

GREFFAGE RADIOCHIMIQUE DE L'ACIDE METHACRYLIQUE SUR DES FILMS DE POLYTETRAFLUOROETHYLENE

H. ALI-MIRAFETAB, A. CHAPIRO et T. LE DOAN

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

(Reçu le 13 Janvier 1978)

Résumé—On a greffé de l'acide méthacrylique dans la masse de films de PTFE de 50 μm d'épaisseur en irradiant ces films dans des solutions aqueuses de monomère renfermant du CuCl_2 . On a étudié l'influence de l'intensité du rayonnement et de la température sur la réaction. Le gonflement des films greffés a été examiné dans les solvants des greffons suivants: eau, méthanol, DMF ainsi que dans des mélanges de ces solvants. On a déterminé dans chaque cas les rapports molaires correspondant au gonflement limite. On a trouvé par ailleurs que les films greffés gonflent dans les acides carboxyliques: acides méthacrylique, acrylique et acétique qui ne sont pas solvants des greffons. Ce gonflement qui est beaucoup plus lent que le gonflement dans les bons solvants, serait dû à une association des groupes carboxyles du solvant avec ceux du polymère.

Abstract—Methacrylic acid was grafted into the bulk of PTFE films 50 μm thick by irradiating the films in aqueous solutions of monomer containing CuCl_2 . The influences of radiation dose-rate and of temperature were investigated. The swelling of the grafted films was studied in the following solvents for the grafted branches: water, methanol, DMF and their mixtures. In each case the molar ratios corresponding to the limiting swelling were determined. It was further found that the grafted films swell in carboxylic acids such as methacrylic, acrylic and acetic acids, which are non-solvents for the grafted branches. This swelling is much slower than the swelling in good solvents. It is suggested that it results from a molecular association of the carboxyl groups of the solvent with those of the polymer.

I INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été consacrés au greffage de monomères vinyliques sur le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Une bibliographie détaillée des travaux antérieurs à 1963 a été publiée [1,2]. Depuis cette date, d'autres travaux de ce laboratoire ont porté sur la préparation de membranes permselectives par greffage sur des films de PTFE de monomères hydrophiles tels que l'acide acrylique [1,3,4], la vinylpyridine [3,4,5] et la vinylpyrrolidone [6]. Etant donné que le PTFE ne gonfle dans aucun des monomères usuels il était nécessaire de choisir des conditions expérimentales convenables pour permettre la pénétration progressive du front greffé dans la masse du film. C'est ainsi que l'intensité du rayonnement ne doit pas être trop élevée de manière que la vitesse de greffage ne dépasse pas la vitesse de diffusion du monomère. Par ailleurs si le monomère ne dissout pas son propre polymère il est nécessaire d'utiliser un solvant qui facilite la diffusion du monomère dans le film partiellement greffé.

L'acide méthacrylique (AMA) a été utilisé en greffage sur des supports variés et en particulier dans un travail récent sur le poly(chlorure de vinyle) [7]. Le présent travail a été entrepris pour examiner les propriétés des films de PTFE greffés d'acide méthacrylique et les comparer à celles des autres membranes préalablement étudiées.

II CONDITIONS EXPERIMENTALES

(1) Réactifs

Les films de polytétrafluoroéthylène de la Société Ugine-Kulmann étaient obtenus par déroulement de

pièces massives. Leur épaisseur était de 50 μm . Des échantillons de 1,5 \times 5 cm découpés dans ces films étaient lavés dans le toluène, puis dans le méthanol, et enfin séchés et conservés dans un dessiccateur sous vide.

L'acide méthacrylique de la Société Ugilor, stabilisé par 150 ppm d'éther méthylique de l'hydroquinone était bidistillé à 66° sous 15 Torr en présence de copeaux de cuivre pour éviter la polymérisation thermique. Le monomère était conservé à l'état cristallisé à l'abri de la lumière.

Le chlorure cuivrique "R.P." de Prolabo était utilisé sans purification.

(2) Préparation et irradiation des échantillons

Les solutions de monomère renfermant le chlorure cuivrique étaient dégazées dans le ballon 1 de l'appareil représenté sur la Fig. 1, puis versées dans le tube 2 contenant le film de PTFE. Le tube était scellé sous vide secondaire (10^{-4} Torr) puis son contenu était fondu et agité pour homogénéiser le mélange. Il était ensuite soumis à l'irradiation. A la fin de l'irradiation, l'ampoule était immédiatement ouverte et le film récupéré et lavé 15 min dans l'eau distillée, puis une demi-heure dans le méthanol sous agitation. Le film greffé était ensuite séché sous vide (10^{-2} Torr) à 50° jusqu'à poids constant. Le taux de greffage est calculé par la relation:

$$T_{gr}(\%) = \frac{P - P_0}{P_0} \times 100$$

P_0 étant le poids du film de PTFE de départ, P le poids du film greffé.

(3) Etude du gonflement des films greffés

Le gonflement des films greffés dans divers solvants a été mesuré dans un bain thermostaté à 25 et à 60°. Après un temps t le film était retiré de la solution, séché entre deux feuilles de papier absorbant et pesé aussitôt. Le

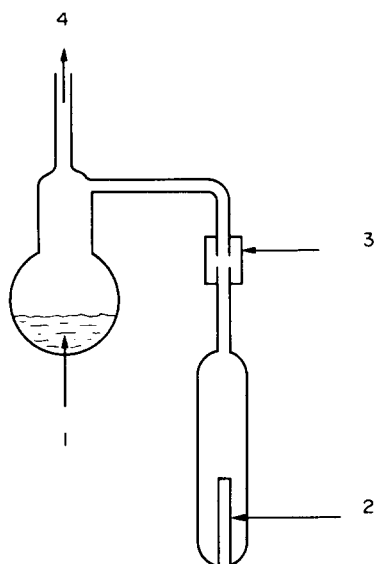


Fig. 1. Appareil de remplissage sous vide. 1—AMA + H₂O + CuCl₂. 2—Film de PTFE. 3—Joint en PVC. 4—Vers la pompe à vide.

taux de gonflement au temps t est donné par la relation:

$$T_g(\%) = \frac{P_g - P}{P} \times 100$$

où P_g est le poids du film gonflé.

III RESULTATS

(A) Etude de la réaction de greffage

(1) *Choix du mélange réactionnel.* Nous avons utilisé des solutions aqueuses d'acide méthacrylique. Afin de réduire l'homopolymérisation excessive de ce monomère nous avons ajouté à la solution du chlorure cuivrique dont l'efficacité inhibitrice vis-à-vis de la polymérisation de l'acide méthacrylique a été démontrée [8]. La Fig. 2 montre les limites de miscibilité de l'acide méthacrylique avec différentes solutions de chlorure cuivrique. Pour les expériences à 20°, nous avons choisi le mélange contenant 25% AMA, 75% H₂O et 37×10^{-3} mole/l de chlorure cuivrique. Dans ce mélange il se forme très peu d'homopolymère pour une dose de l'ordre de 1 Mrad. Lorsque la concentration en chlorure cuivrique décroît en-dessous de 37×10^{-3} mole/l, l'homopolymérisation croît en importance.

(2) *Courbes de conversion.* La Fig. 3 montre une courbe de conversion typique, obtenue à une intensité de rayonnement de 19 rad/mn et à 20°. Cette courbe a une forme sigmoïdale: le greffage débute par un processus auto-accélééré puis se ralentit progressivement. Sous l'intensité de 19 rad/mn, la réaction est pratiquement terminée au bout de 168 hr. L'arrêt du greffage est soit dû à une diminution de la diffusion du monomère dans le film greffé (voir ci-dessous) soit à la pénétration du chlorure cuivrique à l'intérieur du film.

(3) *Influence de l'intensité du rayonnement.* Nous avons représenté sur la Fig. 4 en coordonnées logarithmiques les courbes de greffage à différentes intensités. Dans cette représentation la

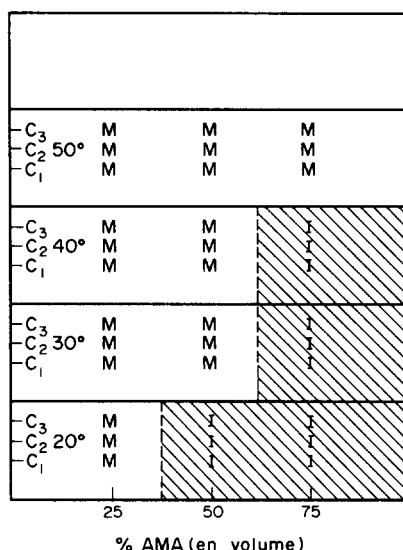


Fig. 2. Miscibilité de l'acide méthacrylique avec trois solutions aqueuses de CuCl₂ à différentes concentrations. C₁ = $18,6 \times 10^{-3}$ mole/l, C₂ = $27,9 \times 10^{-3}$ mole/l, C₃ = $37,2 \times 10^{-3}$ mole/l, M = miscible, I = séparation de phases.

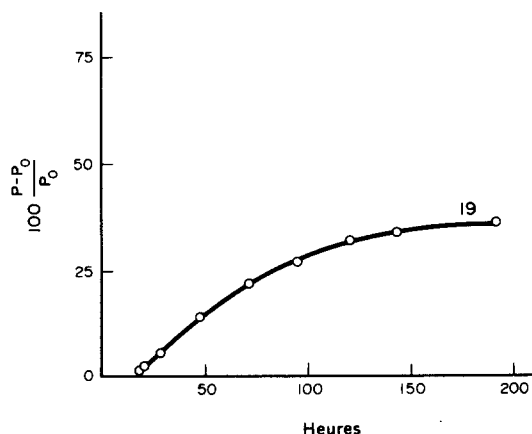


Fig. 3. Influence de la dose d'irradiation. Variation du taux de greffage en fonction du temps d'irradiation: I = 19 rad mn⁻¹; T = 20°.

partie auto-accélérée de la réaction se réduit à un segment de droite. Les résultats de la Fig. 4 montrent que les différents segments rectilignes sont sensiblement parallèles, leurs pentes β varient de 2,0 à 2,3. Ce résultat montre que la portion auto-accélérée de toutes les courbes cinétiques est régie par une même équation $C\% = Kt^\beta$ où β est sensiblement constant. On peut alors comparer les vitesses mesurées à une conversion déterminée. Dans ce qui suit nous désignerons par "vitesse de greffage" l'inverse du temps nécessaire pour atteindre 1% de greffage. La Fig. 5 représente en coordonnées logarithmiques la variation de cette vitesse en fonction de l'intensité du rayonnement. La droite de pente 0,5 ainsi obtenue montre que la relation classique en $I^{1/2}$ s'applique à notre système.

On voit par ailleurs sur la Fig. 4 que le ralentissement du greffage débute à des taux d'autant plus faibles que l'intensité du rayonnement est

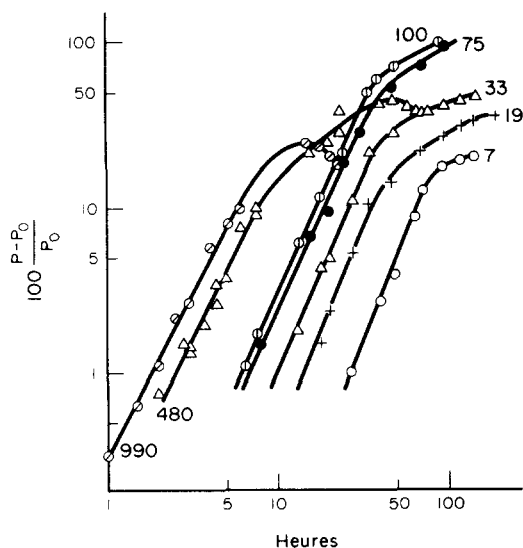


Fig. 4. Influence de l'intensité du rayonnement. Variation du taux de greffage en fonction du temps d'irradiation à 20° en coordonnées bilogarithmiques. Les nombres indiquent les valeurs de l'intensité exprimées en rad mn⁻¹.

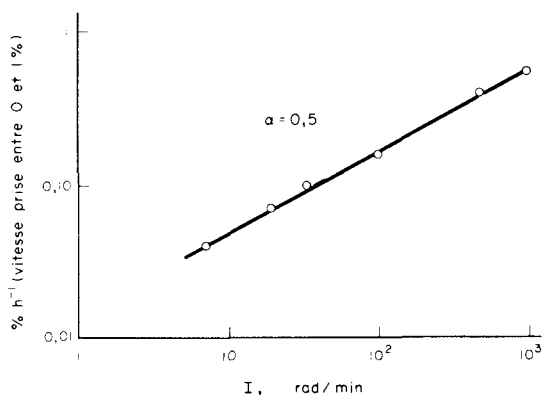


Fig. 5. Représentation en coordonnées bilogarithmiques de la variation de la vitesse de greffage en fonction de l'intensité du rayonnement.

plus petite. Ce résultat suggère que le ralentissement de la réaction est dû à une lente diffusion d'inhibiteur ($CuCl_2$) dans le film en cours de greffage. En effet, un tels processus a d'autant plus de chances de se produire que le temps de la réaction est plus long. Lorsque l'intensité du rayonnement est supérieure à 100 rad/mn, les courbes de greffage passent par un maximum. Cet effet serait dû à une extraction du copolymère greffé par le mélange réactionnel.

(4) *Influence de la température.* Nous avons étudié l'effet de la température entre 25 et 80° à une intensité de 80 rad/mn.

La Fig. 6 représente en coordonnées logarithmiques les variations de taux de greffage en fonction du temps à différentes températures. On constate que la pente β de ces courbes est constante et égale à 2,3. La partie auto-accélérée de la réaction s'arrête à des taux de greffage d'autant plus petits que la température est plus élevée. Ce résultat s'explique par le fait que la diffusion du chlorure cuivrique dans le film est

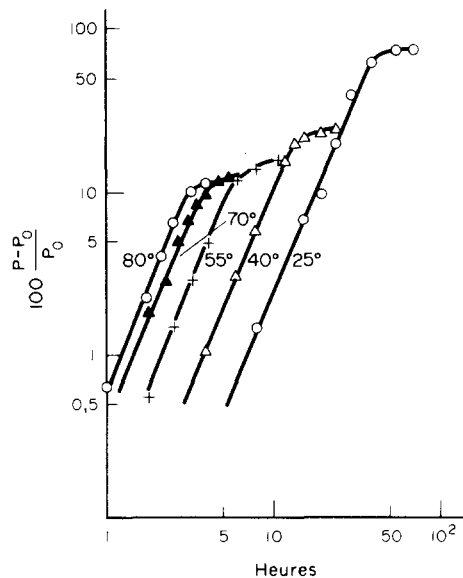


Fig. 6. Influence de la température sur la réaction de greffage. $I = 80 \text{ rad mn}^{-1}$.

d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Nous avons par ailleurs remarqué que les films greffés obtenus à 70 et 80° sont colorés en bleu à la fin de la réaction.

La Fig. 7 représente le diagramme d'Arrhénius; sa pente correspond à une énergie d'activation globale de 7 kcal/mole. Lors du greffage de l'acide acrylique sur le PTFE une cassure a été observée à 33° environ [3] au voisinage d'un point de transition du PTFE. Les énergies d'activation étaient respectivement 15 et 5,1 kcal/mole en-dessous et en dessus de 33°.

(B) Gonflement des films greffés

(1) *Gonflement dans des solvants du poly(acide méthacrylique).* Trois solvants ont été examinés: l'eau, le méthanol et le *N,N*-diméthylformamide (DMF). Le gonflement est très rapide, l'équilibre est atteint en quinze minutes environ.

La Fig. 8 montre la variation du taux de gonflement limite en fonction du taux de greffage. Les films qui ont été utilisés pour ces essais ont été préparés à trois intensités différentes. On voit

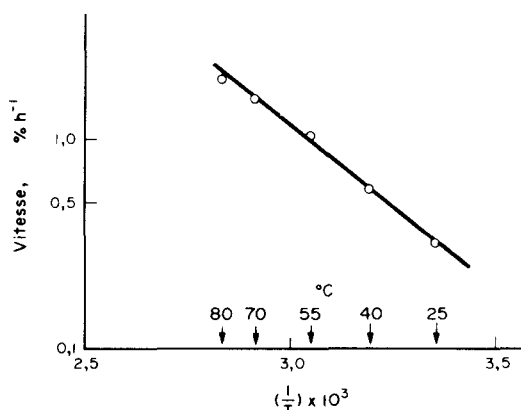


Fig. 7. Variation de la vitesse de greffage en fonction de la température (diagramme d'Arrhénius). $I = 80 \text{ rad mn}^{-1}$.

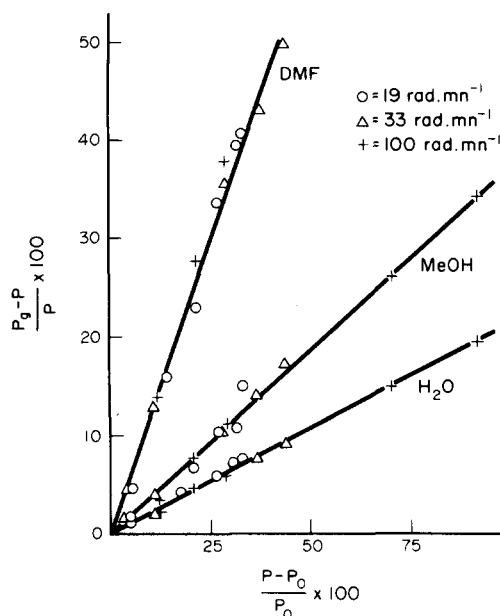


Fig. 8. Variation du taux de gonflement limite dans l'eau, le méthanol et le diméthylformamide en fonction du taux de greffage à 25°.

que tous les points expérimentaux se placent sur une même droite. On voit par ailleurs que le taux de gonflement limite ($T_{g\infty}$) croît linéairement avec le taux de greffage (T_{gr}), ce qui permet d'écrire la relation:

$$T_{g\infty} = \rho_s T_{gr} \quad (1)$$

A partir de ces données on peut calculer le taux de solvation molaire des groupes carboxyliques dans les films greffés.

Soit n_s le nombre de molécules de solvant dans le film gonflé à l'équilibre et n_A le nombre de motifs carboxyliques dans ce film. Le taux de solvation molaire n_s/n_A s'écrit:

$$\frac{n_s}{n_A} = \frac{\rho_s}{100} (100 + T_{gr}) \frac{M_A}{M_S} \quad (2)$$

M_A étant la masse moléculaire de l'acide méthacrylique soit 84 et M_S la masse moléculaire du solvant.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les valeurs de n_s/n_A ainsi calculées.

(2) *Gonflement dans des mélanges de solvants.* La Fig. 9 représente le gonflement des films dans les mélanges, (50:50 en volume) d'eau avec le DMF et le méthanol ainsi que dans le mélange réactionnel H₂O/AMA (75:25). On peut voir que dans les deux premiers mélanges le gonflement limite est à peu près proportionnel à la composition du bain. Au contraire dans le troisième mélange le gonflement est plus élevé que dans l'eau pure bien que l'acide méthacrylique soit un précipitant pour son polymère. Ce résultat nous a incités à étudier le gonflement des films greffés dans les acides carboxyliques qui sont pourant des précipitants du polymère des greffons (voir ci-dessous).

(3) *Gonflement des films dans KOH.* Les résultats représentés sur la Fig. 10 montrent que le taux

Tableau 1. Taux de solvation molaire des motifs carboxyliques à l'équilibre de gonflement

Solvant	H ₂ O	MeOH	DMF
M_S	18	32	73
ρ_s	0,21	0,37	1,17
T_{gr}	n_s/n_A	n_s/n_A	n_s/n_A
10	1,08	1,07	1,48
25	1,23	1,21	1,68
50	1,47	1,46	2,01
75	1,71	1,70	2,35
100	1,96	1,94	2,70

Ce tableau montre que le taux de solvation croît avec le taux de greffage. Il est pratiquement identique pour l'eau et le méthanol et varie de 1 à 2. Avec le DMF, plus basique, on obtient des valeurs de n_s/n_A comprises entre 1,5 et 3 environ pour un $0 < T_{gr} < 100$.

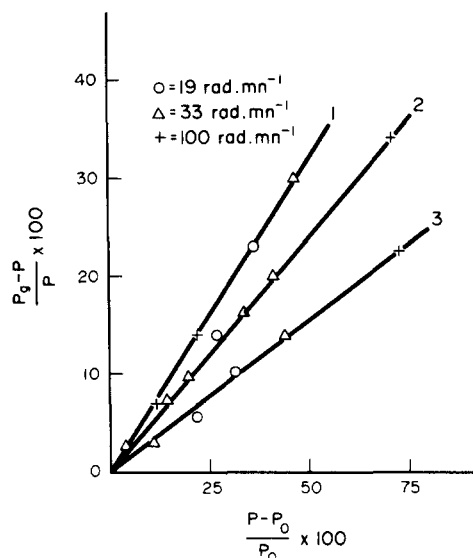


Fig. 9. Variation du taux de gonflement limite en fonction du taux de greffage à 25°. Courbe 1—H₂O/DMF = 1/1 en volume. Courbe 2—H₂O/AMA = 3/1 en volume. Courbe 3—H₂O/MeOH = 1/1 en volume.

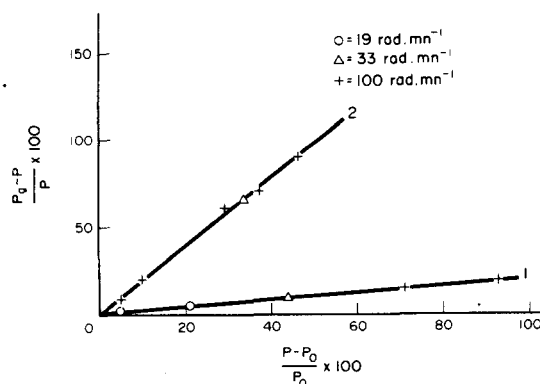


Fig. 10. Variation du taux de gonflement limite en fonction du taux de greffage à 25°. Courbe 1—Films greffés sous leur forme acide libre dans l'eau. Courbe 2—Films greffés sous leur forme neutralisée dans une solution de KOH N/10.

de gonflement limite dans KOH, $N/10$ croît linéairement avec le taux de greffage, la valeur de ρ_s calculée à partir de ces résultats est de 1,95. Elle est beaucoup plus élevée que celle correspondant au gonflement des films renfermant des groupes d'acide carboxylique libre. Un phénomène analogue a déjà été observé pour les films greffés de poly(acide acrylique) [1]. En appliquant la formule [2] à ces deux systèmes on trouve que pour un taux de greffage donné les groupes carboxyliques ionisés fixent un nombre 13,5 fois plus grand de molécules que les groupes acides carboxyliques libres faiblement ionisés, soit 16,5 molécules d'eau par groupe $[-COO^-, K^+]$, pour un taux de greffage égal à 25%.

(4) *Influence de la longueur des greffons.* Nous avons montré ci-dessus que la vitesse de greffage était proportionnelle à la racine carrée de l'intensité. Cette relation implique que la longueur des branches greffées décroît avec l'intensité selon une équation semblable. Les expériences de gonflement conduites avec des films préparés à 19, 33 et 100 rad mn^{-1} n'ont pas permis de déceler un effet de la longueur des greffons (Fig. 8). Cependant en élargissant le domaine des intensités et en utilisant les milieux dans lesquels les films gonflent le plus (DMF, KOH) nous avons pu mettre en évidence un effet très net. Les résultats sont représentés sur la Fig. 11. On voit que pour un taux de greffage donné le gonflement est d'autant plus élevé que le film a été préparé sous une intensité de rayonnement plus basse, c'est-à-dire que les greffons sont plus longs. Un phénomène analogue a déjà été observé avec des films de PTFE greffés d'acide acrylique [4].

(5) *Gonflement dans les acides carboxyliques.* Les poly-acides acrylique et méthacrylique ne sont

solubles ni dans leur monomère ni dans les acides carboxyliques saturés (acide formique, acide acétique) et leur gonflement dans ces composés est faible. Au cours de la présente étude nous avons cependant trouvé que les films de PTFE greffés d'acide méthacrylique gonflent de façon appréciable dans tous les acides carboxyliques examinés. Le gonflement est beaucoup plus lent que dans les solvants des greffons (eau, méthanol, DMF) mais peut atteindre des valeurs élevées.

(a) *Gonflement dans l'acide méthacrylique*—à titre d'illustration la Fig. 12 montre la cinétique de gonflement d'un film de PTFE greffé à 34% dans l'eau et dans l'acide méthacrylique. A 25° le gonflement limite est atteint en 15 min dans l'eau et seulement en 500 hr dans le monomère. A 60° le gonflement dans l'acide est plus rapide. Dans les mélanges acide méthacrylique-eau, le gonflement est nettement plus rapide. On constate en effet que dans la plupart de ces mélanges le gonflement limite est atteint en 15–20 min. Ce résultat montre clairement qu'il est nécessaire d'employer un solvant des greffons pour réaliser le greffage en profondeur dans les films de PTFE.

La Fig. 13 montre l'influence de la concentration des mélanges acide méthacrylique-eau sur le taux de gonflement limite. On constate que le

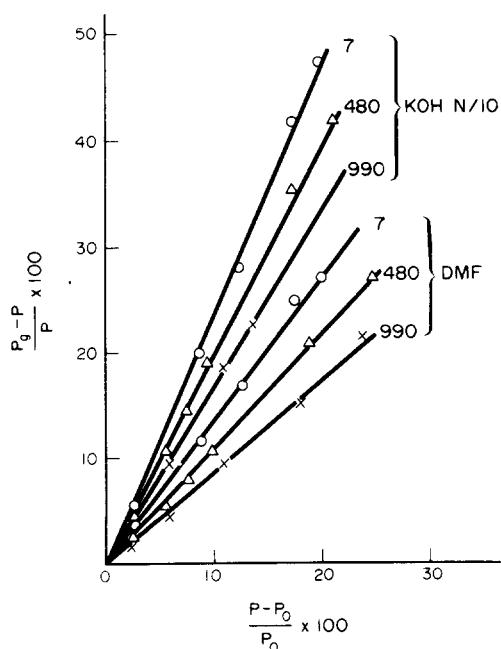


Fig. 11. Variation du taux de gonflement limite en fonction du taux de greffage à 25°. Films greffés préparés à différentes intensités (indiquées sur la Figure); gonflement dans le diméthylformamide et une solution KOH ($N/10$).

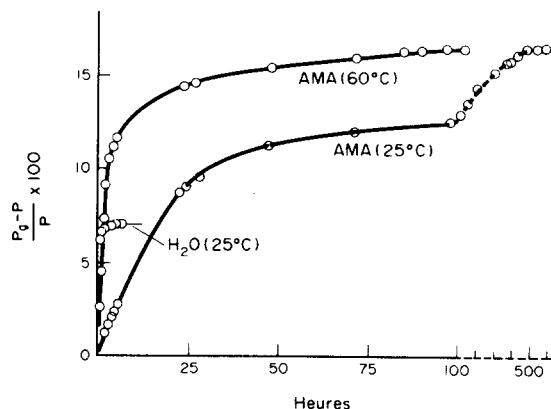


Fig. 12. Cinétique du gonflement d'un film greffé à 34% dans l'eau à 25° et dans l'acide méthacrylique à 25 et 60°.

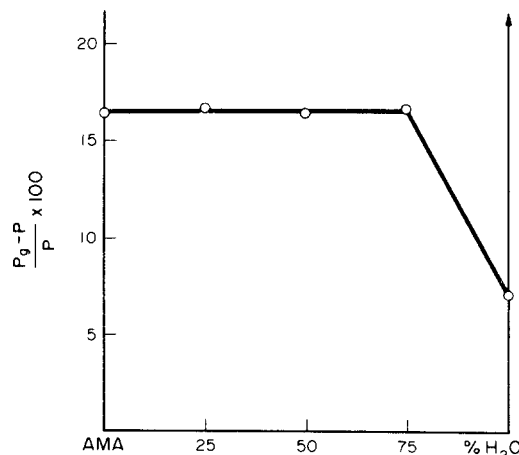


Fig. 13. Variation du taux de gonflement limite des films greffés à 34% en fonction de la composition des mélanges: $H_2O + AMA$ à 25°.

gonflement exprimé en poids de solvant est plus élevé pour l'acide méthacrylique que pour l'eau.

(b) *Gonflement dans l'acide acétique*—la Fig. 14 représente la cinétique de gonflement de films de PTFE greffés à des taux différents dans l'acide acétique. On voit que le gonflement est beaucoup plus rapide que dans le cas de l'acide méthacrylique mais qu'il reste beaucoup plus lent que pour les solvants des greffons. A partir de ces résultats on obtient les valeurs de ρ_s et de n_s/n_A rassemblés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Influence de taux de greffage sur les coefficients ρ_s et les taux de solvation molaire dans l'acide acétique

$T_{gr}(\%)$	ρ_s	n_s/n_A
6,9	0,54	0,81
9,5	0,55	0,83
19,5	0,49	0,82
39,5	0,43	0,84
54,0	0,41	0,88
69,0	0,39	0,92

On constate que ρ_s décroît avec le taux de greffage (c'est-à-dire que le taux de gonflement n'est pas proportionnel au taux de greffage) et que la solvation molaire n_s/n_A augmente lentement

Les Figs. 15 et 16 représentent les cinétiques de gonflement d'un film greffé à 34% dans différents mélanges acide acétique-eau et acide acétique-DMF. Dans les mélanges aqueux, la vitesse de gonflement augmente très rapidement avec la teneur en eau. Au contraire en présence d'acide acétique et pour les teneurs en DMF de 25 et 50% le gonflement est plus lent que dans l'acide acétique pur, bien que le gonflement dans le DMF pur soit très rapide. Ce phénomène est probablement lié à la formation d'un volumineux complexe d'association acide-DMF dont la diffusion dans le film est fortement ralentie.

Nous avons représenté sur la Fig. 17 la variation de taux de gonflement limite en fonction de la composition des mélanges. Cette figure montre que le poids de solvant fixé par gramme de film à

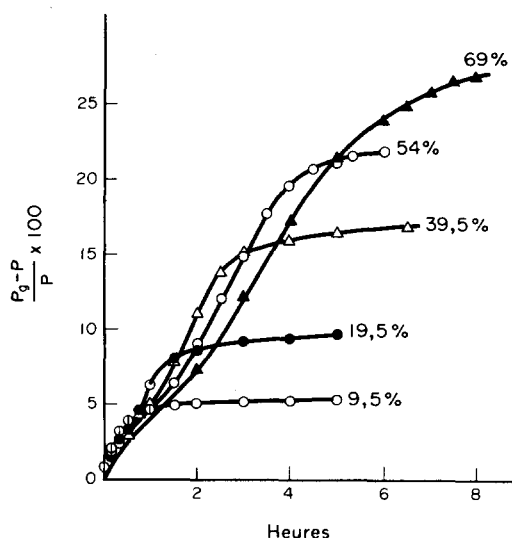


Fig. 14. Cinétique du gonflement de films greffés à différents taux (indiqués sur les courbes) dans l'acide acétique à 25°.

l'équilibre croît lorsqu'on ajoute du DMF à l'acide acétique et au contraire décroît en présence d'eau. Rappelons que les taux de solvation molaires croissent dans les deux cas en fonction de la dilution de l'acide puisque n_s/n_A passe de 0,83 pour ce dernier à environ 1,3 pour l'eau et 1,9 pour le DMF. Nous n'avons pas pu déterminer les taux de solvation molaires dans les mélanges car nous ne connaissons pas la composition des mélanges de solvants à l'équilibre dans les films.

Le Fig. 17 montre par ailleurs que le taux de gonflement à l'équilibre croît brusquement pour une teneur en DMF comprise entre 50 et 75%. Ce phénomène se produit peut-être lorsque le DMF est en excès par rapport au complexe moléculaire c'est-à-dire que ce dernier renfermerait une à deux molécules de DMF par molécule d'acide acétique.

(c) *Gonflement dans l'acide acrylique*

Un film de PTFE greffé d'acide méthacrylique à 34% a été immergé dans l'acide acrylique. On a constaté un gonflement lent qui atteignait sa valeur limite après 25 hr environ.

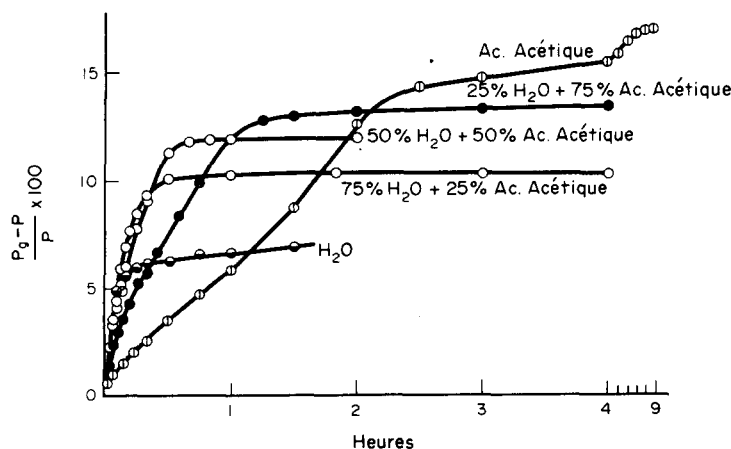


Fig. 15. Cinétique du gonflement des films greffés à 34% dans différents mélanges acide acétique + eau à 25°.

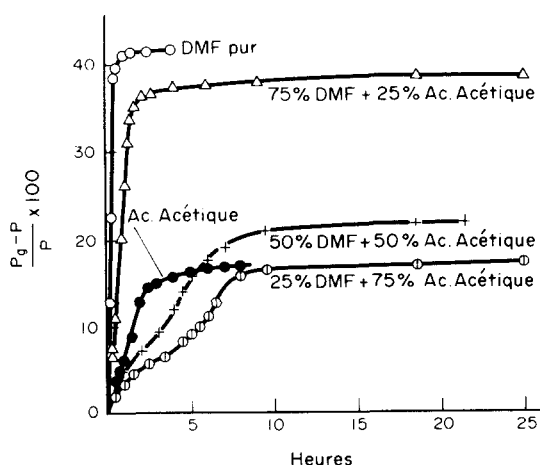


Fig. 16. Cinétique du gonflement des films greffés à 34% dans différents mélanges: acide acétique + diméthylformamide à 25°.

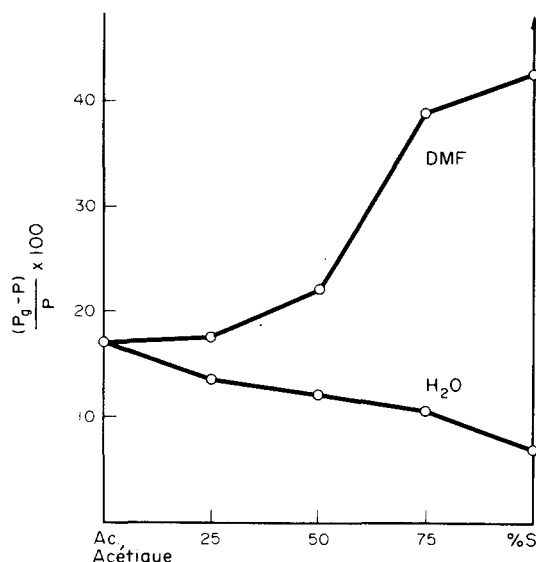


Fig. 17. Variation du taux de gonflement limite des films greffés à 34% en fonction de la composition des mélanges: acide acétique + eau; acide acétique + diméthylformamide.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 3 les caractères de gonflement des films greffés dans les trois acides carboxyliques examinés.

(d) Gonflement des films de PTFE greffés d'acide acrylique dans l'acide acétique

Dans les études antérieures sur les films de PTFE greffés d'acide acrylique aucun gonflement n'avait été observé dans les acides

carboxyliques[1]. Nous avons réexaminé ce problème pour vérifier si les résultats obtenus avec les films greffés d'acide méthacrylique pouvaient se généraliser à d'autres greffons. On a préparé des films de PTFE greffés d'acide acrylique à des taux compris entre 26 et 28% par la méthode déjà décrite[3], puis on a étudié leur gonflement dans l'acide acétique et dans des mélanges acide acétique-eau. On a constaté que le gonflement limite est atteint en 10 min environ dans l'eau pure et les mélanges renfermant 75, 50 et 25% d'eau tandis qu'il fallait 120 hr pour atteindre l'équilibre de gonflement dans l'acide acétique pur. C'est certainement à cause de cette très faible vitesse de gonflement que ce phénomène n'a pas encore été observé jusqu'ici.

Le taux de gonflement présente un maximum pour une teneur en eau dans le mélange comprise entre 25 et 50%. Un maximum semblable avait été observé lors de l'étude du gonflement des films de PTFE greffés d'acide acrylique dans les mélanges acide acétique-eau. Les taux de solvation molaires déduits de ces expériences sont:

$$n_s/n_A = 0,64 \text{ pour l'acide acétique}$$

$$n_s/n_A = 1,75 \text{ pour l'eau.}$$

En comparant ces valeurs à celles obtenues avec les films greffés d'acide méthacrylique on constate que la solvation par l'eau est plus élevée pour les motifs acryliques que méthacryliques ce qui est conforme à ce qu'on sait par ailleurs sur le caractère hydrophobe des groupes méthyles. Au contraire, l'acide acétique solvate davantage les groupes méthacryliques qu'acryliques. Ce résultat est peut-être à attribuer à la basicité plus grande du poly(acide méthacrylique). Les valeurs des pK sont en effet [9]:

$$\text{pour le poly(acide acrylique)} \quad pK = 5,6$$

$$\text{et pour le poly(acide méthacrylique)} \quad pK = 7,3$$

IV DISCUSSION

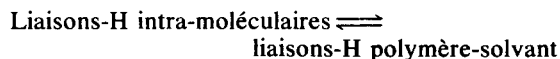
Le greffage de l'acide méthacrylique dans des films de PTFE présente des caractères cinétiques analogues à ceux observés dans d'autres réactions de greffage. Les films greffés obtenus sont hydrophiles et constituent des membranes échangeuses d'ions. L'un des résultats les plus frappants de cette étude est que les films greffés gonflent dans les acides carboxyliques qui sont pourtant des précipitants des greffons. Le caractère beaucoup plus lent de ce gonflement suggère qu'il procède par un mécanisme différent de celui observé avec les bons solvants des greffons.

L'examen des taux de solvation molaires

Tableau 3. Caractères de gonflement à 25°C des films de PTFE greffés d'acide méthacrylique à 34% dans différents acides carboxyliques

Agent de gonflement	$T_{g\infty}$ limite (%)	Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (hr)	n_s/n_A
Acide méthacrylique	16,5	500	0,65
Acide acétique	17	9	0,83
Acide acrylique	19,5	25	0,93

montre par ailleurs que lors de la saturation les acides carboxyliques sont absorbés au maximum à raison d'une molécule par motif monomère. Cela suggère que les acides s'associent par liaison-H avec les groupes carboxyliques du polymère pour former des dimères cycliques[10]. En absence de solvant il est probable que les carboxyles du polymère sont auto-associés de la même manière à l'intérieur même des branches greffées. On peut alors admettre que la lenteur du gonflement est due au déplacement progressif des auto-associations intra-moléculaires vers les associations avec le solvant carboxylique, ce déplacement se faisant par une suite d'étapes mettant en jeu les équilibres:



Des équilibres de même type doivent se manifester avec les solvants des greffons. Cependant, le fait même que ces solvants dissolvent le poly(acide méthacrylique) indique que les équilibres de ce type se déplacent rapidement vers la droite, alors qu'avec les solvants carboxylés l'équilibre met en

jeu des espèces très semblables et ne se déplace donc que très lentement.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Chapiro et P. Seidler, *Europ. Polym. J.* **1**, 189 (1965).
2. A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems* Interscience, New York (1962).
3. G. Bex, A. Chapiro, M. B. Huglin, A. M. Jendrychowska-Bonamour et T. O'Neill, *J. Polym. Sci. C* **22**, 493 (1968) et *Adv. Chem. Series* **91**, 560 (1969).
4. A. M. Jendrychowska-Bonamour, *J. chim. Phys.* **70**, 12 (1973).
5. A. Chapiro, E. Gordon et A. M. Jendrychowska-Bonamour, *Europ. Polym. J.* **9**, 975 (1973).
6. A. Chapiro, A. M. Jendrychowska-Bonamour, G. Morel et R. Oppelt, *Europ. Polym. J.* **9**, 847 (1973).
7. A. Chapiro et R. Gouloubandi, *Europ. Polym. J.* **11**, 241 (1975).
8. K. N. Rao, M. H. Rao, P. N. Mourthy et A. Charlesby, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **10**, 893 (1972).
9. J. C. Leyte et M. Mandel, *J. Polym. Sci. A-2*, 1879 (1964).
10. G. C. Pimentel et A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco (1960).