

PREPARATION DE MEMBRANES ECHANGEUSES DE CATIONS PAR PHOTOGREFFAGE D'ETHERS ALLYLIQUES DU POLY (ALCOOL VINYLIQUE). ETUDE DE CERTAINES DE LEURS PROPRIETES—II

PHOTOGREFFAGE DES POLY (ALCOOLS VINYLIQUES) ALLYLES

J. LEHOUSSEL¹, D. WATTIEZ¹ et E. MARECHAL²

¹Institut Textile de France, Chemin des Mouilles Route de Dardilly,
B.P. 60, 69130 Ecully Cedex et ²Laboratoire de Synthèse Macromoléculaire,
Université P. et M. Curie, Tour 44, 1er étage, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 13 Février 1979)

Résumé—Les poly(alcools vinyliques) allylés décrits dans l'article précédent [1] sont greffés par de l'acide vinylsulfonique. L'influence des paramètres expérimentaux suivants: nature du solvant, concentration en acide vinylsulfonique, gonflement avant greffage, concentration en photoamorceur, température de greffage, durée de l'irradiation sont étudiés en détail.

I. INTRODUCTION

Nous avons, dans l'article précédent de cette série, exposé les raisons qui nous avaient amenés à mettre au point une méthode de greffage dans la masse du poly (alcool vinylique) et décrit la préparation de poly (alcool vinyliques) allylés (PAOV) dont les insaturations constitueront les sites de greffage.

Dans le présent article, nous décrivons le photogreffage des poly (alcool vinyliques) allylés par l'acide vinylsulfonique.

II. PARTIE EXPERIMENTALE

(1) Technique d'élaboration d'une membrane

Les membranes sont obtenues à partir d'une solution aqueuse de PAOV, acide vinylsulfonique, monomère difonctionnel, photosensibilisateur.

Cette solution est coulée sur une plaque téflonnée limitée par un cadre amovible en PVC. Une partie du solvant est évaporée à l'air libre, soit à température ambiante, soit à une température plus élevée obtenue par une série de tubes à rayonnement infra-rouge. Lorsque le mélange atteint une viscosité déterminée, c'est-à-dire lorsque les concentrations sont telles que le rendement de greffage soit maximum, la membrane est irradiée par une série de tubes à rayonnement ultraviolet pendant un temps donné. La membrane est ensuite décollée et soumise à différents traitements en vue d'améliorer ses caractéristiques.

L'homopolymère formé au cours du greffage étant très aquasoluble est éliminé par lavage à l'eau.

(2) Contrôle du greffage

La méthode de dosage sera décrite en détail dans la partie III traitant des propriétés physicochimiques des membranes. Il s'agit d'un dosage acide base classique dont le résultat est la capacité d'échange exprimée en milliéquivalents par gramme de membrane sèche (meq·g⁻¹).

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

(1) Absorption des monomères—choix des photoamorceurs

Les mesures d'absorption ont été effectuées sur un spectroréflectomètre Beckmann DK 2A, entre 2200 et 3050 Å. Pour chaque monomère, nous avons déterminé la longueur d'onde λ_{max} correspondant à l'absorption maximum ainsi que le coefficient d'extinction molaire ϵ_{max} . Puis nous avons étudié l'absorption à 2540 Å qui correspond à l'émission principale des lampes utilisées pour le greffage. Nous pouvons constater la très faible absorption des monomères dans le domaine qui nous intéresse; pour l'acide vinylsulfonique $\epsilon_{2540} = 1,20 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ce qui est très faible (on considère généralement qu'une absorption est forte pour $\epsilon = 500$). Les systèmes C = C ont leur absorption maximum vers 1850 Å avec $\epsilon_{1850} = 8000$ environ; pour l'acide vinylsulfonique, nous avons vu qu'en raison du caractère électrophile du soufre, le caractère éthylénique de la liaison C = C est diminué, d'où une absorption moindre que pour un composé insaturé du type CH₂ = CH – R, R étant un radical alcoyle. Nous n'avons pas pu effectuer de mesures directes sur le PAV partiellement éthérifié car, pour les taux de substitution considérés (environ 1 sur 9), l'absorption des groupements allyles est masquée par celle du polymère. Par contre, l'étude de composés allylés tels que le diallyl éther du glycérol qui présentent une structure assez voisine de celle du PAV allylé, permet de déterminer l'absorption des éthers allyliques. Cette absorption est faible puisque $\epsilon_{2540} = 11$ pour le diallyl – 1,3 éther.

Cette faible absorption des monomères a imposé l'utilisation de photoamorceurs, un certain nombre d'entre eux a été étudié, cependant, pour des raisons

de compatibilité, celui qui a été retenu est l'antraquinone-2,6-disulfonate de sodium qui est soluble dans l'eau alors que la plupart des autres photoamorceurs nous obligeraient à travailler en milieu méthanol/eau. Ses caractéristiques d'absorption entre 2200 et 3050 Å sont les suivantes: $\lambda_{\text{max}} = 2580 \text{ Å}$, $\epsilon_{\text{max}} = 5,7 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{2540} = 4,9 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

(2) Technique d'élaboration d'une membrane

Elle a été décrite dans la partie expérimentale. Il convient cependant de remarquer que la technique utilisée a pour effet de créer une dissymétrie entre les deux faces de la membrane, et, par suite des contraintes préjudiciables à sa bonne tenue mécanique. Nous envisageons d'utiliser ultérieurement une technique d'enduction consistant à enduire un support textile d'une solution visqueuse du monomère de greffage et du PAOV et à effectuer un séchage des deux faces, à l'air libre, de façon à obtenir une membrane dite "tramée". Nous venons dans la partie III qu'une membrane de ce type a été étudiée.

(3) Etude d'une membrane

Nous avons vu que la capacité était déterminée par un dosage acide-base. Le rendement du greffage peut être exprimé par le rapport $R = m'/m$ (m' masse d'acide vinylsulfonique greffée, m = masse d'acide vinyl sulfonique introduite) au mieux par le rapport $R' = C_R/C_T$ (C_R = capacité réelle mesurée en $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$, C_T = capacité théorique en $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$ qui serait obtenue pour 100% de rendement).

On montre aisément que

$$R = \frac{R' - 0,108 C_R}{1 - 0,108 C_R}$$

Le polymère greffé est réticulé, il ne peut donc être solubilisé ce qui élimine la plupart des méthodes classiques de caractérisation: RMN, mesures des masses molaires, chromatographie sur gel perméable.

En fait, nous nous sommes peu intéressés à la détermination de caractéristiques structurales des produits greffés telles que la répartition des greffons et le taux de réticulation. Ces caractéristiques sont reliées aux propriétés physico-chimiques des membranes qui sont plus facilement accessibles: ainsi, nous pouvons admettre qu'il existe une relation entre le gonflement et le taux de réticulation, ces deux paramètres variant en sens inverse pour un taux déterminé de greffage en groupements actifs. La répartition des greffons au sein du polymère conditionne les propriétés de transport et la cinétique d'échange de la réaction:



Nous verrons par la suite qu'il existe une différence entre la capacité mesurée et la capacité qui serait obtenue si tous les groupements actifs (SO_3H) étaient accessibles. Un certain nombre de greffons seraient donc situés dans des zones ayant des structures telles que l'accessibilité aux agents gonflants y est très faible.

(4) Etude expérimentale des conditions de greffage

(a) Solvant. Les mélanges eau-méthanol possèdent

un pouvoir solvant plus élevé que l'eau vis-à-vis du PAOV, cependant, le séchage de la membrane se faisant par évaporation à l'air libre, la composition du mélange solvant au moment du greffage sera mal définie: pour cette raison, nous avons effectué toutes les réactions de greffage du PAOV en milieu aqueux.

(b) Homopolymérisation du PAOV. Le moyen le plus simple pour étudier la cinétique d'homopolymérisation consisterait à doser les doubles liaisons restantes après différents temps d'irradiation. Cette méthode est ici difficilement applicable puisque la polymérisation conduit à un produit réticulé, donc insoluble. Cependant nous savons que le gonflement d'un polymère est relié à son taux de réticulation (les autres paramètres étant supposés rester constants); la mesure du gonflement en fonction de la durée de l'irradiation nous renseigne donc sur la vitesse d'homopolymérisation et permet, en particulier, de comparer les vitesses dans des conditions d'irradiation différentes.

Les mesures ont été effectuées en irradiant un film de PAOV modifié (taux de substitution 1/5,5) contenant 500% d'eau au début de l'opération. Les mesures de gonflement G sont effectuées sur des échantillons ayant été soumis à l'irradiation pendant des temps différents; il s'agit du gonflement dans l'eau à 20°C: $G = (\text{masse d'eau de gonflement}/\text{masse du film sec}) \times 100$. Les résultats sont reportés dans le Tableau 1.

Nous constatons qu'il y a une augmentation de la vitesse de réticulation due à l'emploi de photosensibilisateur (1% en poids par rapport au PAV modifié); ceci est important car les temps d'irradiation se trouvent ainsi diminués d'où un meilleur rendement énergétique. L'essai concernant le PAV non modifié est effectué à titre purement indicatif; il montre que le PAV seul se réticule sous l'effet d'un rayonnement ultra-violet, mais avec une vitesse très faible par rapport au PAV modifié; cette faible vitesse nécessite donc des temps d'irradiation élevés avec pour conséquence une dégradation du matériau. Ainsi, un film de PAV irradié 16 hr est extrêmement fragile et le spectre infra-rouge montre la présence d'un pic carbonyle important résultant d'une oxydation.

(c) Influence de la concentration en monomère sur le rendement de greffage. La capacité de la membrane échangeuse d'ions est directement liée au taux de greffage.

Tableau 1. Variations de G en fonction du temps d'irradiation. On considère que le gonflement est infini lorsque le matériau ne présente plus les caractéristiques d'un film et prend l'aspect d'une masse gélatineuse

Temps d'irradiation (hr)	PAV modifié (1/5,5)	PAV modifié (1/5,5) + 1% de photo-amorceur	PAV non modifié
0	Gonflement infini	Gonflement infini	Gonflement infini
1			
2			
2,75			
4			
5		600	
6		350	
10	400	140	
12	250	100	
16	82	45	210

fage lui-même fonction du rapport de la quantité de monomère à la quantité de PAOV avant greffage. Il est légitime de penser que l'augmentation de la capacité théorique amènera celle de la capacité réelle; cependant, pour conserver des propriétés filmogènes convenables à la membrane, il n'est pas possible de descendre au dessous d'un certain pourcentage en PAOV dans le mélange: nous nous sommes fixés comme limite inférieure 50% de PAOV ce qui correspond à une capacité théorique $C_T = 4,60 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$.

Les variations du rendement du greffage en fonction de la capacité théorique sont données par le Tableau 2. Elles ont été obtenues dans les conditions expérimentales suivantes: Taux d'allylation du PAOV: 1/9; photoamorceur: anthraquinone — 2,3 disulfonate de sodium (0,5% en masse par rapport au PAOV); gonflement avant irradiation 140%; ce paramètre qui caractérise la teneur en eau avant irradiation est égal au rapport de la masse d'eau à la masse des autres constituants; durée de l'irradiation: 3 hr.

Nous constatons que le rendement de la réaction R est pratiquement constant lorsque la capacité théorique varie de 0 à 4 meq/g et qu'il se situe aux environs de 33%. Il est intéressant de remarquer que les membranes correspondant aux deux premiers essais ($C_R = 0,3/6$ et $C_R = 0,80$) sont peu fragiles tandis que celles pour lesquelles $C_R = 1,8$ sec fissurent dans l'eau en l'absence de toute contrainte mécanique. La membrane de $C_R = 1,3$ se fissure par pliage.

(d) *Influence du gonflement avant irradiation.* Nous avons vu que ce gonflement pouvait être exprimé par la quantité $G_A = \text{masse d'eau}/(\text{masse des autres constituants})$; il caractérise la viscosité du milieu pendant l'irradiation.

Deux phénomènes entrent en jeu: la pénétration du rayonnement qui sera favorisé par un faible gonflement avant greffage, c'est-à-dire une épaisseur de membrane minimum; la mobilité des espèces actives (radicaux) qui est, par contre, favorisée par une faible viscosité, c'est-à-dire un gonflement important.

Il est donc légitime d'attendre des essais la mise en évidence d'une valeur optimale de G_A . Sur la Fig. 1 nous avons reporté les variations du gonflement G et de la capacité réelle C_R en fonction du gonflement avant irradiation G_A . Les conditions expérimentales sont données sur la figure.

Les résultats obtenus sont conformes aux hypothèses précédentes et mettent en évidence l'existence d'un gonflement avant greffage optimum; celui-ci se situe entre 60 et 80%. Pour G_A inférieur à 60% (partie en pointillés des courbes) nous consta-

tons une chute brutale de capacité, mais les valeurs obtenues sont difficilement reproductibles, la répartition du greffage étant hétérogène. Les parties en pointillés indiquent donc seulement un sens de variation et ne correspondent pas à des valeurs précises des paramètres étudiés.

Nous constatons que la capacité C_R et le gonflement G varient en sens inverse, la capacité maximum correspondant au gonflement minimum. Ce phénomène s'explique par une augmentation de la réticulation favorisée par le rapprochement des chaînes de PAV modifié. Nous pouvons penser que la longueur des ponts reliant deux motifs allyles portés par la chaîne sera d'autant plus courte que le gonflement avant greffage sera faible.

En fait, le gonflement tend à se stabiliser pour $G_A \geq 300\%$ alors que pour la capacité, le palier n'est atteint que pour $G_A \geq 700\%$. Il est donc probable, qu'à partir d'une certaine valeur de la longueur des ponts entre chaîne, une augmentation de celle-ci influe très peu sur le gonflement.

Nous avons également représenté les variations de R en fonction de G_A sur la Fig. 1. Nous voyons que R est maximum pour G_A compris entre 60 et 80%.

(e) *Influence de la concentration en photoamorceur [A].* Les variations de C_R avec $[A]$ sont représentées sur la Fig. 2. Nous constatons que non seulement il n'y a pas de valeur optimum de $[A]$ mais qu'en plus la capacité augmente quand la concentration en photoamorceur diminue.

Ce résultat peut paraître étrange car d'une part l'absorption des monomères dans le domaine de longueur d'onde étudié est très faible (III, 1) et d'autre part les études d'homopolymérisation de l'acide vinylsulfonique ont montré que la vitesse de polymérisation était maximum quand $[A]$ est de l'ordre de 0,9%. Cependant, dans le cas d'une membrane les effets de l'irradiation sont différents, en particulier parce que la concentration en espèces réactives est beaucoup plus élevée qu'en solution.

Lorsqu'un radical allyle est formé en l'absence de photoamorceur, il peut attaquer un autre radical allyle pour former un pont à six carbones entre deux chaînes; la longueur de ce pont est alors minimum

Tableau 2. Variations de la capacité réelle C_R et des rendements de greffage: en masse R et en capacité R' en fonction de la capacité théorique. R et R' ont été définis dans la partie III 2e

Capacité théorique C_T	Capacité réelle C_R	$R' = C_R/C_T \cdot 100$	R
1	0,36	36	33
2	0,80	40	34
3	1,3	43	33,7
4	1,8	45	31,7

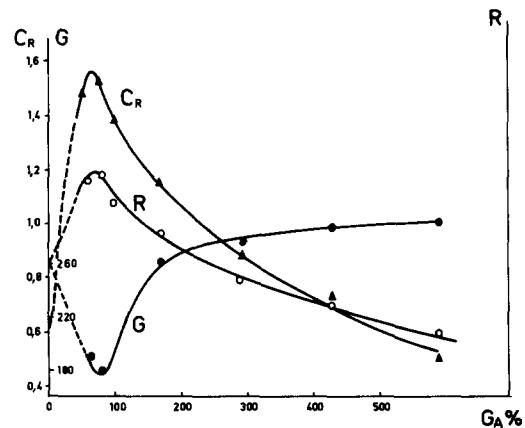


Fig. 1. Variations du gonflement G (●) de la capacité réelle C_R (▲) en fonction du gonflement avant irradiation G_A . Capacité théorique $C_T = 3,0$; temps d'irradiation: 3 hr, photoamorceur: 0,5% en masse, masse de PAOV: 2,5 g par membrane de 20 cm \times 20 cm.

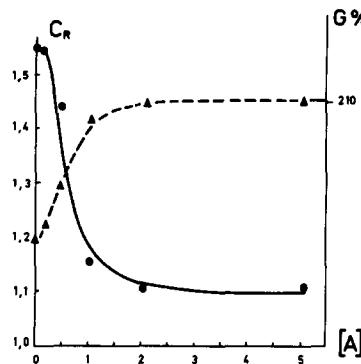


Fig. 2. Variations de la capacité réelle C_R (●) avec la concentration en photoamorceur $[A]$ (% en masse) $C_T = 3,0$; temps d'irradiation 3 hr; gonflement avant greffage: $G_A = 90\%$.

et le gonflement aussi. Par contre, en présence d'un radical A^\cdot formé à partir du photoamorceur A, il va réagir avec celui-ci ce qui exclue la formation d'un pont d'où une augmentation du gonflement.

Ces hypothèses sont en accord avec les variations de G et C_R observées sur la Fig. 1 et aussi avec le fait que la fragilité des membranes est maximum pour $[A] = 0$. Cependant, il peut paraître étonnant que le greffage et la réticulation soient possibles en l'absence de photoamorceur alors que les espèces présentes absorbent très peu à 2450 Å. La lampe à mercure basse pression que nous avons utilisée émet également une raie à 1850 Å mais elle est en très grande partie absorbée par le quartz. Cependant, par étude de la formation d'ozone à partir de l'air irradié, nous avons pu montrer qu'une certaine partie de l'intensité émise parvenait dans le milieu réactionnel; compte tenu de l'intense absorption des composés éthyléniques vers 1850 Å et de la faible épaisseur des films irradiés l'amorçage par cette raie devient possible dans la membrane alors que dans les solutions diluées, le solvant (eau) absorbe la quasi totalité du rayonnement.

Lorsque le photoamorceur est présent, il joue vis-à-vis de la réaction de greffage le rôle d'agent de terminaison ce qui explique que le rendement soit maximum pour $[A] = 0$. Nous avons cependant préparé l'ensemble des membranes avec $[A] = 0,5\%$

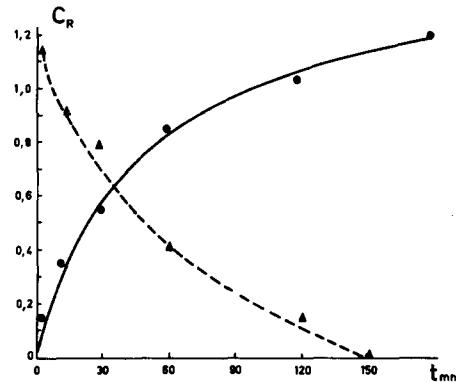


Fig. 3. Variations de C_R (●) et de G (▲) avec la durée t de l'irradiation. $C_T = 3,0 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$; $G_A = 140\%$ $[A] = 0,05$.

en raison de l'amélioration des propriétés mécaniques (diminution du nombre des pontages courts cause de la fragilité) et sans diminution importante de la capacité.

(f) *Température de greffage.* Nous avons effectué les greffages à 50°, la solubilité du PAOV dans l'eau étant maximum à 45°, et la séparation de phases entre l'eau et le PAOV se produisant à 75°. L'augmentation de vitesse par rapport à l'ambiente est très faible.

(g) *Durée de l'irradiation.* Les essais ont été faits dans les mêmes conditions que précédemment; on observe une croissance régulière de C_R (Fig. 3); au bout de 180 min, cette grandeur ne varie pratiquement plus. Par contre, pendant le même temps, le gonflement diminue régulièrement; or, l'accroissement de G est facilité par celui de C_R mais diminué par celui de la réticulation, il apparaît donc que ce deuxième facteur est prédominant.

Afin d'éviter que la polymérisation se poursuive après la fin de l'irradiation, les membranes sont aussitôt lavées afin d'en extraire les produits non greffés.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Lehoussel, D. Wattiez et E. Maréchal, *Eur. Polym. J.* **15**, 911 (1979).

Abstract—Poly(vinyl alcohols) partially allylated have been grafted with sulphonic acid. The influence of experimental parameters (vinyl sulphonic acid concentration, swelling before grafting, photoinitiator concentration, grafting temperature and duration of the irradiation) have been studied in detail.