

## Préparation, Structure et Propriétés des Membranes Obtenues par Greffage Radiochimique d'Acide Acrylique sur des Films Minces de Terphane en Présence d'Agents Gonflants

par J. MARCHAND et J. R. PUIG, *Centre d'Application des  
Rayonnements Ionisants, Commissariat à l'Énergie Atomique,  
CEN-Saclay, France*

### Résumé

Le greffage de films de 6 microns d'épaisseur en poly(téréphtalate d'éthylène glycol) (PTEG), de marque Terphane, avec l'acide acrylique, conduit à des membranes exploitables en électrodialyse mais inutilisables en osmose inverse. La technique radiochimique permet de réaliser le greffage dans des conditions très satisfaisantes. Les observations portant sur la cinétique du greffage, sur le gonflement des films greffés, sur leur résistance électrique, sur leur cristallinité et enfin sur leur structure révélée par microscopie électronique permettent de mieux comprendre le mécanisme du greffage et mettent en évidence des corrélations étroites entre la structure des films greffés, les conditions du greffage et les propriétés des membranes résultantes. Le rôle joué par les zones amorphes dans le système considéré revêt une importance primordiale: les zones amorphes sont seules susceptibles de recevoir l'acide acrylique et de permettre la formation en leur sein de poly(acide acrylique). Ce dernier s'accumule dans les zones amorphes où sa concentration tend vers une limite déterminée concurremment par deux facteurs. D'une part la barrière physique des zones cristallines s'oppose à l'extension du greffage. D'autre part les conditions mêmes de la réaction, dans la mesure où l'état d'enchevêtrement ou de réticulation qui peut s'établir entre les chaînes de poly(acide acrylique) finit par s'opposer à l'arrivée du monomère, peuvent créer éventuellement une seconde limite au développement de la réaction. Le diphenyle utilisé comme agent gonflant paraît favoriser l'extension des zones amorphes par l'attaque des zones cristallines. Il est possible que sa présence conduise en outre à un poly(acide acrylique) de poids moléculaire plus faible donc de structure moins enchevêtrée et plus ouverte à la diffusion de l'eau, ce qui expliquerait qu'une perméabilité à l'eau ait seulement pu être obtenue par greffage en présence de diphenyle. L'acide formique utilisé également comme agent gonflant semble avoir eu un résultat opposé en donnant lieu à des taux de gonflement plus faibles. Il est possible que ce composé favorise la formation de poly(acide acrylique) de haut poids moléculaire aboutissant à un pseudo-gel par enchevêtrement moins facilement gonflable. En conclusion, ce travail montre que dans les conditions utilisées, le greffage du PTEG par l'acide acrylique tend vers un taux limite déterminé principalement par le degré de cristallinité. L'armature cristalline du PTEG n'est pratiquement pas altérée. Les propriétés du PTEG sont très diversement affectées par le traitement. La perméabilité à l'eau et la résistance mécanique sont peu modifiées alors que par contre la conductivité électrique est considérablement augmentée.

### CHOIX DU FILM DE BASE

Un important effort de recherche a été consenti depuis plusieurs années dans le monde entier pour tenter de réaliser des membranes améliorées en partant de polymères artificiels et synthétiques. Ces derniers se prêtent souvent à la fabrication de films très minces doués d'excellentes résistances chimique et mécanique et feraient des membranes remarquables si on pouvait leur conférer les propriétés physico-chimiques nécessaires. Pour y parvenir, le recours aux techniques de greffage paraît une voie prometteuse et dès lors qu'il s'agit de polymères très peu réactifs c'est la technique radiochimique qui paraît seule applicable.

On sait d'ailleurs que ce n'est pas le seul avantage de cette méthode que de pouvoir activer les espèces chimiques les plus stables: elle apporte en outre une grande simplicité opératoire, un contrôle facile de la réaction et garantit, en particulier avec les rayons gamma, une parfaite homogénéité du traitement.

Par contre, elle est d'une application délicate lorsque les polymères à traiter sont radio-dégradables. C'est le cas notamment du poly(tétrafluoroéthylène) réputé pour perdre ses propriétés mécaniques sous rayonnement plus rapidement que tout autre polymère.<sup>1</sup> Le poly(tétrafluoroéthylène) greffé par voie radiochimique semble ainsi donner lieu à un phénomène de "dé-greffage" qui s'explique probablement par la dégradation radio-induite de la macromolécule fluorée.<sup>2</sup>

A contrario, il est recommandé de faire appel, pour appliquer un greffage radiochimique, à des systèmes macromoléculaires qui donnent lieu, lorsqu'ils sont irradiés, à des pontages intermoléculaires tendant à améliorer les propriétés mécaniques du système.

Ces raisons nous ont conduit à sélectionner les films de poly(téréphtalate d'éthylène glycol) (PTEG).

Ces derniers ont tendance à se réticuler sous irradiation et se comportent très bien sur le plan de la résistance mécanique jusqu'à des températures de l'ordre de 150°C.

Ajoutons que le choix de ce matériau s'est trouvé renforcé par l'examen des travaux antérieurs car quelques études seulement ont été consacrées au greffage de films de PTEG. Le greffage radiochimique en revanche a été beaucoup appliqué aux films de polyéthylène<sup>3,4</sup> de poly(tétrafluoroéthylène)<sup>2,5</sup> surtout dans le but de conférer à ces produits inertes une activité physicochimique avec des monomères tels que l'acide acrylique et ses esters, la vinyl 4-pyridine et le styrène ultérieurement sulfoné. Les polymères cellulosiques ont eux aussi été modifiés par greffage radiochimique notamment avec du styrène pour tenter d'améliorer leur résistance au compactage lors de leur utilisation en osmose inverse.<sup>6</sup> Les travaux dans ce domaine ont été passés en revue par Munari.<sup>7</sup>

### CHOIX DU SYSTEME DE GREFFAGE

Le greffage radiochimique de films de PTEG a été examiné par divers auteurs qui n'ont pas cependant cherché à réaliser des membranes<sup>8</sup> et ont

utilisé des monomères tels que le styrène, le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile ou l'acétate de vinyle.<sup>9</sup> L'utilisation du PTEG *pur* comme membrane s'avère difficile: Reid et Spencer<sup>10</sup> ont montré en effet qu'avec des films de Mylar de 0,006 mm d'épaisseur, le débit d'ultrafiltration d'une solution aqueuse de chlorure de sodium 0,1M obtenu sous 40 bars était insignifiant et le taux de rejet nul. En outre, la perméabilité du PTEG aux gaz et à la vapeur d'eau est environ 100 fois plus faible que celle du polyéthylène.

Le greffage du PTEG avec des monomères électrolytes peut modifier profondément le comportement du PTEG: Bonnefis et Puig<sup>11</sup> ont pu conférer une hydrophilie importante à des fibres de PTEG par greffage d'acide acrylique rendant ainsi possible sa coloration dans la masse en bains aqueux. Ces derniers de même que Robalewski<sup>12</sup> et Tealdo et al.<sup>13</sup> avaient cherché à améliorer les conditions de greffage avec des inhibiteurs spécifiques de l'homopolymérisation tels que le sulfate ferreux<sup>11,13</sup> ou les iodures alcalins.<sup>12</sup> Tealdo et al.<sup>13</sup> ont introduit en outre de l'acide sulfanilique et de l'alcool benzylique dans le système réactionnel pour tenter de favoriser la diffusion du monomère dans le PTEG.

Aucun de ces travaux cependant n'a abordé l'examen des propriétés membranaires du PTEG greffé non plus que l'exploration de la structure des films greffés. Le présent travail s'est donné pour objectif de procéder à ces examens mais s'est proposé en outre d'étudier l'influence des agents gonflants aromatiques utilisés dans l'industrie de la teinture pour faciliter la pénétration des colorants au sein des fibres de PTEG et dont le mode d'action a été étudié par Rochas et Courmont.<sup>14</sup>

### CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les essais sont conduits à 110°C, le greffage se faisant pendant l'irradiation à l'abri de l'oxygène et en présence de sulfate ferreux sous une intensité de 100.000 rad/hr.

Les films de PTEG (Terphane, Sté La Cellophane) de 6 microns d'épaisseur et de 100 cm<sup>2</sup> sont montés dans des cadres en acier inoxydable tenus perpendiculairement au fond d'un réacteur cylindrique de 3 litres, également en acier inoxydable. Les films sont immergés dans 2 litres de solution. Les positions des films sont repérées par rapport à la source de rayonnement.

La solution est un mélange à 50% d'acide acrylique dans l'eau. Elle est saturée en sulfate ferreux à température ambiante, afin d'inhiber l'homopolymérisation de l'acide acrylique.<sup>5,11</sup>

L'acide acrylique est utilisé tel qu'il est livré par la Sté Ugilor, c'est-à-dire, stabilisé par 200 ppm d'éther monométhylrique de l'hydroquinone (EMHQ).

Le système gonflant, analogue aux véhiculeurs (carriers) utilisés dans les procédés de teinture de la fibre de PTEG, est un mélange à 22% de diphényle, 63% de benzoate de butyle et 15% d'émulsifiant non ionique.

Le gonflant est introduit à raison de 2% en volume de la solution précédemment décrite.

Les films ont été préalablement dégraissés dans un bain de benzène à température ambiante pendant  $\frac{1}{2}$  heure, puis séchés et recuits par un séjour de 24 heures dans une étuve à 130°C. Le recuit au-dessus de la température de transition vitreuse de 70°C avait pour but de définir le taux de cristallinité de ces films compris entre 80% et 90% selon les mesures infrarouge effectuées.

La solution est dégazée par pompage de l'atmosphère du réacteur pendant deux heures à la pression de  $10^{-2}$  mm Hg, après congélation du liquide à -196°C.

Les films sont greffés au cours de l'irradiation simultanée de la solution et du polymère. Pour cela après avoir laissé le système reposer pendant 15 heures environ à la température ambiante, le réacteur est introduit dans un four réglé à 110°C ( $\pm 3^\circ\text{C}$ ). On laisse le système s'équilibrer pendant 1 heure et demi, puis l'ensemble est exposé pendant des temps variables au rayonnement gamma d'une source de 20.000 Ci de Co-60, dans l'irradiateur Pagure du Capri.<sup>15</sup>

La dosimétrie a été effectuée par la méthode de Fricke, dans des conditions de géométrie et de milieu identiques à celles des films pendant la réaction de greffage.

Les essais de gonflement dans l'eau des films greffés sont conduits à 20°C. Le poids du film gonflé  $P_g$  est mesuré après un séjour de 24 heures dans l'eau, temps largement nécessaire à l'obtention de l'équilibre,<sup>11</sup> et après essorage au moyen de papier absorbant supprimant toute eau de capillarité. Le taux de gonflement est mesuré par rapport au poids  $P$  du film greffé sec:

$$\Delta g \% = 100 \frac{P_g - P}{P}.$$

Le taux de greffage est mesuré, après extraction à l'eau bouillante et séchage jusqu'à poids constant, par l'augmentation relative du poids initial du film,  $P$  étant le poids du film modifié sec,  $P_0$  le poids initial:

$$\Delta P \% = 100 \frac{P - P_0}{P_0}.$$

Au cours de toutes nos expériences, la concentration en monomère dans la solution greffante reste pratiquement constante, car moins de 5% de l'acide acrylique se trouve converti soit en homopolymère, soit en copolymère greffé.

La surface des films sortants du réacteur est parfaitement propre et les extractions prolongées à l'eau bouillante n'abaissent pas de façon mesurable le poids des films greffés.

Nous avons étudié, au débit de dose de  $10^5$  rad  $\cdot$  h<sup>-1</sup>, l'influence du temps d'irradiation, en présence ou non de gonflant dans la solution.

Un certain nombre de propriétés des films greffés ont été mesurées: le gonflement dans l'eau, la résistance électrique, la tenue en milieu basique. La structure du copolymère a pu être révélée par diffraction des rayons X et microscopie électronique. Des tests caractéristiques des applications à l'électrodialyse et à l'osmose inverse permettent de situer l'intérêt des membranes ainsi formées.

## RESULTATS

### Cinétique du Greffage: Effet de la Dose et du Système Gonflant

La Figure 1 rend compte du déroulement du greffage avec et sans système gonflant (porteur). La greffage se fait d'abord de façon légèrement accélérée après une période de démarrage d'environ 20 minutes où il semble qu'il n'y ait pas de réaction. Cette période est vraisemblablement imputable à la présence d'EMHQ dans la solution ainsi qu'à l'oxygène résiduel qui n'a pas pu être extrait lors du dégazage.

L'effet du système gonflant est de conduire à un taux de greffage supérieur d'environ 50% à celui qu'on obtient sans gonflant.

La Figure 2 reproduit ces cinétiques en coordonnées logarithmiques en prenant comme origine du temps le début de la réaction de greffage situé à 20 minutes après le début de l'irradiation.

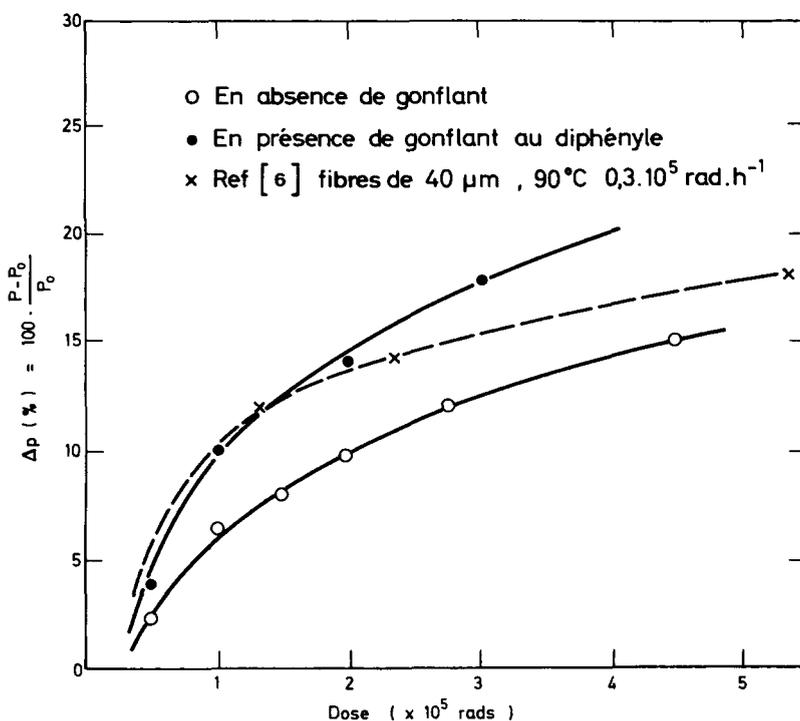


Fig. 1. Taux de greffage en fonction de la dose;  $I = 10^6 \text{ rad} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $110^\circ\text{C}$ .

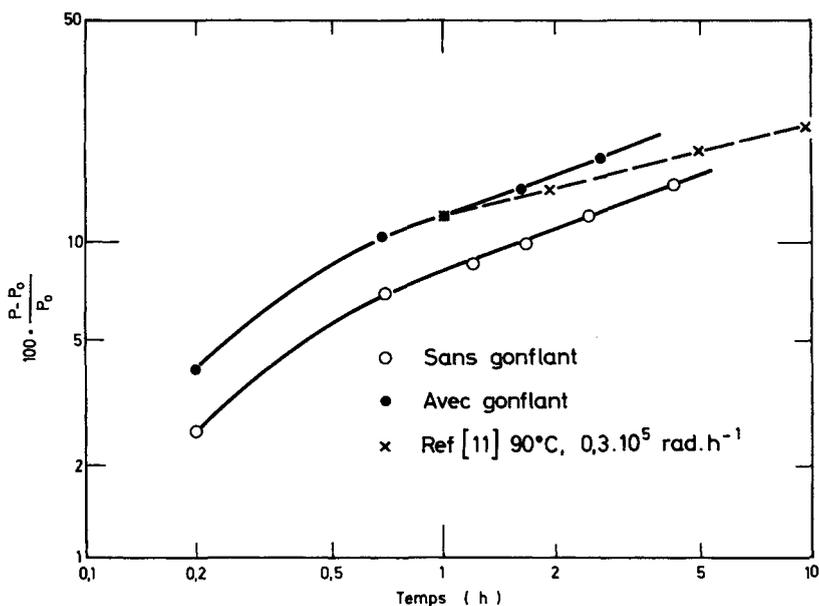


Fig. 2. Logarithme du taux de greffage en fonction du logarithme du temps d'irradiation à  $10^5 \text{ rad} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $110^\circ\text{C}$ .

Le coefficient d'accélération  $\beta$  défini par la formule

$$\frac{P - P_0}{P_0} = kt^\beta$$

ou  $t$  représente le temps et  $k$  un coefficient constant, est proche de 0,40 qu'il y ait gonflant ou non. La décélération de la réaction est donc très nette.

Sur la Figure 2 sont également reportés les points expérimentaux obtenus par Bonnefis.<sup>11</sup> La valeur de  $\beta$  est cette fois voisine de 0,26.

### Comportement des Films Greffés

#### *Gonflement dans l'Eau*

La Figure 3 traduit les résultats des essais de gonflement à l'équilibre. Il est intéressant de rapporter ces taux de gonflement aux taux de greffage correspondants: le rapport  $\Delta g / \Delta P$  reste constant dans le domaine exploré et sensiblement égal à 0,5. Cette valeur n'est pas affectée par la présence de diphényle tandis que la présence d'acide formique ajouté à raison de 20 parties pour 80 à la solution de greffage conduit à un rapport  $\Delta g / \Delta P$  environ 2 fois plus faible.

Nous avons reporté sur cette figure les résultats de Bonnefis<sup>11</sup> après leur avoir fait subir une correction constante tenant compte d'une quantité d'eau retenue par capillarité de 8,2% dans ses conditions opératoires. On obtient dans ce cas une valeur  $\Delta g / \Delta P$  égale à 0,38.

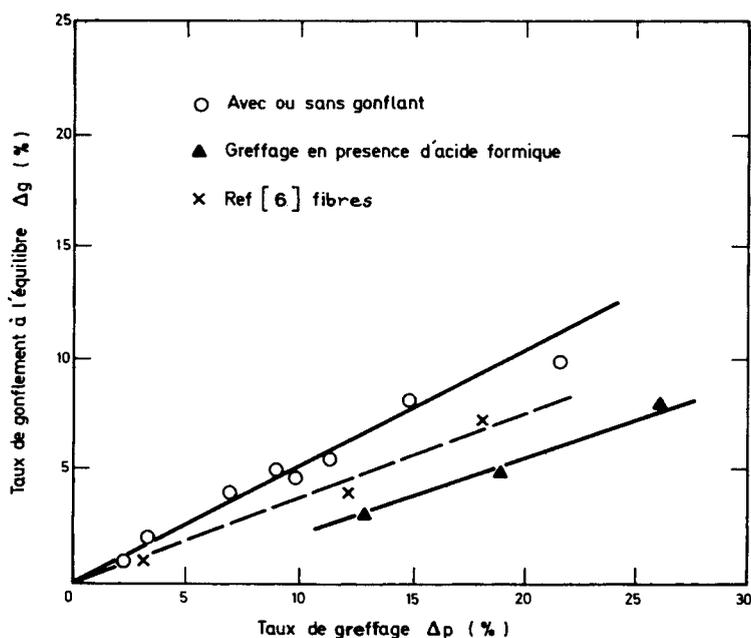


Fig. 3. Gonflement dans l'eau à l'équilibre, des films de Terphane greffés d'acide acrylique.

#### *Résistance Electrique des Membranes Acides*

La mesure de la résistance électrique d'une membrane est une opération qui, pour être significative, doit se dérouler dans des conditions normalisées. Nous avons mesuré les résistances électriques dans un circuit classique de conductimétrie en courant alternatif. Les mesures sont effectuées sur des membranes gonflées d'eau à l'équilibre et placées dans une solution décimolaire de chlorure de sodium. La résistance  $R_M$  retenue est la différence entre la mesure de la résistance de la membrane et de l'électrolyte et celle de l'électrolyte seul.

On utilise le montage représenté sur la Figure 4 caractérisé par un rapport de la distance entre plaque à la surface mouillée de membrane égal à  $8,6 \text{ cm}^{-1}$ . La membrane est tendue à l'aide de joints de silicone. L'appareil de lecture est un conductimètre Tacussel. La constante de dissociation de l'acide acrylique à  $25^\circ\text{C}$  est  $5,5 \cdot 10^{-5}$  ce qui en fait un acide faible comparable à l'acide acétique.

On a vérifié dans ces conditions l'absence d'évolution de la résistance de la membrane acide en fonction du temps de contact avec la solution de chlorure de sodium.

L'influence du greffage sur la résistance électrique de la membrane mesurée dans ces conditions est considérable. Elle passe très rapidement d'une résistance initiale de  $10^6 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$  environ à une valeur 100 fois plus faible obtenue pour un taux de greffage voisin de 14%. Une transition

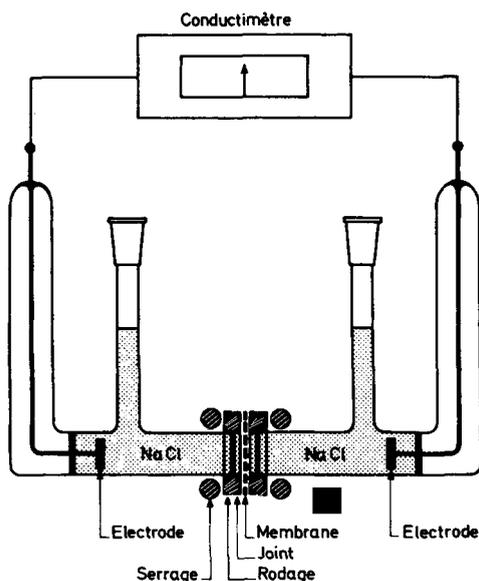


Fig. 4. Cellule de mesure de la résistance de substitution des membranes dans une solution NaCl 0,1M.

apparaît alors dans la relation liant la résistance au taux de greffage ainsi qu'on peut le voir sur la Figure 5: la baisse relative de résistance pour un accroissement du greffage devient beaucoup plus faible qu'en deçà de 14%.

Ce changement brutal dans le comportement électrique de la membrane semble devoir se rattacher à la répartition en nombre et en dimension des zones greffées. Les observations au microscope électronique seront à cet égard très révélatrices.

#### *Tenue en Milieu Basique*

La PTEG est réputé peu sensible à l'hydrolyse dans des conditions modérées. On peut craindre que le copolymère polyester-poly(acide acrylique) soit moins résistant aux agents basiques. Les mesures menées en parallèle entre les films témoins et des films greffés à 15% conduisent aux résultats du Tableau I. Pour les concentrations  $10^{-2}$  et  $10^{-4}N$  en hydroxyde de sodium les pertes de poids sont légèrement plus fortes pour le film greffé: elles atteignent environ 5%, alors qu'elles ne dépassent pas 1% pour le témoin. Avec une concentration normale en hydroxyde de sodium, les films greffés sont détruits en 3 heures et dissous après 16 heures. D'une façon générale et en solution peu concentrée les membranes après une perte de poids initiale faible se stabilisent pendant une période d'au moins 40 heures où aucune variation de poids n'est décelée. Toutefois après 165 heures d'immersion, films témoins et films greffés se désagrègent. Les films greffés deviennent blanchâtres dès le début du contact avec les solutions basiques alors que les témoins restent toujours transparents.

*Résistance Electrique des Membranes Salifiées*

Il est nécessaire de neutraliser les greffons de poly(acide acrylique) en vue des essais d'électrodialyse. Nous avons traité les membranes dans des solutions décimolaires de bicarbonate de sodium. La mesure de la résis-

TABLEAU I  
Evolution de la Perte de Poids des Films de Polyester Greffés ou non en Milieu Basique à 20°C

Concentration en NaOH	Durée de l'immersion, h	Perte de poids des films, %	
		Film témoin	Film greffé à 15%
$10^{-4}N$	2	1	4 à 5
$10^{-2}N$	2	1	5 à 6
$1N$	3	1.5	Irrécupérable
	16	1.5	dissolution

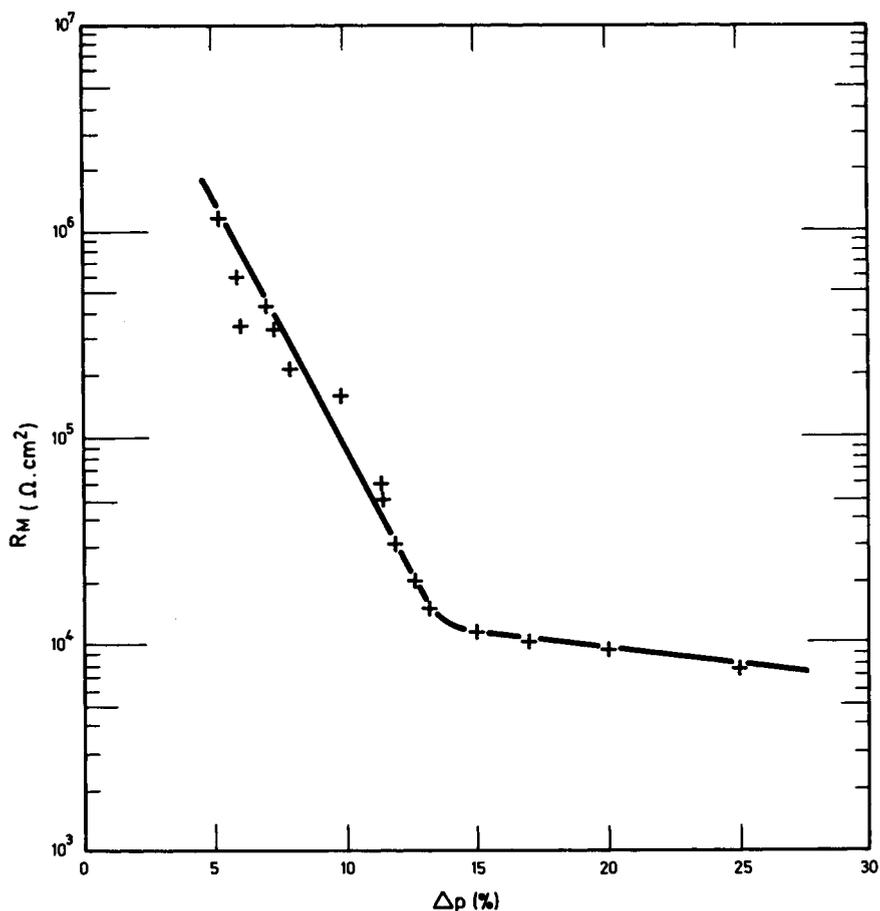


Fig. 5. Variation de la résistance électrique de substitution en fonction du taux de greffage d'acide acrylique. Mesure sous forme acide des greffons.

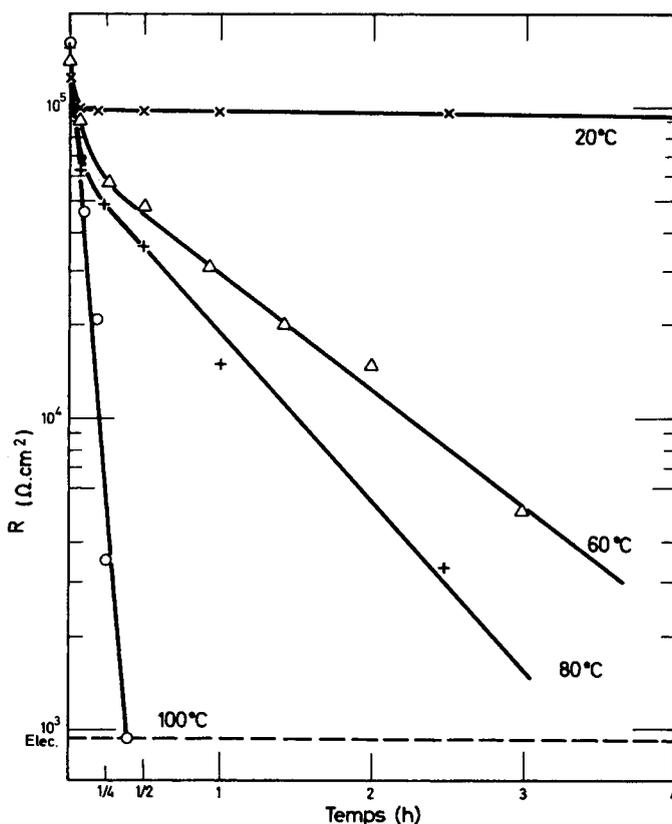


Fig. 6. Evolution de la résistance électrique de substitution des membranes de polyester greffé d'acide acrylique ( $\Delta p = 12\%$ ) dans une solution 0,1M de bicarbonate de sodium à différentes températures.

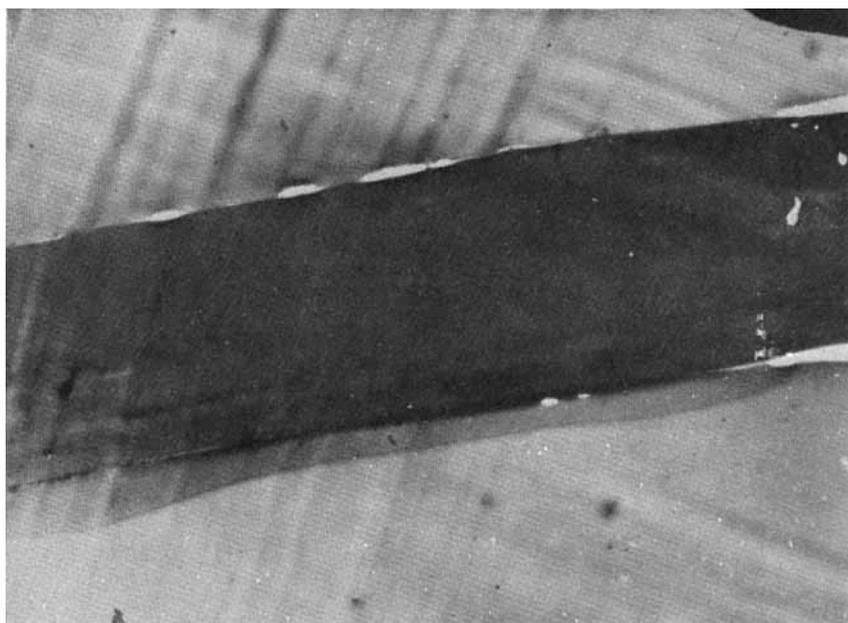
tance électrique du film modifié en fonction du temps de contact permet de suivre l'évolution de la réaction de salification, comme le montre la Figure 6. La salification est pratiquement inexistante à 20°C, mais sa vitesse augmente très rapidement avec la température et conduit à 100°C à une résistance inférieure à  $1 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$  en moins de 30 minutes.

Ce traitement ne paraît pas altérer considérablement la résistance mécanique des membranes.

### Etude de la Structure du Copolymère

#### *Microscopie Électronique*

La microscopie électronique a été employée pour observer des coupes de 40 nm d'épaisseur prélevées dans la section de la membrane préalablement teinte. La mise en évidence du poly(acide acrylique) a été réalisée en



7049

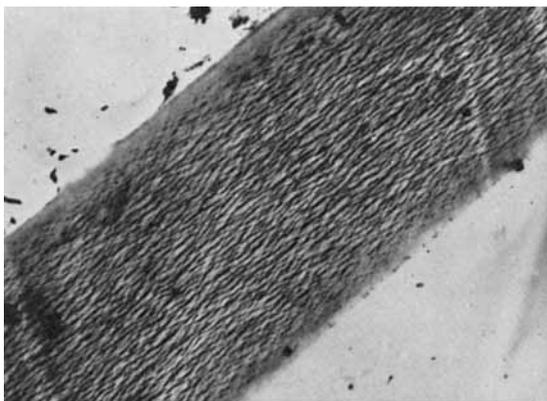
G = 3575 x 1,5 = 5362

Fig. 7. Coupe d'une membrane de Terphane de 6  $\mu\text{m}$  non greffée, soumise à la teinture.

effet par l'intermédiaire d'atomes de chrome et de cobalt introduits au moyen d'un colorant dont nous avons vérifié qu'il ne se fixe pas sur le PTEG pur. Le colorant est un complexe métallifère (bleu Cibalane) aisément soluble dans l'eau. Tous les échantillons greffés et les témoins furent soumis à la teinture. Sur ces derniers aucune structure n'est visible ainsi qu'en témoigne la Figure 7. Par contre sur la Figure 8, pour divers grossissements allant de 8325 à 75000 d'une coupe de membrane à 10% de greffage, des taches sombres allongées sont nettement visibles. Elles sont alignées parallèlement aux bords de la membrane. Des observations faites dans un plan de coupe perpendiculaire à la précédente, présentent le même aspect. Ces parties sombres évoquent des lentilles glissées entre des zones fortement organisées étirées parallèlement à la surface du film.

La visualisation du greffage met ainsi en relief la structure initiale étirée et donc fortement cristallisée du film et son influence sur la distribution et la forme des zones greffées. Les bords extrêmes des membranes paraissent moins greffés que l'ensemble dans lequel les paquets de greffons sont distribués de manière régulière. Il se peut également que le colorant ait été entraîné par les rinçages effectués après la teinture. L'observation de membranes à des taux de greffages plus élevés est délicate en raison du fort gonflement de l'acide acrylique dans des coupes de 40 nm d'épaisseur. Celles-ci sont en effet recueillies sur l'eau après la coupe au microtome et

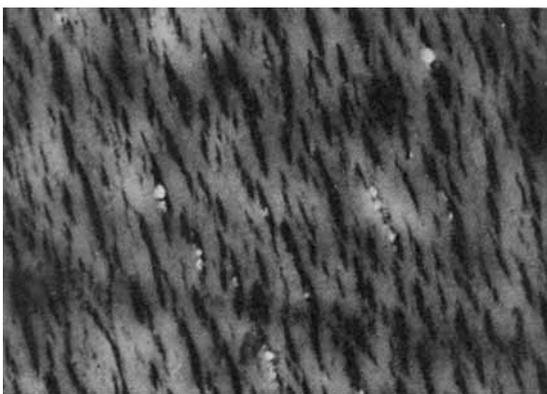
714



G = 8325

1 $\mu$

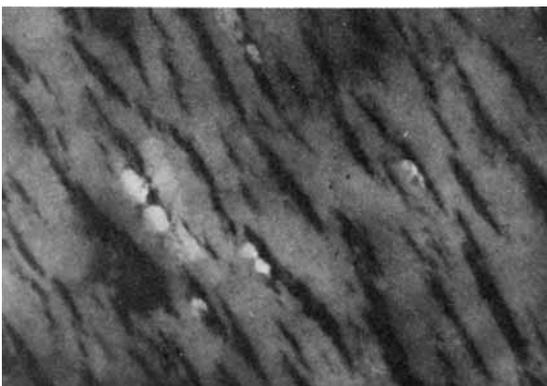
7139



G = 30000

1 $\mu$

7140



G = 75000

1 $\mu$

Fig. 8. Coupe d'une membrane de Terphane de 6  $\mu$ m greffée a 10% poly(acide acrylique), teinte.

pour 30% de greffage toutes les coupes éclatent sous l'effet du gonflement par l'eau donnant l'image d'un copolymère défibrillé.

*Evolution de la Cristallinité du Polyester avec le Taux de Greffage*

**Diffraction de Rayons X.** Afin d'apprécier l'évolution de la structure des membranes avec la quantité de poly(acide acrylique) fixé dans le film, nous avons mesuré les variations de la surface du pic de cristallinité obtenu par diffraction de rayons X en fonction du taux de greffage. Les membranes sont plaquées sur une surface de verre. Le diffractomètre est équipé d'une anti-cathode de cuivre. La mesure est réalisée au moyen d'un compteur Geiger-Müller.

Dans tous les cas, avec ou sans greffage, la raie de diffraction est centrée à  $26^\circ$ , d'où l'on calcule une distance interréticulaire  $d = 0,344$  nm. Comme le montre la Figure 9, la surface du pic décroît quand le taux de greffage augmente selon deux modes. Dans une première partie, les courbes "a" et "b" sont confondues ("a": greffage en absence de gonflant à base de diphényle, "b": en présence de 2% du gonflant dans la solution). Puis,

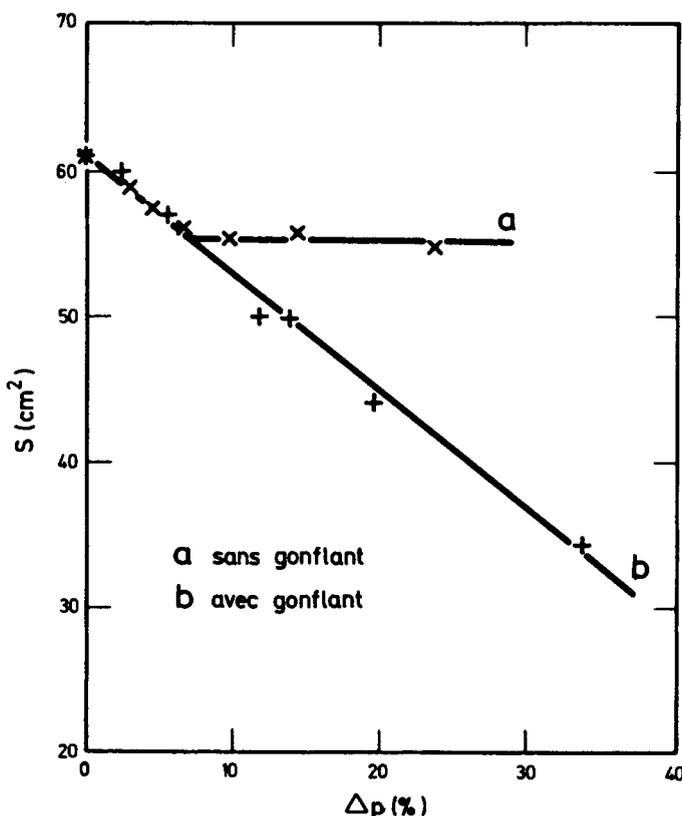


Fig. 9. Evolution de la surface de la raie cristalline du polyester pour des films de Terphane à différents taux de greffage.

à partir de 8% de prise de poids, on constate que la cristallinité des membranes du premier type ne varie presque plus, alors que dans le second la décroissance continue à être proportionnelle au greffage, dans tout le domaine exploré. On remarque que la présence du gonflant, à l'équilibre à 110°C, ne modifie pas par elle-même la cristallinité en absence de greffage.

Sella,<sup>16</sup> dans l'étude par diffraction de rayons X du Téflon greffé de polystyrène, a également observé que la position du pic de cristallinité était constante et que sa surface décroissait avec le greffage. Il en déduisait que les parties greffées étaient amorphes et que le greffage se faisait au détriment des cristallinités.

**Absorption Infrarouge.** Par absorption infrarouge sur les copolymères polyesters-poly(acide acrylique), nous avons pu constater que dans tous les cas, les bandes à 970  $\text{cm}^{-1}$  et à 1040  $\text{cm}^{-1}$  présentent une même intensité relative. Seule une large bande à 1565  $\text{cm}^{-1}$  croît avec la concentration en acide acrylique. Les deux premières bandes citées correspondent à des fréquences de vibration attribuées à  $(-\text{C}-\text{O})$ ,<sup>17</sup> à 970  $\text{cm}^{-1}$  pour la forme trans et à 1040  $\text{cm}^{-1}$  pour une forme gauche des restes éthyléniques. La présence des greffons n'introduit donc pas de variation dans le rapport des formes isomériques.

### Tests d'Application

#### *Osmose Inverse*

Pour les tests à 60 bars, 23°C, 16 heures en eau pure, la débit est faible: dans le meilleur cas: 2,5  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$  par jour. Ce résultat ne peut être obtenu qu'avec une membrane greffée salifiée par le sodium et obtenue avec le gonflant au diphényle. On note cependant que, mécaniquement, les films greffés jusqu'à 25%, résistent parfaitement aux tests.

#### *Electrodialyse*

Les essais ont été conduits sur des membranes salifiées par le sodium.

Les résultats sont rassemblés dans la Tableau II. Pour des taux de greffage ne dépassant pas 16%, la sélectivité fluctue de 94% à 98% pour les cations. Avec un taux de greffage à 12%, les fluctuations vont de 23% à 73%. La répartition du greffage peut être responsable de ces variations.

TABLEAU II  
Tests en Electrodialyse sur des Films de 6 Microns Greffés  
d'Acide Acrylique à Divers Taux

Taux de greffage, %	Epaisseur, microns	Sélectivité, %	Résistance à l'éclatement, bar
0	6	—	0,6
12	7	23-73	0,8
13,5	7	66-77	0,6
16	7	94-98	0,4

L'épaisseur du film greffé gonflé dans des solutions de chlorure de sodium est voisine de 7 microns. La résistance à l'éclatement n'est pas immédiatement diminuée avec le taux de greffage; elle passe par un maximum de 0,8 bar pour 12% de poly(acide acrylique), légèrement supérieure au 0,6 bar du film témoin. La perte dans la tenue à l'éclatement n'est sensible qu'au-dessus d'un taux de greffage de 13,5%, mais reste faible dans le domaine mesuré. Notons que pour fonctionner en toute sécurité, l'éclatement ne doit pas intervenir avant 3 bars. Une membrane aussi fine que celle produite dans cette étude peut surtout être employée dans des applications particulières, telles que l'échange d'ions, dans des cas où la réduction du volume de la membrane est primordiale.

## DISCUSSION

### Cinétique du Greffage

La cinétique observée confirme celle qui a été décrite dans des conditions opératoires très proches par Bonnefis.<sup>11</sup> Ce dernier avait utilisé un acide acrylique soigneusement purifié et avait dégazé ses réactifs de façon poussée. Il n'en va pas de même dans notre cas en raison de l'EMHQ présent dans le monomère et du dégazage moins complet. La période initiale de 20 minutes d'irradiation qui s'écoule sans qu'on observe apparemment de greffage est une inhibition alors que Gaussens et al.<sup>18</sup> avaient constaté dans leur greffage en phase vapeur qu'une irradiation initiale de 40.000 rads environ semblait nécessaire, aux différentes intensités utilisées, pour que le greffage se manifeste. Ils ont expliqué ce phénomène par un mécanisme de "micro-greffage inductif."

Correction faite de la période d'inhibition, le déroulement du greffage est très comparable à celui qu'a observé Bonnefis.<sup>11</sup> Toutefois, compte tenu de ses conditions d'irradiation: 30.000 r/h et 90°C, et du fait qu'il traitait des fibres de 40 microns de diamètre moins étirées que nos films, donc moins cristallines, deux remarques peuvent être faites: (a) Au début de la réaction, le greffage se déroule sensiblement à la même vitesse. Comme nous ne connaissons pas la fonction  $V = f(I)$  à 90°C-110°C, il est difficile d'interpréter cette similitude. (b) Le ralentissement du greffage est ensuite beaucoup plus accusé dans le cas des fibres greffées à 30.000 r/h. Dans ce cas, on a d'ailleurs observé l'existence d'un taux de greffage limite d'environ 25% quelle que soit la température de greffage.

Ce résultat paraît en contradiction avec le fait que les fibres ayant un volume amorphe relativement plus grand que celui des films, devraient permettre au greffage de s'y développer plus facilement et plus amplement. Cette contradiction n'est qu'apparente car Bonnefis a aussi observé que le taux de greffage limite qu'il obtenait pouvait s'élever jusqu'à 45% en augmentant l'intensité d'irradiation à 100.000 r/h. Ce dernier taux de greffage limite est très proche du taux de phase amorphe existant dans les fibres de PTEG qu'il utilisait.

Il apparait donc que le taux de greffage limite dépend des conditions de greffage et qu'il peut tendre vers un maximum correspondant au taux de phase amorphe de PTEG. Ces phases amorphes constituent l'espace disponible dans lequel les chaînes de poly(acide acrylique) peuvent se développer.

La valeur du taux de greffage limite dépend en particulier de la vitesse d'amorçage du greffage, c'est-à-dire de l'intensité d'irradiation. L'explication qu'on peut avancer est que les faibles intensités conduisent à des chaînes de poly(acide acrylique) de poids moléculaire relativement élevé. Celles-ci formeraient un système enchevêtré au sein duquel le monomère aurait de plus en plus de difficulté à diffuser vers les extrémités croissantes avec finalement arrêt apparent de la réaction.

Aux intensités relativement fortes le même résultat peut paradoxalement être atteint. En effet, il se produit dans ce cas une réticulation radioinduite des chaînes de poly(acide acrylique) conduisant au même effet d'empêchement de la diffusion du monomère et d'arrêt de la réaction.

Entre les intensités relativement faibles et fortes, il existe un domaine d'intensité où le greffage n'est pas gêné par des effets d'enchevêtrement ou de réticulation et on peut observer, comme l'a fait Bonnefis pour une intensité de 240.000 r/h, un maximum dans la vitesse de greffage. Parallèlement, le taux de greffage limite qu'il observe va en croissant avec l'intensité d'irradiation au moins jusqu'à 100.000 r/h. Il n'a pas malheureusement observé le taux de greffage limite obtenu pour les intensités les plus élevées qu'il ait utilisé, soit environ 500.000 rad/h.

### **Gonflement des Produits Greffés dans l'Eau**

L'effet d'enchevêtrement des chaînes de poly(acide acrylique) ou l'effet de la réticulation de ces mêmes chaînes doit se refléter dans le comportement des PTEG greffés vis-à-vis du gonflement. Les observations qu'on peut faire sur le taux de gonflement limite dans l'eau rapporté au taux de greffage viennent étayer cette hypothèse:

Les zones greffées gonflent mieux dans les films greffés obtenus dans la présente étude que dans les fibres traitées par Bonnefis. Ceci est en bon accord avec l'hypothèse avancée précédemment sur l'effet de l'intensité d'irradiation: dans notre travail l'intensité choisie 100.000 rad/h correspond à une vitesse et à un taux limite de greffage proches de leur maximum, tandis que Bonnefis ayant travaillé plutôt aux faibles intensités a obtenu des greffages "enchevêtrés" au gonflement comparativement plus faible.

Toutefois si l'on considère seulement les films greffés obtenus dans notre étude on constate une nette différence dans leur comportement au gonflement selon que les films ont été greffés en absence ou en présence d'acide formique. Dans ce dernier cas, le gonflement limite dans l'eau est sensiblement deux fois plus faible.

Là encore l'explication qu'on peut proposer s'appuie sur l'existence d'un système de poly(acide acrylique) à chaînes de haut poids moléculaire donc relativement enchevêtrées: on sait en effet que la polymérisation de l'acide

acrylique en phase aqueuse est fortement influencée par la présence de composés polaires. Chapiro a observé des polymérisations de ce monomère donnant de très longues chaînes en présence d'acide acétique.<sup>19</sup> Il se pourrait que l'acide formique joue aussi ce rôle expliqué par la formation de liaisons hydrogène et par l'orientation favorable des molécules d'acide acrylique qui en résulte.

### Structure du Greffage

Les idées développées ci-dessus s'appuient implicitement sur l'existence de zones greffées discrètes qui en fait n'avaient pas, à notre connaissance, été mises en évidence, du moins en ce qui concerne le PTEG.

Les examens réalisés en microscopie électronique en apportent la preuve. De plus si l'on rapporte les volumes occupés par les zones greffées au volume de la membrane, par exemple dans le cas d'un greffage à 10%, on trouve un rapport voisin de 0,14 qui ne semble pas dépendre du taux de greffage du moins au-dessus de 10%. Le taux de greffage réel dans les zones greffées est donc dans ce cas proche de  $(10\% \times 100)/14 = 71,5\%$ . A 30% de greffage moyen on a de même un taux de greffage local voisin de 214,5%.

Dans ces conditions l'existence d'interactions importantes entre les chaînes de PAA constituant ces zones greffées est un phénomène auquel on doit s'attendre qu'il s'agisse d'enchevêtrement ou de pontages, et cela dès les taux de greffage moyen relativement faibles.

Il est intéressant de rapprocher la fraction de volume greffé de 0,14 et la fraction amorphe des films: cette dernière est initialement comprise entre 20% et 10%. Le greffage à un taux de 10% l'abaisse dans un rapport égal à environ  $54/61 = 0,9$  selon les résultats portés sur la Figure 9. On peut donc évaluer le degré de cristallinité de la membrane correspondante à une valeur comprise entre  $0,9 \times 0,8$  et  $0,9 \times 0,9$  soit entre 0,72 et 0,81. Par conséquent la fraction de volume amorphe y est comprise entre 0,28 et 0,19.

Dans ces conditions, on peut avancer que les zones greffées occupent effectivement la plus grande partie de l'espace amorphe, soit entre 50% et 74% de cet espace dans le cas considéré d'un greffage au taux de 10%, la fraction de volume occupée étant de 0,14.

Le greffage nous offre donc ici le moyen de mettre en évidence la répartition des zones amorphes et cristallines dans le PTEG. Cette technique pourrait s'étendre vraisemblablement à d'autres types de polymères semi-cristallins.

On peut voir que les zones cristallines forment une armature continue qui explique à la fois la bonne résistance mécanique des films et le fait que cette résistance est peu affectée par le greffage.

On conçoit mieux également que le taux de greffage ne puisse dépasser une certaine valeur dans le PTEG cristallin, puisque les zones greffées restent contenues de façon rigide dans l'armature cristalline et sont de ce fait très peu expansibles.

### Conductivité Electrique

Nous manquons d'observations microscopiques sur des membranes greffées à plusieurs taux situés de part et d'autre de 14% pour expliquer l'évolution de la résistance électrique en fonction du taux de greffage et l'existence de la cassure de la courbe à 14%. Remarquons que le taux de greffage de 14% semble correspondre à l'occupation à saturation des zones amorphes. L'accroissement du greffage au-delà de cette valeur correspond à un enrichissement des zones greffées mais non à leur extension notable et c'est ce qui explique probablement la faible évolution de la résistance électrique lorsqu'on dépasse le seuil de 14%. En deçà de ce seuil la résistance électrique décroît très vite en raison de la croissance des noyaux de greffage dans les zones amorphes, laquelle a pour effet d'augmenter la section conductrice en même temps que la longueur conductrice. Il est probable que le développement des noyaux de greffage n'est pas isotrope ce qui rend difficile à ce stade la définition d'un modèle électrique de la membrane greffée en fonction du taux de greffage moyen.

### CONCLUSION

Le greffage du PTEG cristallin se fait par le développement progressif de noyaux de greffage à l'intérieur des zones amorphes et jusqu'à l'occupation complète du volume correspondant à ces zones.

Le greffage est limité par le volume disponible. Ainsi s'explique le ralentissement de la réaction de greffage puis son arrêt à des taux de greffage limite en relation directe avec l'importance des zones amorphes. Le taux de greffage local dans les zones amorphes peut atteindre des valeurs élevées: par exemple 70% environ pour un taux de greffage moyen de 10%.

L'utilisation d'un agent gonflant approprié comme le diphenyle permet de développer le greffage au-delà du volume permis en attaquant les domaines cristallins.

Le gonflement des agrégats de poly(acide acrylique) par l'eau met en évidence des taux de gonflement à l'équilibre plus ou moins importants à taux de greffage égal. Il semble que le poly(acide acrylique) au sein de ces agrégats soit plus ou moins ponté. Une faible vitesse d'amorçage, c'est-à-dire ici, une faible intensité d'irradiation, favorise la formation de longues chaînes de PAA conduisant à une pseudo-rétification par enchevêtrement. La présence de certains gonflants comme l'acide formique paraît conduire au même résultat.

Pour des intensités supérieures à une certaine valeur, un pontage radio-induit direct peut prendre place limitant la diffusion du monomère et aboutissant également à un taux de greffage limite et il existe ainsi pour un échantillon donné une intensité pour laquelle la vitesse de greffage et le taux de greffage limite sont maximum.

Les essais d'osmose inverse conduisent à rejeter ce type de membranes en montrant toutefois qu'une certaine perméabilité à l'eau peut être ob-

tenue si la structure des agrégats de PAA est assez "ouverte" ce que permet d'obtenir le gonflant au diphényle.

Le greffage permet d'obtenir des membranes douées d'une très bonne conductivité électrique transversale mais qui est limitée en relation directe avec la limite imposée aux zones greffées par le volume des zones amorphes disponibles. A partir du moment où les agrégats de PAA ont occupé ce volume amorphe l'abaissement de résistance électrique devient très faible. L'accroissement supplémentaire du poids de PAA fixé aboutit à une densification des agrégats mais non plus à leur extension ni donc à celle des zones conductrices correspondantes.

On voit ainsi apparaître les limitations d'un greffage direct sur un film cristallin. L'utilisation de films à faible taux de cristallinité permettrait sans doute un abaissement plus grand de sa résistance minimum grâce à la possibilité de fixer relativement plus de PAA dans le plus grand volume amorphe qui lui serait offert mais ce serait au détriment des propriétés mécaniques de la membrane résultante. Un compromis serait à rechercher. Toutefois les membranes que nous avons préparées avec les films à haute cristallinité sont d'un intérêt pratique certain en électrodialyse, soit sous très faibles épaisseurs dans le cas présent, appréciable pour des dispositifs de très faible encombrement, soit sous épaisseurs plus grandes sans toutefois dépasser 50 à 100 microns pour des utilisations nécessitant une résistance mécanique supérieure à 3 bars.

Les auteurs remercient MM. Maire et Van Campen du CEN-Saclay pour les observations et analyses sur les membranes, ainsi que MM. Le Rat et Maurel respectivement pour les tests d'osmose inverse et d'électrodialyse effectués dans leurs laboratoires du C.E.A.

## Références

1. O. Sisman et C. O. Bopp, *ORNL*, 928 (1951); *ibid.*, 1373 (1954).
2. A. Chapiro, G. Derai, et A. M. Jendrychowska-Bonamour, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1595 (1971).
3. American Machine and Foundry Co., B.F. 1.237.742 (Mai 1959).
4. M. Yanagita, H. Kawabe, K. Shinohara, et T. Takamatsu, *Sci. Papers I.P.C.R.*, **56** (3), (1962); *ibid.*, 57 (1), (1963); *ibid.*, **62** (2), (1968).
5. A. Chapiro et P. Seidler, *Eur. Polym. J.*, **1**, 189 (1965).
6. M. B. Hopfenberg, V. Stannett, K. Kimura, et P. T. Rigney, 157ème Nat. A.C.S. Meeting, Minneapolis (U.S.A.), 1969.
7. S. Munari, IV Int. Congress of Radiation Research, Evian, France, 1970.
8. J. Hercovici et al., Second Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Juin 1958.
9. Sté Rhone-Poulenc, B.F. 1.181.893 (Décembre 1957).
10. C. E. Reid et H. G. Spencer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**(12), 354 (1960).
11. J. C. Bonnefis et J. R. Puig, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 553 (1971).
12. A. M. Robalewski et L. W. Stolarezyk, *Nucleonika*, **15**(1), 55 (1970).
13. G. Tealdo, S. Munari, et S. Calgari, *Chim. Ind.*, **52**(8), 759 (1970).
14. P. Rochas et M. Courmont, *Bull. I.T.F.*, n° **86**, (1959).
15. J. R. Puig, J. Laizier, M. Lorin, et R. Laroche, Rapport CEA R-3302, 1967.

16. C. Sella, A. Chapiro, et A. Matsumoto, *J. Polym. Sci.*, **57**, 529 (1962).
17. A. Miyake, *J. Polym. Sci.*, **38**, 479 (1959).
18. M. F. Blin, R. Candau, G. Gaussens, et F. Lemaire, Symposium on Large Radiations Sources for Industrial Processes, SM 123/22, 319 I.A.E.A., Vienna, 1969.
19. A. Chapiro et T. Sommerlatte, *Eur. Polym. J.*, **5**, 707 (1969).

Received September 9, 1973