

## SYNTHESE ET PROPRIETES DES COPOLYMERES SEQUENCES STYRENE-VINYLPYRIDINE. ETUDE DES STRUCTURES MESOMORPHES OBTENUES EN MILIEU SOLVANT PREFERENTIEL

P. GROSIUS, Y. GALLOT et A. SKOULIOS

Centre National de la Recherche Scientifique  
Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, France

(Reçu le 7 février 1969)

**Résumé**—Nous avons préparé par voie anionique des copolymères séquencés styrène-vinyl-2 pyridine et styrène-vinyl-4 pyridine de faible polydispersité. Ces copolymères mis en présence d'un solvant préférentiel ou sélectif de l'une des séquences présentent des structures mésomorphes. L'étude de ces dernières par diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg, nous a permis d'identifier, selon la nature et la concentration du solvant, des structures en feuillets, en cylindres ou en sphères.

IL A ÉTÉ montré récemment<sup>(1)</sup> que certains copolymères séquencés, en milieu solvant préférentiel ou sélectif d'une des séquences, s'organisaient en structures régulières dans des conditions appropriées de concentration. Originellement, la mise en évidence et l'étude détaillée des gels mésomorphes ont été menées à bien dans le cas particulier de copolymères séquencés, dont l'une des séquences est un polymère cristallisable (comme par exemple les copolymères styrène-oxyde d'éthylène). Pour notre part, nous avons abordé la présente étude dans le but de montrer que l'apparition de telles structures organisées est une propriété coextensive à tous les copolymères séquencés, dont les séquences constitutives présentent des solubilités différentes vis-à-vis d'un liquide donné. Dans cet ordre d'idées, nous avons cherché à obtenir des gels mésomorphes avec des copolymères séquencés styrène-vinyl-2 pyridine et styrène-vinyl-4 pyridine. Deux raisons essentielles ont motivé notre choix concernant ces deux couples de monomères : d'une part, il existe un parallélisme assez grand entre certaines propriétés du noyau benzénique et celles du noyau pyridinique, ce qui implique une structure très voisine des deux monomères ; d'autre part, il est possible à partir de ces copolymères d'obtenir des copolymères dont l'une des séquences est un polyélectrolyte (par quaternisation, par exemple, de la séquence pyridinique). Nous présentons, dans ce mémoire, les premiers résultats de l'étude systématique que nous avons entreprise, des solutions concentrées de copolymères styrène-vinylpyridine dans des solvants préférentiels de l'un des deux types de séquences à l'aide de la technique de diffraction des rayons X. Après une première partie consacrée à la synthèse et à la caractérisation des produits, nous décrirons les différentes structures que nous avons observées sur les gels de copolymère.

### SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COPOLYMERES POLYSTYRENE-POLYVINYL-2 PYRIDINE ET POLYSTYRENE/ POLYVINYL-4 PYRIDINE

#### *Synthèse des copolymères*

Nous avons préparé ces différents copolymères en faisant appel à la méthode de polymérisation par voie anionique. La copolymérisation du styrène et de la vinyl-2

pyridine a été étudiée en détail par Sigwalt *et al.*<sup>(2, 3)</sup> Leurs travaux ont montré que ces copolymérisations faisaient intervenir dans certains cas des réactions secondaires, conduisant à la formation de copolymères de structure complexe. Toutefois les réactions parasites, dues à la grande réactivité des carbanions styrene vis-à-vis du noyau pyridinique, se produisent généralement en faible proportion. Pour avoir la certitude d'obtenir des produits linéaires, nous avons été amenés à modifier quelque peu la méthode de préparation de ces copolymères. Notre procédé consiste à fixer sur chaque carbanion styrene, avant l'addition de la vinylpyridine, une molécule de diphenyl-1,1' éthylène, de manière à en diminuer la réactivité.<sup>(4)</sup> Nous avons ainsi pu préparer des copolymères exempts de ramifications tant avec la vinyl-2 pyridine qu'avec la vinyl-4 pyridine, car il est bien connu que les carbanions diphenylethylène ne réagissent pas sur les chaînes de polyvinylpyridine.<sup>(3)</sup>

Toutes les copolymérisations ont été effectuées en milieu polaire (THF) sous vide poussé (de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mmHg), afin d'éviter des réactions de désactivation accidentelles dues à des impuretés. Il convient de remarquer que, lors de la synthèse des copolymères styrène-vinyl-4 pyridine, la polymérisation de la vinyl-4 pyridine se produit théoriquement en phase hétérogène, puisque le tétrahydrofurane est un non-solvant de la polyvinyl-4 pyridine. Cependant nous avons pensé que les chaînes de polyvinyl-4 pyridine (tout au moins lorsque ces dernières sont de faible masse moléculaire) pouvaient être maintenues en solution par les séquences styrène qui, elles, sont solubles dans le solvant considéré. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué un certain nombre de copolymérisations en augmentant progressivement la teneur en vinyl-4 pyridine du copolymère, pour une longueur donnée de la séquence styrène.

Nous avons ainsi pu préparer des copolymères parfaitement solubles dans le milieu réactionnel, dont la masse de la séquence vinyl-4 pyridine est comparable, sinon supérieure à celle de la partie styrène, et qui présentent une faible polydispersité. Le catalyseur utilisé dans toutes nos expériences est le cumyl-potassium promoteur monofonctionnel, qui présente le double avantage d'être très réactif et très soluble dans le THF. La polymérisation des monomères a été effectuée en solution très diluée, de façon à obtenir des produits aussi monodispersés que possible, et les différents monomères ont été introduits dans le ballon réactionnel, soit par écoulement direct par l'intermédiaire d'un joint fragile, soit par distillation. Les copolymères obtenus ont été précipités dans l'heptane, puis purifiés par dissolution dans le THF et reprécipitation dans l'eau.

#### *Caractérisation des échantillons*

Pour chaque échantillon de copolymère, la masse moléculaire de la séquence polystyrène ainsi que celle du copolymère, ont été déterminées par diffusion de la lumière. Nous avons rassemblé dans le Tableau 1, les résultats relatifs aux divers produits étudiés. Les homopolymères formés par désactivation accidentelle en cours de polymérisation, et qui accompagnaient les copolymères en très faible quantité, ont été éliminés par précipitation fractionnée. Nous avons sélectionné un couple solvant-précipitant tel que l'action sur la solubilité des facteurs masse moléculaire et composition, se conjugue. Dans cette optique, le couple que nous avons retenu, est le couple benzène-heptane. L'heptane est un meilleur précipitant de la polyvinylpyridine que du polystyrène; quant au benzène, il est solvant préférentiel du polystyrène. Nous

présentons dans le Tableau 2, un exemple de fractionnement d'un de nos échantillons. Comme on peut le constater, le copolymère brut renferme très peu d'homopolymère, et ses fractions constitutives ont des compositions très voisines, la distribution des masses moléculaires étant elle-même très étroite.

TABLEAU 1. CARACTÉRISTIQUES DES COPOLYMIÈRES PRÉPARÉS

Référence	% en styrène	$M_w$ du PS	$M_w$ du copolymère
<i>Copolymères PS-PV2P</i>			
GP7 F <sub>2</sub>	43,5	18 500	40 000
GP10 C <sub>2</sub>	26,7	14 500	52 000
GP10 A <sub>2</sub>	40,5	14 500	35 000
GP10 A <sub>3</sub>	41,4	14 500	32 000
GP10 C <sub>3</sub>	63,3	14 500	22 000
GP10 B <sub>2</sub>	73,0	14 500	20 000
GP10 B <sub>3</sub>	81,2	14 500	17 500
<i>Copolymères PS-PV4P</i>			
GP 8 F <sub>3</sub>	71,0	8 600	12 000
GP11	36,7	21 000	57 000
GP12	27,6	6 500	23 500
GP13 A <sub>3</sub>	83,7	9 500	12 000
GP13 A <sub>2</sub>	71,4	9 500	14 000
GP13 B <sub>2</sub>	65,2	9 500	15 000
GP13 C <sub>2</sub>	55,6	9 500	17 500
GP13 D <sub>1</sub>	48,4	9 500	20 000
GP13 E <sub>2</sub>	38,7	9 500	24 000

TABLEAU 2. FRACTIONNEMENT DU COPOLYMIÈRE PS-PV2P (GP7)  
(20 g DANS 1000 ml DE BENZÈNE)

Fraction	Poids (g)	$\gamma$	% en styrène	$M_w$ du copolymère
F <sub>1</sub>	0,300	0,647	0	—
F <sub>2</sub>	12,200	0,652	43,5	40 000
F <sub>3</sub>	3,200	0,659	44,4	41 000
F <sub>4</sub>	1,050	0,800	93,5	—
F <sub>5</sub>	0,180	—	98,7	—

#### ETUDE DES SOLUTIONS CONCENTRÉES DE COPOLYMERES POLYSTYRENE-POLYVINYL PYRIDINE EN MILIEU SOLVANT PREFERENTIEL

Ayant à notre disposition toute une gamme de copolymères bien définis, nous avons entrepris l'étude systématique des structures mésomorphes de ces produits en faisant appel à deux techniques expérimentales: la microscopie en lumière polarisée et la diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg.

L'examen par microscopie en lumière polarisée nous a permis d'identifier un certain nombre de phases spontanément biréfringentes. En examinant les diagrammes de diffraction correspondants, nous avons réussi à mettre en évidence plusieurs familles de structure:

##### Structure en "feuilles"

Nous avons observé cette structure dans les copolymères PS-PV2P en milieu solvant préférentiel de la séquence styrène (le solvant considéré est le toluène) pour des teneurs

en copolymère comprises entre 65 et 100 pour cent. Les diagrammes de diffraction relatifs à cette structure se composent d'une série de 2 à 4 raies fines dont les espacements réciproques sont dans le rapport simple 1 : 2 : 3 : 4. Nous avons adopté pour cette structure un modèle correspondant à l'empilement périodique de feuillets plans et indéfinis. Chaque feuillet est constitué par la superposition de deux couches distinctes, l'une renfermant les séquences vinylpyridine incompatibles avec le solvant, l'autre le mélange intime des séquences solubles (séquences styrène) avec le solvant. Il convient de souligner que dans chaque couche les séquences présentent une structure désordonnée. Les paramètres fondamentaux de cette structure sont: l'épaisseur globale  $d$  d'un feuillet élémentaire (donnée directement par la position des raies), l'épaisseur  $d_A$  de la couche contenant les séquences incompatibles avec le solvant, et la surface latérale moyenne  $S$  occupée par les macromolécules au niveau des interfaces.

L'étude de l'évolution des paramètres structuraux du copolymère GP7 F<sub>2</sub> pris à titre d'exemple, en fonction de la concentration en solvant, montre que l'épaisseur de la couche formée par les séquences PV2P (à l'inverse de la surface spécifique S)

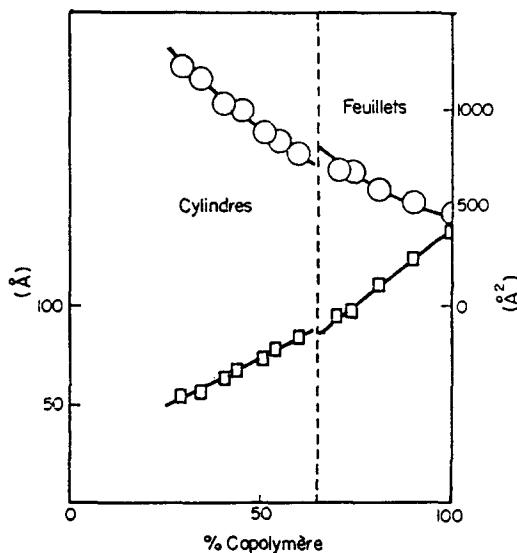


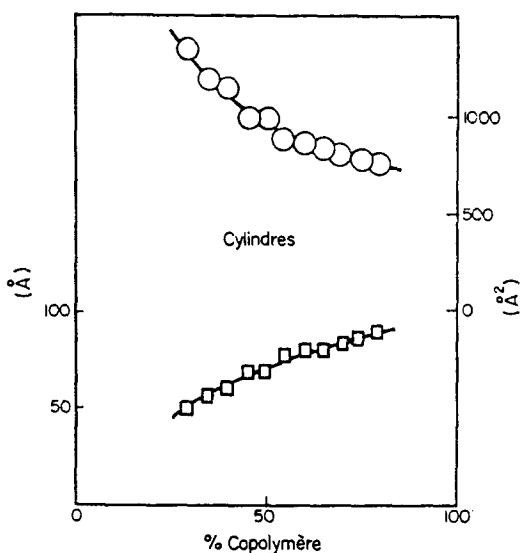
FIG. 1. Variation des paramètres structuraux du système PS-PV2P-toluène (GP7 F<sub>2</sub>)

- surface spécifique S,
- rayon des cylindres ou épaisseur des feuillets.

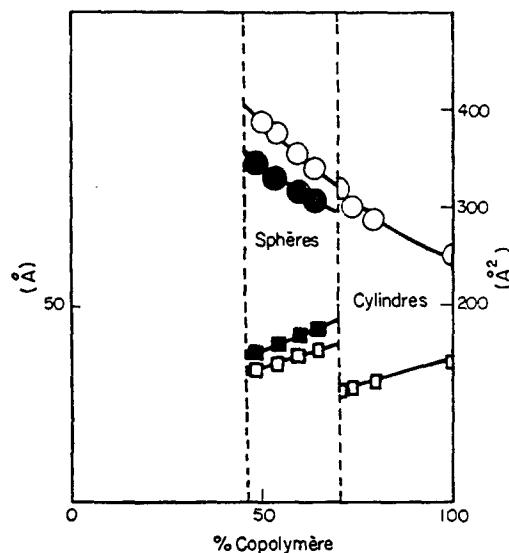
diminue à mesure que la teneur en solvant du système augmente (Fig. 1), l'épaisseur totale du feuillet élémentaire étant voisine de 250 Å.

#### Structure en "cylindres"

Nous avons rencontré cette structure en milieu solvant préférentiel ou sélectif, soit des séquences styrène, soit des séquences vinylpyridine, c'est à dire dans les mélanges PS-PV2P avec le toluène, PS-PV2P avec l'octanol et PS-PV4P avec l'octanol et le toluène. Les différents domaines d'existence sont représentés sur les Figs. 1-4. Les diagrammes de diffraction se composent de 2 ou 3 raies fines dont les espacements

FIG. 2. Variation des paramètres structuraux du système PS-PV2P-Octanol (GP7 F<sub>2</sub>)

- surface spécifique S,
- rayon des cylindres.

FIG. 3. Variation des paramètres structuraux du système PS-PV4P-toluène (GP8 F<sub>3</sub>)

- surface spécifique S pour les structures hexagonale et cubique simple,
- surface spécifique S pour la structure cubique centrée,
- rayon des cylindres ou rayon des sphères pour les structures hexagonale et cubique simple,
- rayon des sphères pour la structure cubique centrée.

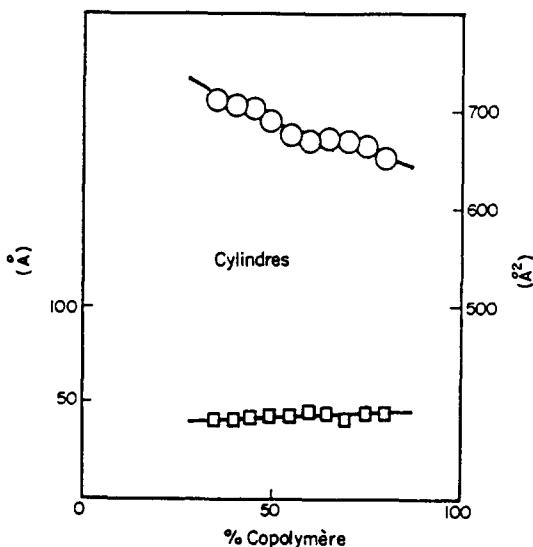


FIG. 4. Variation des paramètres structuraux du système PS-PV4P-Octanol (GP8 F<sub>3</sub>)

○ surface spécifique S,  
□ rayon des cylindres.

réiproques sont dans le rapport simple  $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7}$ . Nous avons adopté pour cette structure un modèle correspondant à l'assemblage selon un réseau hexagonal bidimensionnel de cylindres indéfinis et parallèles, formés par les séquences insolubles. L'espace qui sépare les cylindres est constitué par le mélange intime des séquences solubles avec le solvant. Pour ce type de structure également, la configuration des chaînes macromoléculaires est désordonnée et chaotique. Les paramètres fondamentaux sont respectivement, la distance  $D$  qui sépare les axes de deux cylindres voisins, le rayon  $R_A$  des cylindres et la surface  $S$  dont dispose en moyenne une macromolécule sur la surface des cylindres.

#### Structure à "sphères"

Nous avons observé cette structure avec les copolymères styrène-vinyl-4 pyridine en milieu sélectif de la séquence styrène (toluène) pour des concentrations allant de 45 à 65 pour cent de polymère. L'examen des gels, au microscope polarisant, montre que ces derniers sont isotropes. Les diagrammes correspondants présentent de 2 à 3 raies fines dont les espacements réciproques sont dans le rapport simple  $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$ . Ce type de diagramme suggère une structure à maille cubique correspondant à l'assemblage, soit selon un réseau cubique simple, soit selon un réseau cubique centré, de sphères, identiques, formées par les chaînes insolubles (c'est à dire les séquences vinyl-4 pyridine). N'ayant pu observer sur nos clichés de diffraction, les raies d'ordre supérieur, il ne nous est pas possible de choisir entre ces deux structures. Une telle maille cubique a déjà été rencontrée dans le cas des copolymères séquencés styrène/isoprène.<sup>(5)</sup>

Nous avons représenté sur la Fig. 3, la variation du rayon des sphères et de l'encombrement latéral moyen des macromolécules au niveau des interfaces pour les deux modèles possibles.

Ayant réussi à établir l'existence de phases mésomorphes dans les solutions concentrées de nos copolymères styrène-vinylpyridine, nous avons cherché à stabiliser les structures mésomorphes obtenues par l'emploi, comme solvant sélectif ou préférentiel, d'un liquide polymérisable dont nous avons provoqué la polymérisation. Les monomères utilisés sont l'acétate de vinyle et l'acide acrylique, solvants préférentiels respectivement des séquences styrène et vinylpyridine. Nous avons vérifié que ces deux solvants fournissent des structures analogues à celles décrites précédemment lorsque l'on emploie comme solvant l'octanol et le toluène. Après polymérisation, les copolymères conservent ces mêmes structures.

*Remerciements*—Ce travail a reçu une subvention des Houillères du Bassin de Lorraine, et de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (convention n° 6600385).

#### REFERENCES

- (1) A. Skoulios et G. Finaz, *C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci.* **252**, 3467 (1961).
- (2) M. Fontanille et P. Sigwalt, *C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci.* **251**, 2947 (1960).
- (3) M. Fontanille, Thèse Paris 1967.
- (4) D. Decker-Freyss, Thèse 3e cycle Strasbourg 1963.
- (5) B. Gallot, R. Mayer et Ch. Sadron, *C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci.* **263**, 42 (1966).

**Abstract**—Block copolymers (styrene-vinyl-2 pyridine) and (styrene-vinyl-4 pyridine) have been synthesized by anionic polymerization. Their polydispersity has been found to be very low. In presence of a preferential or a selective solvent for one of the blocks, these polymers exhibit at high concentrations a mesomorphic structure. By means of low-angle X-ray diffraction techniques, this structure has been determined: depending upon the polymer and the solvent, the structural element is of lamellar, cylindrical or spherical shape.

**Sommario**—Copolimeri a sequenza stirolo-vinil-2 piridina e stirolo-vinil-4 piridina sono stati sintetizzati mediante polimerizzazione anionica. Si è trovato che la loro polidispersività è molto bassa. Questi polimeri mostrano una struttura mesomorfica ad un'alta concentrazione, in presenza di un solvente preferenziale o selettivo per uno dei due blocchi. Questa struttura è stata determinata mediante la tecnica della diffrazione ai raggi X a basso angolo: secondo il polimero o il solvente, la forma dell'elemento strutturale è lamellare, cilindrica o sferica.

**Zusammenfassung**—Durch anionische Polymerisation von Styrol mit 2-Vinylpyridin und 4-Vinylpyridin wurden Blockcopolymere geringer Polydispersität hergestellt. Diese Copolymeren geben bei Gegenwart eines für einen Block bevorzugten Lösungsmittels spontan doppelbrechende Gele, die die Anordnung und die charakteristischen Eigenschaften der mesomorphen Phasen erkennen lassen. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsspektren ist es möglich, eine gut ausgebildete Struktur nachzuweisen. Die einzelnen Sequenzen ordnen sich in verschiedenartigen Raumgebieten, die einem blattförmigen, zylindrischen oder sphärischen Typ entsprechen.