}/c$ ) est toujours plus élevée en milieu acide qu'en milieu alcalin, malgré une teneur en acide acrylique supérieure à celle en vinylpyridine. Cet effet est le plus prononcé dans le cas des copolymères de poids moléculaire élevé où le rapport  $\eta_{sp.ac.}/\eta_{sp.bas.}$  pour une même concentration en copolymère s'élève approximativement à 1.8-1.9. Il y a lieu toutefois de noter que l'accroissement relatif des  $\eta_{sp}/c$  par dilution est toujours plus élevé en milieu alcalin qu'en milieu acide.

Les copolymères greffés, constitués d'une chaîne principale d'acide polyacrylique et de ramifications polyvinylpyridiniques, se comportent de façon analogue pour autant que l'importance des chaînes latérales, c. à d. la teneur en vinylpyridine, est suffisamment élevée ( $G_n$  55 % Vin Pyrid.); il faut noter toutefois qu'ici le rapport  $\eta_{sp.ac.}/\eta_{sp.bas.}$ , beaucoup plus élevé que précédemment, s'élève à 4. Par contre si les chaînes latérales sont moins importantes, le phénomène se trouve inversé et l'allure viscosimétrique répondra principalement au chaînon polyacrylique. Ainsi le copolymère  $G_{nm}$ , bien que sa composition chimique soit sensiblement équivalente à celle du copolymère ordinaire  $A_n$ , présente en milieu alcalin une viscosité spécifique dix fois plus élevée qu'en milieu acide; la contribution des chaînons polyvinylpyridiniques latéraux à la viscosité totale est peu importante tandis que l'influence de la chaîne polyacrylique ne peut se manifester qu'en milieu alcalin.

Les autres mesures viscosimétriques ont pour but d'étudier les variations de  $\eta_{sp}/c$  à concentration constante en polymère (0.5 %) à des taux de neutralisation croissants; afin d'éviter une insolubilité des copolymères aux environs des points isoélectriques, les mesures ont été effectuées dans un mélange à

(7) V. DESREUX et BISCHOFF, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **59**, 98 (1950).

volumes égaux de méthanol et d'eau, au sein duquel les solutions se troublent sans toutefois donner lieu à précipité. Conformément aux expériences de T. Alfrey-H. Morawetz on obtient des courbes à minimum au voisinage des points isoélectriques<sup>(2)</sup>; de part et d'autre de ceux-ci, les viscosités sont considérablement exaltées par l'accumulation des charges sur les chaînes polymériques (fig. 5).

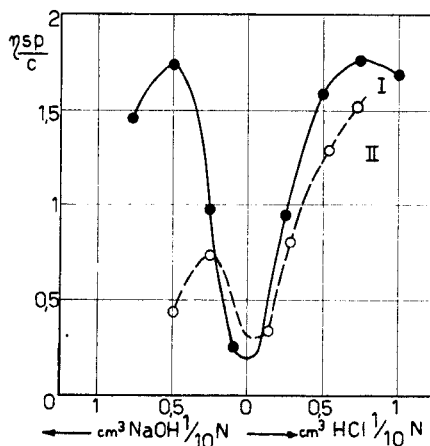


Fig. 5

Variation de  $\eta_{sp}/c$  en fonction de la nature du milieu. Solutions 0.5 % dans l'eau-méthanol (1/1)

copolymère	ac. acryl.	Vin. Pyr.
I statistique	48	52
II greffé	45	55

La courbe II répond au copolymère greffé  $G_n$  de la figure 4; on remarque que l'allure dyssymétrique de cette courbe est à rapprocher de la structure particulière de ce copolymère, alors qu'une répartition statistique des fonctions acides et basiques fournit une courbe sensiblement symétrique.

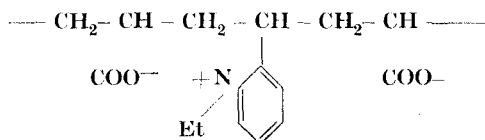
#### *Polyampholytes ordinaires et polyampholytes greffés après quaternation*

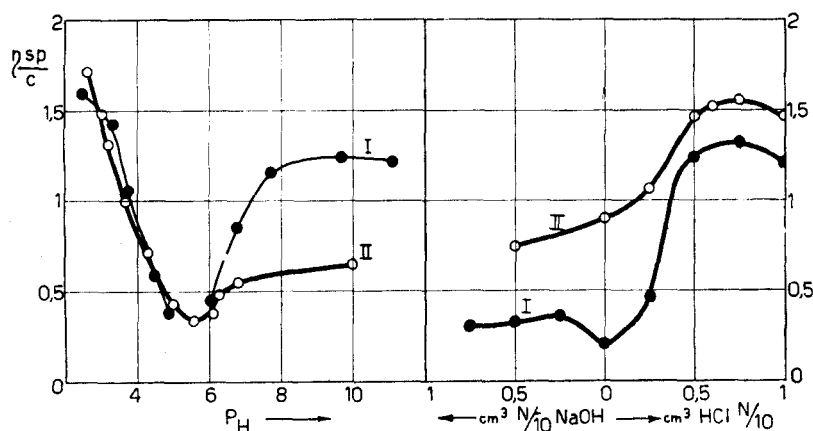
Les sels de N-alcoryl-vinylpyridine (2- ou 4-) ne polymé-

risent pas dans les conditions opératoires habituelles; l'obtention de copolymères quaternés nécessite donc une réaction de quaternation effectuée sur les copolymères décrits ci-dessus. Ainsi qu'il ressort des données viscosimétriques, on peut admettre que la quaternation n'affecte pas le degré moyen de polymérisation des produits de départ.

La présence de fonctions éthylpyridiniques rend les deux types de polyampholytes solubles en solution aqueuse sur tout le domaine des  $p_H$ . Ainsi les copolymères greffés contenant 55 % de vinylpyridine étaient insolubles en solution aqueuse alcaline, contrairement aux copolymères ordinaires de même composition; la quaternation les transforme en dérivés totalement solubles. Le point isoélectrique d'un copolymère ordinaire quaterné (49,7 % acide acrylique-21,6 % vinylpyridine-28,7 % bromure Et-pyridinium) a ainsi pu être déterminé; il est égal à 5.88 et a été obtenu par le point d'intersection de deux courbes de titrage potentiométrique effectuées en absence et en présence d'une solution de chlorure de sodium demi-normale. Cette valeur est légèrement plus élevée que celle évaluée pour le produit non-quaterné correspondant.

Du point de vue viscosimétrique, les variations de la viscosité spécifique réduite en présence de quantités croissantes d'acide doivent être indépendantes d'une quaternation éventuelle des copolymères. En effet le déroulement des chaînes est dû à la répulsion électrostatiques des ions positifs, ions pyridiniums-acides dans les copolymères non-quaternés ou ions éthylpyridiniums dans les autres. C'est ce qui ressort de la considération des figures 6 et 7. En milieu alcalin, par contre, on doit s'attendre à un comportement différent. Dans le cas des copolymères statistiques, la présence de charges positives permanentes permet l'existence d'attractions électrostatiques à l'égard des fonctions carboxylates voisines. Le déroulement des chaînes en milieu alcalin est diminué de ce fait, et la viscosité spécifique réduite est inférieure à la valeur correspondante pour le copolymère non-quaterné. Leur structure peut être représentée comme suit :





Figures 6 et 7

Variations de viscosités spécifiques de copolymères ordinaires (VI) et greffés (VII). Conc. : 0.5 %.

copolymère	composition			
	Ac. Acryl.	Vin. Pyr.	Vin. Et Pyr <sup>+</sup>	
I ordinaire	49.7	50.3	—	fig. 6
II quaterné	49.7	21.6	28.7	
I greffé	25	75	—	Fig. 7
II quaterné	25	48	27	

Aux environs du point isoélectrique ( $p_H$  : 5.88) les valeurs des  $\eta_{sp}/c$  sont sensiblement équivalentes (fig. 6), ce qui suggère une répartition égale des charges négatives et positives dans ces copolymères; Katchalsky et Miller avaient effectivement estimé que 25 % de la vinylpyridine devait être ionisé dans un copolymère acide acrylique-vinylpyridine 1/1. Dans le copolymère ordinaire quaterné il y a 28.7 % d'ions éthylpyridiniums.

Dans le cas des copolymères greffés, la formation de sels internes sera fortement diminuée par suite des séparations des porteurs de charges éventuels; la figure 7 se rapporte à un copolymère quaterné, dont le taux de quaternation correspond à la teneur en acide acrylique. Le minimum de la courbe viscosimétrique disparaît totalement et la molécule garde une viscosité beaucoup plus élevée (0.9 au lieu de 0.2); l'addition ultérieure de soude caustique n'entraîne plus qu'une diminution

de la viscosité spécifique par suite de la concentration croissante d'électrolytes dans la solution.

### *Copolymères acide et basique de la vinylpyrrolidone*

Deux copolymères de la N-vinylpyrrolidone ont été préparés l'un avec l'acide acrylique, l'autre avec la vinylpyridine; leur teneur molaire en monomères acide ou basique s'élevait à 35 et 54 moles pour cent. Ces copolymères ont été dissous dans l'eau dans de proportions telles que les teneurs relatives en acide acrylique et vinylpyridine étaient sensiblement identiques à celles des copolymères ordinaires et quaternés. Le but de ces essais consiste à vérifier l'interaction de fonctions identiques à celles présentes dans les copolymères lorsqu'elles sont toutefois réparties sur des molécules différentes. L'ensemble des résultats est reproduit dans la figure 8 dans laquelle sont indiquées

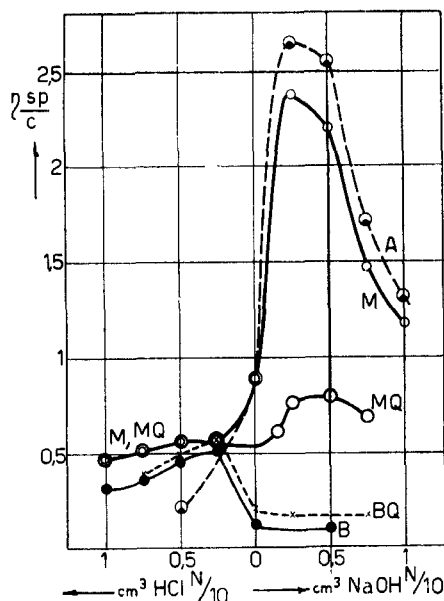


Fig. 8

Variations de  $\eta_{sp}/c$  pour des copolymères de vinylpyrrolidone.

- A : co-(ac. acryl. 36-vin. pyrrolid. 64) polymère.
  - B : co-(vin. Pyridine 54-vin. pyrrolid. 46)-polymère.
  - BQ : copolymère B quaterné 50 %.
  - M : mélange des copolymères A et B
  - MQ : mélange des copolymères A et BQ
- (52 ac. acryl./48 Vin. Pyr.)

les variations de viscosité spécifique réduite en fonction des taux de neutralisation acide et basique. L'examen de la figure 8 montre que le mélange des deux copolymères vinylpyrrolidoniques (courbe M) se comporte en milieu alcalin de façon identique au copolymère acide seul (courbe A). Par contre, le mélange du copolymère acide et du copolymère basique quaterné (courbe MQ) indique une forte interaction des charges éthylpyridiniums positives à l'égard des ions carboxylates. L'association des deux copolymères qui en résulte entraîne une diminution considérable de la viscosité spécifique en milieu alcalin. En milieu acide on constate une exaltation de la viscosité du copolymère de vinylpyridine-vinylpyrrolidone (courbe B); l'allure de la courbe est analogue à celle de ce même copolymère après quaternation (courbe BQ). Il n'y a pas de différence de comportement entre le mélange de copolymères acide et basique et le mélange de copolymères acide et basique quaterné; les fonctions pyridiniums acides et éthylpyridiniums exercent donc un rôle identique. Ces mélanges ne présentent aucun minimum dans leurs courbes viscosimétriques; l'interaction de fonctions appartenant à des molécules différentes est donc plus considérable que dans des copolymères ordinaires.

*En conclusion*, la différence de structure interne des polyampholytes ordinaires et des polyampholytes greffés fournit une interprétation qualitative des résultats viscosimétriques décrits ci-dessus; cette différence réside dans une répartition différente des fonctions acides et basiques au sein des molécules polymériques.

Les auteurs remercient l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture pour l'aide accordée à l'un d'eux (G. V. P.); ils remercient également le Centre des Hauts Polymères, subventionné par l'I. R. S. I. A., pour les subsides accordés au laboratoire.

*Laboratorium  
voor Macromoleculaire Scheikunde,  
UNIVERSITEIT TE LEUVEN.*

*Medegedeeld aan de Vlaamse Chemische Vereniging  
op 25 Februari 1955.*