

GREFFAGE DE L'ACIDE METHACRYLIQUE SUR DES FILMS DE POLY(CHLORURE DE VINYLE) PAR LA METHODE RADIOCHIMIQUE DIRECTE

A. CHAPIRO et R. GOULOUBANDI*

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire sous Rayonnement, C.N.R.S., Bellevue, 92190 Meudon, France

(Reçu le 18 septembre 1974)

Résumé—Etant donné que les films de PVC ne gonflent pas dans l'acide méthacrylique (MAA) pur, on a soumis aux rayons gamma des films plongés dans différents mélanges MAA-CH₂Cl₂. Dans ces conditions le greffage progresse régulièrement et la vitesse présente un maximum peu accentué dans le mélange à environ 50% de monomère (en moles). Cette vitesse obéit à la relation $V = K I^{0.6}$ et l'énergie d'activation globale de la réaction entre 20 et 60° est de 4 kcal/mole. Les films de PVC greffés de MAA ne gonflent pas dans des solvants du PMAA tels que l'eau ou le méthanol, même pour des taux de greffage élevés. Ce résultat est inattendu car des films de PTFE greffés d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique présentent un gonflement élevé dans l'eau et constituent d'excellentes membranes. Le gonflement des films de PVC greffés a été étudié dans des mélanges dichloro-1,2-éthylène-méthanol. On a observé un maximum de gonflement dans le mélange renfermant 35% de méthanol. On attribue le comportement particulier de ces films greffés vis-à-vis des solvants à des interactions polaires fortes entre les chaînes de PVC et de PMAA.

I. INTRODUCTION

Plusieurs travaux ont déjà été consacrés au greffage du poly(chlorure de vinyle) (PVC) par la méthode radiochimique directe. Les références bibliographiques correspondantes figurent dans les publications antérieures de ce laboratoire sur ce sujet [1, 2]. Dans la plupart des cas les auteurs soumettent à l'irradiation des films de PVC préalablement gonflés de monomère ou d'un mélange monomère-solvant. Le présent article est consacré au greffage d'un monomère hydrosoluble, l'acide méthacrylique, qui ne gonfle pas le PVC. On a étudié la cinétique du greffage en présence d'un solvant du PVC et on a examiné quelques propriétés des films greffés obtenus.

II. CONDITIONS EXPERIMENTALES

1. Produits utilisés

Le poly(chlorure de vinyle) (PVC) utilisé était un film commercial "Armodur" de la Société Armosig. Ce film n'est pas plastifié et a une épaisseur de 0,30 mm. Des feuillets mesurant 8 × 10 mm étaient découpés dans ce film. Ils étaient lavés au méthanol et séchés sous vide jusqu'à poids constant. L'acide méthacrylique était distillé deux fois sur copeaux de cuivre à l'abri de la lumière: $E_h = 80^\circ$ sous 10–15 mm Hg.

2. Conduites des expériences

Le présent travail a été effectué dans des conditions expérimentales analogues à celles de nos études antérieures [1, 2]. Environ 10 cm³ d'un mélange monomère-solvant étaient distillés après 3 dégazages successifs dans des tubes contenant les feuillets de poly(chlorure de vinyle) qui pesaient environ 0,2 g. Les tubes étaient scellés sous vide puis maintenus à 25° pendant le temps nécessaire pour atteindre le gonflement limite des films de PVC. Ce temps était préalablement déterminé à la température étudiée. Les

mesures de gonflement ont été effectuées à 25°. Des films pesant de 0,15 à 0,22 g étaient plongés dans un mélange monomère-solvant et le poids des films gonflés était déterminé à intervalles de temps réguliers. Pour cela, chaque film, à sa sortie du bain était pressé entre deux feuilles de papier filtre, puis pesé dans un vase à tarer bouché. Toutes les irradiations ont été effectuées à 20° avec les rayons gamma du cobalt-60. Les doses utilisées variaient de 700 à 10 000 rads; l'intensité du rayonnement était de 23 rad/min, la dosimétrie était effectuée à l'aide du dosimètre de Fricke avec $G(Fe^{3+}) = 15,5$. Après l'irradiation, les films greffés étaient extraits des tubes, lavés dans le méthanol pendant 24 hr puis séchés sous vide jusqu'à poids constant.

Dans ce qui suit nous désignons par P_0 le poids initial du film, par P le poids du film greffé sec et par P_g le poids du film gonflé; 100 ($P - P_0$) / P_0 est le taux de greffage et 100 ($P_g - P$) / P le taux de gonflement.

III. RESULTATS

1. Cinétique de gonflement des films de PVC

Les expériences de gonflement étaient conduites en présence d'air avec du monomère distillé. Le PVC ne gonfle pas dans l'acide méthacrylique pur, aussi avons-nous étudié le gonflement dans différents mélanges du monomère avec un solvant du PVC: tétrahydrofurane, méthyl-éthylcétone, cyclohexanone. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le chlorure de méthylène qui conduit à un gonflement rapide et à un taux de gonflement à l'équilibre élevé.

Pour chaque composition du mélange nous avons établi la courbe du taux de gonflement en fonction du temps. Les résultats sont représentés sur la Fig. 1. On voit que le temps nécessaire pour atteindre le gonflement limite varie de 1 à 4 hr selon la composition du mélange et le taux de gonflement limite varie de 30 à 100 pour cent. Au cours de ces essais nous avons constaté que la polymérisation thermique de l'acide méthacrylique est négligeable pendant le temps du gonflement, sauf pour les mélanges très riches en acide méthacrylique pour lesquels le gonflement est très lent.

* Adresse actuelle: Université de Téhéran, Centre Nucléaire, Téhéran, Iran.

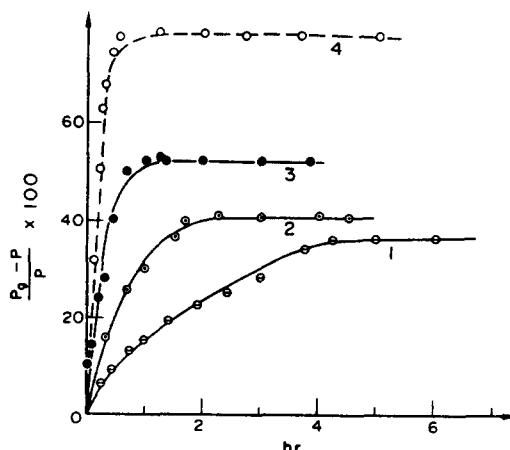


Fig. 1. Cinétique de gonflement des films de PVC dans des mélanges acide méthacrylique-chlorure de méthylène renfermant différentes teneurs de monomère. Courbe 1: 63% d'acide méthacrylique (en moles). Courbe 2: 53% d'acide méthacrylique (en moles). Courbe 3: 43% d'acide méthacrylique (en moles). Courbe 4: 33% d'acide méthacrylique (en moles).

2. Cinétique du greffage

La cinétique du greffage a été étudiée pour différents mélanges acide méthacrylique-chlorure de méthylène.

A. *Courbes de conversion.* La Fig. 2 montre les courbes de conversion obtenues avec les mélanges renfermant 33 et 43% de monomère. On voit que le greffage procède en deux étapes: le conversion croît d'abord linéairement avec la dose jusqu'à un taux de greffage de 10 à 20%, puis le greffage s'accélère. On voit par ailleurs sur la figure que la vitesse de greffage initiale est légèrement plus grande avec le mélange renfermant 43% de monomère. Dans ce qui suit nous désignerons par "vitesse de greffage" la pente de la partie linéaire des courbes de conversions.

B. *Influence de la composition du mélange initial sur la vitesse de greffage.* La Fig. 3 représente la vitesse de greffage en fonction de la concentration du monomère dans le mélange réactionnel. On peut voir que la

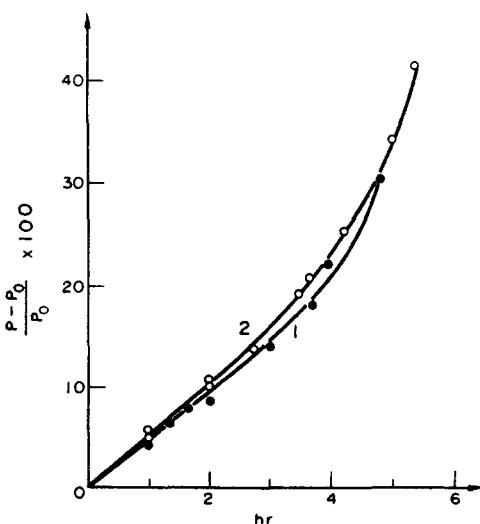


Fig. 2. Courbes de conversion du greffage de l'acide méthacrylique sur les films de PVC à 23 rad/min. Courbe 1: mélange à 33% de monomère (en moles). Courbe 2: mélange à 43% de monomère (en moles).

vitesse de greffage varie relativement peu dans le domaine de concentrations examiné. La courbe présente un maximum peu accentué pour le mélange renfermant 53% de monomère (en moles). Ce maximum ne correspond pas à un maximum du taux de gonflement des films, c'est-à-dire que la vitesse de la réaction est plus faible dans le milieu le plus gonflé. Ce phénomène peut être attribué à une vitesse plus grande de la réaction de terminaison dans les films de PVC fortement gonflés, dans lesquels la viscosité locale au voisinage des chaînes croissantes est plus faible.

C. *Influence de l'intensité du rayonnement sur la cinétique du greffage.* Nous avons étudié l'effet de l'intensité des rayons gamma sur la cinétique du greffage avec le mélange renfermant 53% de monomère. L'intensité variait de 23 à 500 rad/min. La Fig. 4 représente en échelles logarithmiques la variation de la vitesse initiale du greffage en fonction de l'intensité. On obtient une droite de pente 0.6 qui traduit la relation $V = K I^{0.6}$.

D. *Influence de la température sur la cinétique du greffage.* Des films de PVC ont été irradiés dans des mélanges renfermant 53% de monomère à des températures comprises entre 20 et 60°. Le diagramme d'Arrhenius correspondant est représenté sur la Fig. 5. La droite obtenue correspond à une énergie d'activation globale de 4 kcal/mole.

3. Homopolymérisation de l'acide méthacrylique en solution dans le chlorure de méthylène

La Fig. 6 montre la variation de la vitesse de conversion en fonction de la concentration de l'acide méthacrylique. La courbe présente un maximum pour une teneur en monomère de 75 pour cent environ. Ce résultat est semblable au comportement de ce même monomère dans d'autres solvants chlorés: chloroforme et CCl_4 [3].

4. Détermination de la concentration du monomère dans les films de PVC

La détermination du taux de gonflement des films de PVC par pesée ne permet pas de connaître la quantité du monomère qui a diffusé à l'intérieur du film. Cette dernière grandeur a été déterminée de la manière suivante: des films ont été gonflés à saturation dans différents mélanges puis séparés du liquide et irradiés en absence d'un excès de monomère. On déterminait l'augmentation de poids des films en fonction de la dose. Après une certaine dose tout le monomère était consommé et l'augmentation de poids atteignait une

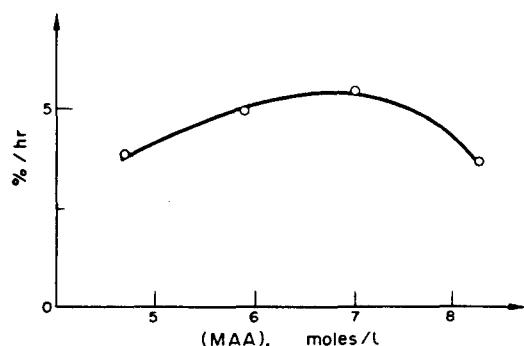


Fig. 3. Influence de la concentration de l'acide méthacrylique dans le chlorure de méthylène sur la vitesse de greffage.

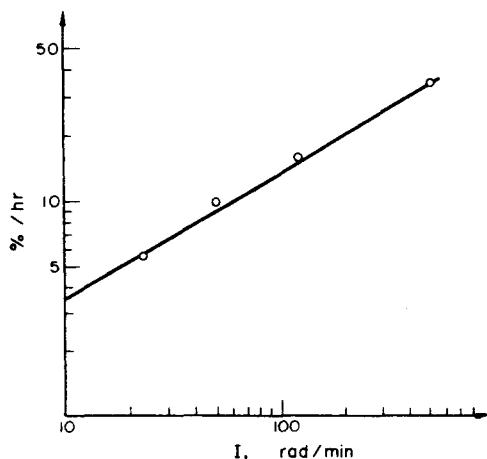


Fig. 4. Influence de l'intensité des rayons gamma sur la vitesse de greffage de l'acide méthacrylique en solution à 53% (en moles) dans le chlorure de méthylène.

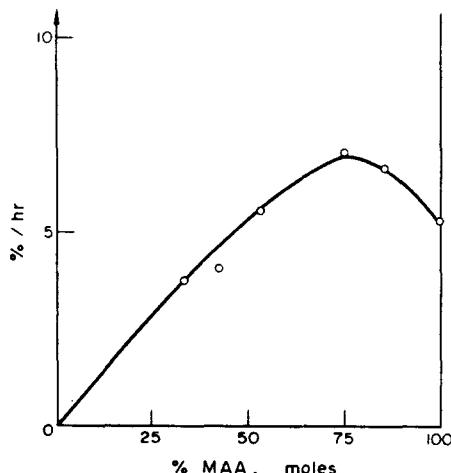


Fig. 6. Influence de la concentration de l'acide méthacrylique sur sa vitesse d'homopolymérisation dans le chlorure de méthylène à 23 rad/min.

valeur limite égale à la quantité de monomère initialement présent dans les films. A partir de ces données nous avons construit la courbe représentée sur la Fig. 7 qui donne la variation de la composition du liquide qui a diffusé à l'intérieur du film en fonction de la composition du mélange de départ. On voit que pour plusieurs mélanges la concentration de l'acide méthacrylique est plus grande dans le film que dans le mélange initial, c'est-à-dire que le monomère diffuse préférentiellement dans le film. Ceci peut être dû aux caractères polaires de l'acide méthacrylique et du PVC. Dans les mélanges très riches en acide méthacrylique cette relation tend à s'inverser mais les films de PVC gonflent très peu dans ces mélanges.

5. Gonflement des films greffés

Bien que le poly(acide méthacrylique) soit soluble dans l'eau et le méthanol, les films de PVC greffés ne gonflent ni dans l'eau ni dans le méthanol, même à chaud et pour des taux de greffage de 70 pour cent. Ce résultat est particulièrement inattendu car des études antérieures de ce laboratoire ont montré que des films de polytetrafluoroéthylène greffés d'acide acrylique

gonflent dans l'eau et forment des membranes perméatives [4, 5]. Des résultats récents ont confirmé que des films de PTFE greffés d'acide méthacrylique gonflent également dans l'eau [6]. Des études de gonflement ont donc été effectuées dans un solvant qui gonfle le PVC, le dichloro-1,2-éthylène et dans des mélanges dichloro-1,2-éthylène-méthanol. Nous avons trouvé que la vitesse de gonflement et le taux du gonflement limite du PVC pur dans le dichloro-1,2-éthylène sont plus grands que pour les films greffés; par contre, dans les mélanges dichloro-1,2-éthylène-méthanol le taux de gonflement limite et la vitesse du gonflement sont plus élevés pour les films greffés que pour le PVC non greffé. La Fig. 8 montre que le taux de gonflement présente un maximum dans le mélange renfermant 35% de méthanol en moles et que ce maximum est d'autant plus marqué que le film est plus fortement greffé.

Quelques expériences ont été effectuées avec un film greffé à 70 pour cent. Celui-ci était d'abord gonflé à saturation dans le mélange dichloro-1,2-éthylène (70)-méthanol (30) (en moles), puis il était plongé dans une solution plus riche en méthanol. Nous avons observé qu'au fur et à mesure que la solution du bain s'enrichit

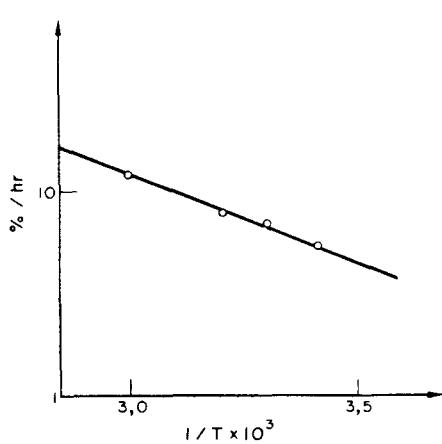


Fig. 5. Diagramme d'Arrhenius des vitesses de greffage de l'acide méthacrylique en solution à 53% (en moles) dans le chlorure de méthylène.

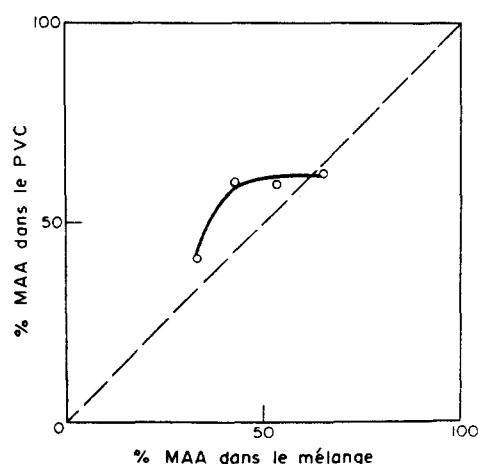


Fig. 7. Teneur de l'acide méthacrylique dans le film de PVC gonflé à l'équilibre en fonction de sa teneur dans le mélange de gonflement.

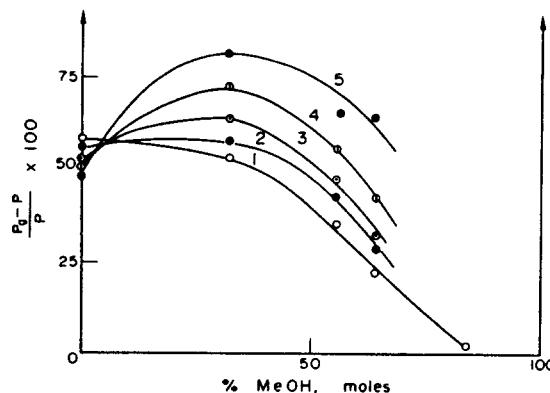


Fig. 8. Variation du gonflement limite des films de PVC greffés d'acide méthacrylique dans des mélanges dichloro-1,2-éthylène-méthanol en fonction de la teneur de méthanol dans le mélange. Taux de greffage des films. Courbe 1: 0. Courbe 2: 5. Courbe 3: 10. Courbe 4: 20. Courbe 5: 30 pour cent.

en méthanol le film perd progressivement du poids, c'est-à-dire que le gonflement des films est réversible.

IV. DISCUSSION

1. Cinétique du greffage

Les caractères cinétiques du greffage de l'acide méthacrylique dans des films de PVC gonflés sont typiques d'une réaction dans laquelle se manifeste l'"effet de gel". En effet les courbes de conversion sont auto-accelérées, l'exposant de l'intensité est supérieur à 0,5 et l'énergie d'activation globale est faible. Cependant ces caractères sont relativement peu marqués dans les systèmes examinés ici ce qui indique qu'une terminaison par interaction entre les extrémités des chaînes croissantes reste possible dans le milieu réactionnel. Comme, par ailleurs, le poly(acide méthacrylique) est insoluble dans son monomère et dans les solvants chlorés, il est vraisemblable que les branches greffées aient tendance à former une deuxième phase dans le milieu réactionnel. Cette "précipitation" entraîne une double conséquence:

(a) Les pelotes des branches greffées doivent présenter une structure compacte qui rend les extrémités des chaînes croissantes plus difficilement accessibles et retarde la réaction de terminaison.

(b) La séparation en micro-phases tend à rassembler les chaînes croissantes en une répartition ségrégée ce qui augmente la concentration locale de ces chaînes et doit favoriser la terminaison.

L'importance relative de ces deux effets, qui agissent en sens contraire sur la cinétique, varie avec la teneur du solvant dans les mélanges et les effets observés doivent être considérés comme une résultante de tous ces effets cinétiques complexes.

2. Gonflement des films de PVC greffés

Un des résultats les plus remarquables de cette étude est le comportement inattendu des films de PVC greffés d'acide méthacrylique vis-à-vis des solvants du poly(acide méthacrylique) tels que l'eau et le méthanol qui ne gonflent pas ces films même pour des taux de greffage élevés. Ces films diffèrent donc radicalement des films de polytetrafluoroéthylène (PTFE) [4, 5] ou de

polyéthylène [7] greffés de monomères hydrophiles qui conduisent à des membranes perméatives gonflant dans l'eau pour des taux de greffage de 10 à 20 pour cent. Cette différence de comportement est probablement due à une microstructure différente des films greffés. Dans le cas de polymères compatibles très incompatibles la structure du copolymère greffé est très hétérogène et présente des microdomaines ségrégés de chacun des deux constituants. C'est ainsi que dans le cas des membranes à base de PTFE greffé on avait été amené à supposer l'existence de voies de cheminement constituées de grains de greffons accolés et qui traversent toute l'épaisseur des films pour expliquer certaines particularités de la diffusion de l'eau à travers ces membranes [5]. L'existence de tels domaines explique qu'un film greffé puisse gonfler à la fois dans les solvants de l'un et de l'autre de ses composants. Si au contraire les deux polymères présentent un certain degré de compatibilité, on peut supposer que la ségrégation des macromolécules est moins prononcée et que celles-ci soient enchevêtrées de façon plus intime. La structure résultante pourrait constituer une barrière infranchissable aux molécules du solvant d'un des partenaires si celui-ci est un précipitant très énergique pour l'autre constituant. Tel serait le cas de l'eau ou du méthanol vis-à-vis des films de PVC greffés d'acide méthacrylique. On peut remarquer à ce sujet que l'acide méthacrylique monomère présente une certaine affinité pour le PVC puisque ce dernier l'absorbe sélectivement à partir des mélanges monomère-chlorure de méthylène (Fig. 7). On peut donc supposer que les deux polymères ont eux aussi une certaine affinité l'un pour l'autre. Cependant les solvants du PVC gonflent les films greffés. On voit sur la Fig. 8 que le taux de gonflement dans le dichloro-1,2-éthylène pur diminue régulièrement avec le taux de greffage mais qu'il reste notable pour des films greffés à 30 pour cent. Pour concilier ce résultat avec ce qui précède il faudrait admettre que le dichloro-1,2-éthylène est un précipitant moins "énergique" vis-à-vis du poly(acide méthacrylique) que l'eau ou le méthanol vis-à-vis du PVC. Toute évaluation quantitative de ces effets est rendue difficile par les caractères polaires de tous ces composés. Des expériences actuellement en cours, doivent permettre de vérifier cette hypothèse.

On peut conclure de tout ce qui précède que c'est la microstructure des copolymères greffés, que nous ne connaissons que très imparfaitement qui est à l'origine des propriétés de ces produits. Une étude récente [8] a montré que des films de PVC greffés d'acide acrylique gonflent dans l'eau mais que ce gonflement présente des caractères très particuliers. Une détermination précise de la microstructure de ces produits est donc indispensable si on veut comprendre l'origine des propriétés des copolymères greffés.

CONCLUSION

Nous avons montré que l'acide méthacrylique peut être greffé dans la masse de films de PVC relativement épais à condition d'opérer en présence d'un solvant du PVC qui permet un gonflement du film par le monomère. Le greffage se déroule alors de façon régulière et sa cinétique est dominée par la viscosité élevée du milieu. Les films de PVC greffés à un taux élevé d'acide méthacrylique ne gonflent ni dans l'eau ni dans le méthanol qui sont des solvants du poly(acide méthacrylique).

crylique). Cet effet est attribué à un enchevêtrement intime des macromolécules de PVC avec les greffons qui gêne la pénétration des solvants de ces derniers.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Chapiro, E. Goethals et A. M. Jendrychowska-Bonamour, *J. Chim. phys.* **57**, 787 (1960).
2. A. M. Jendrychowska-Bonamour, *J. Chim. phys.* **63**, 863 (1966).
3. A. Chapiro et R. Gouloubandi, *Europ. Polym. J.* **10**, 1159 (1974).
4. A. Chapiro et P. Seidler, *Europ. Polym. J.* **1**, 189 (1964).
5. A. M. Jendrychowska-Bonamour, *J. Chim. phys.* **70**, 189 (1973).
6. Amid Ali-Mirastab et Le Doan Trung, résultats non publiés.
7. A. M. Jendrychowska-Bonamour, résultats non publiés.
8. R. Gouloubandi, résultats non publiés.

Abstract—Since PVC films do not swell in pure methacrylic acid (MAA) the films were subjected to gamma-rays while dipped in various mixtures MAA-CHCl₂. Under such conditions, the grafting proceeds smoothly and its rate exhibits a flat maximum for the mixture containing ca. 50% (molar) monomer. The rate satisfies the relationship Rate = $KI^{0.6}$ and the over-all activation energy of the process is 4 kcal/mole. MAA grafted PVC films do not swell in solvents for PMAA (such as water or methanol) even for high grafting ratios. This result is unexpected since PTFE films grafted with either acrylic or methacrylic acid swell to a large extent in water and are excellent membranes. The swelling of the grafted PVC films was investigated in mixtures 1,2-dichloroethylene-methanol. It was found that the extent of swelling was highest in the mixture containing 35% methanol. The unusual swelling properties of these grafted films are attributed to strong polar interactions between PVC and PMAA chains.