

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire Appliquée du CNRS,
2–8 rue Henry Dunant, F 94320 Thiais (France)

Influence de la nature et de la longueur de l'agent de réticulation sur les propriétés d'échange d'ions de macromolécules acryliques I

Synthèse des macromolécules*

François Henry, Henri Jullien et Jean Petit

(Date de réception: 25 Mars 1976)

RESUME:

Pour étudier l'influence de la longueur d'un agent de réticulation sur les propriétés d'échange d'ions de résines acryliques, on a été conduit à effectuer la synthèse de terpolymères d'acide acrylique, d'acrylate de méthyle et d'un diacrylate. Ces terpolymères ont une capacité d'échange et un degré de réticulation sensiblement constants; seule la longueur de l'agent de réticulation varie. Les réticulants utilisés, dont on a amélioré le mode de préparation, sont des diacrylates d' ω -diols aliphatiques linéaires de C_2 à C_6 , du cyclohexanediol-1,4, de l'hydroquinone et du diéthylène-glycol. Une méthode spécifique de terpolymérisation, basée sur le comportement cinétique des monomères, a été mise au point.

ZUSAMMENFASSUNG:

Um den Einfluß der Länge einer Vernetzerkomponente auf die Ionenaustauscheigenschaften von Acrylharzen zu studieren, wurden Acrylsäure-Methylacrylat-Diacrylat-Terpolymerisate synthetisiert. Bei diesen Terpolymerisaten sind Austauschkapazität und Vernetzungsgrad annähernd konstant, nur die Länge der Vernetzerkomponente ist verschieden. Die verwendeten Vernetzerkomponenten, deren Synthese verbessert wurde, sind Diacrylate linearer aliphatischer C_2 – C_6 - ω -Dirole, von 1,4-Cyclohexandiol, von Hydrochinon und von Diäthylenglykol. Eine spezifische Polymerisationsmethode, die sich auf das kinetische Verhalten der Monomeren gründet, wurde entwickelt.

* Cet article, avec le suivant, constituent l'essentiel de la thèse de Doctorat de Spécialité de François Henry, soutenue le 30 janvier 1975 (Université de Paris VI).

1. Introduction

La plupart des résines échangeuses d'ions de synthèse sont constituées de copolymères. L'un des monomères porte la fonction ionisable, et l'autre sert d'agent de réticulation. Pour les résines du type acrylique, l'agent tétrafonctionnel de réticulation le plus couramment utilisé est le divinyl-benzène.

Parmi les paramètres définissant une résine donnée, le degré de réticulation tient une place privilégiée. En effet, une augmentation de la densité du réseau macromoléculaire se traduit habituellement par une diminution autant du gonflement du copolymère que de l'intensité de l'échange d'ions. De manière simple, la difficulté pour les ions d'accéder aux sites échangeurs traduit bien cette évolution. L'influence du degré de réticulation sur les propriétés d'échange a donc été largement étudié par plusieurs auteurs¹⁻⁷. En revanche, celle du changement de la nature ou de la longueur de l'agent de réticulation n'a jamais été envisagée jusqu'ici, excepté par Fisher et Kunin, dans une étude de la réticulation de résines acryliques, pour lesquelles la nature des agents de réticulation comparés avec le divinyl-benzène n'est pas précisée⁸.

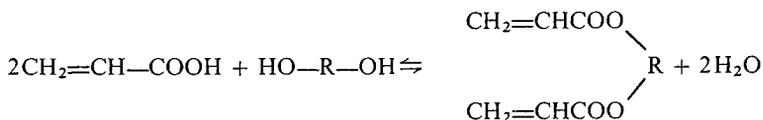
Par ailleurs, il est maintenant reconnu que les propriétés électrochimiques des pellicules de revêtements organiques protecteurs dans la lutte anti-corrosion sont largement influencées par leur caractère de membrane échangeuse d'ions⁹. Or la réticulation des macromolécules acryliques, qui constituent une classe importante de liants pour peintures destinées au revêtement des métaux, se fait dans ce cas au moyen de chaînes diverses, contenant en outre des hétéroatomes (oxygène, azote, ...), et dont la structure influence certainement les propriétés d'échange d'ions du copolymère. Nous avons donc cherché à mettre en évidence l'importance de ce facteur sur les propriétés d'échange de résines du type acrylique, reproduisant sensiblement la structure de la macromolécule d'un liant acrylique thermodurcissable après sa réticulation.

Après la synthèse de diacrylates de différents diols, nous avons donc préparé des résines à base d'acide acrylique et d'acrylate de méthyle, réticulées par ces diacrylates. Afin de n'attribuer qu'à la longueur et à la nature de ces agents de réticulation les variations de l'intensité de l'échange, nous avons maintenu sensiblement constant le degré de réticulation et la capacité d'échange: les valeurs choisies ont été respectivement de 2% (en moles) pour le degré de réticulation, et de 6 méquiv/g pour la capacité d'échange.

2. Résultats obtenus

2.1 Synthèse des diacrylates

Pour obtenir les diacrylates d' ω -diols, nous avons choisi d'opérer par estérification directe:



et élimination de l'eau produite par distillation du mélange ternaire eau-alcool-benzène.

Malgré l'amélioration apportée par Burtle et coll.¹⁰ au brevet remontant à 1933¹¹, l'ennui majeur restait toujours l'élimination de l'excès d'acide acrylique dans le mélange réactionnel. Le rendement se trouvait alors assez faible (40%). Nous avons en partie surmonté cette difficulté, en purifiant le produit brut en deux étapes, chromatographie sur alumine, puis soit distillation sous

Tab. 1. Analyse des diacrylates d' ω -diols préparés.

Diacrylates de:		C (%)	H (%)	O (%)	Indice de saponification
Ethylène-glycol	calc.:	56,47	5,92	37,61	659
C ₈ H ₁₀ O ₄ (170,2)	trouv.:	55,90	5,90	37,80	640
Propanediol-1,3	calc.:	58,68	6,57	34,61	609
C ₉ H ₁₂ O ₄ (184,2)	trouv.:	58,81	6,47	34,72	599
Butanediol-1,4	calc.:	60,61	7,07	32,32	565
C ₁₀ H ₁₄ O ₄ (198,2)	trouv.:	60,66	7,21	32,15	578
Pentanediol-1,5	calc.:	62,26	7,54	30,18	528
C ₁₁ H ₁₆ O ₄ (212,2)	trouv.:	62,43	7,70	29,91	538
Hexanediol-1,6	calc.:	63,71	7,96	28,32	495
C ₁₂ H ₁₈ O ₄ (226,3)	trouv.:	64,02	8,08	28,36	498
Diéthylèneglycol	calc.:	56,07	6,59	37,34	523
C ₁₀ H ₁₄ O ₅ (212,2)	trouv.:	56,13	6,71	37,14	520
Cyclohexanediol-1,4	calc.:	64,28	7,14	28,57	500
C ₁₂ H ₁₆ O ₄ (224,3)	trouv.:	64,47	7,37	28,47	494
P-Xylylèneglycol	calc.:	68,29	5,69	26,02	455
C ₁₄ H ₁₄ O ₄ (246,3)	trouv.:	68,69	5,84	25,75	438

Tab. 2. Constantes physiques des diacrylates préparés.

Diacrylates de:	Etat physique	n_D^{20}	Eb (°C/mmHg)	F (°C)
Ethylène-glycol	Liquide	1,454*	75/1*	—
Propanediol-1,3	Liquide	1,454	102/2	—
Butanediol-1,4	Liquide	1,455	93/1	—
Pentanediol-1,5	Liquide	1,456	110/1	—
Hexanediol-1,6	Liquide	1,458	130/1	—
Diéthylèneglycol	Liquide	1,460	118/0,8	—
Cyclohexanediol-1,4	Solide	—	—	94,4
Hydroquinone	Solide	—	—	86**
p-Xylylèneglycol	Solide	—	—	74***

* $n_D^{20} = 1,4545-1,4547$ et $Eb = 62-65^\circ C/0,9$ selon Burtle et coll.¹⁰.

** F = 85–86°C selon Erikson¹².

*** F = 74–75°C selon Erikson¹².

pression réduite en présence d'inhibiteur de polymérisation (N-phényl β -naphtylamine) pour les diacrylates liquides, soit recristallisations (dans l'heptane, puis l'alcool) pour les produits solides. Le rendement de la synthèse est alors élevé à 80–85%, et la préparation des diacrylates de diols, dont certains étaient inconnus jusqu'à présent, s'est avérée aisée.

Les tableaux 1 et 2 donnent les caractéristiques principales des diacrylates préparés, avec une bonne concordance entre les valeurs trouvées et les valeurs théoriques des teneurs élémentaires et de l'indice de saponification.

Par ailleurs, le diacrylate d'hydroquinone a été préparé selon la méthode de Hayes et Thomson¹³, améliorée par Erikson¹⁴, par action du chlorure d'acroyle sur l'hydroquinone, en présence de triéthylamine, en solution benzénique à 25°C. La purification est faite par lavage au benzène, puis à l'eau, et recristallisations dans l'heptane, puis l'éthanol.

2.2 Synthèse des résines acryliques

L'étude de l'influence de la nature et de la longueur de la molécule de l'agent de réticulation nous impose d'effectuer la synthèse de résines dont, pour les raisons citées précédemment, le degré de réticulation et la densité en groupes fonctionnels échangeurs sont maintenus sensiblement constants. Seuls la nature et la longueur du réticulant varient d'une résine à l'autre.

Pour résoudre ce problème à double contrainte, nous avons choisi d'utiliser un troisième constituant, en plus de l'agent de réticulation et du monomère échangeur, l'acrylate de méthyle. Sa présence au sein de la résine permet de ne s'écarter que de très peu des contraintes imposées.

Nous avons donc cherché à effectuer la synthèse de terpolymères acide acrylique-acrylate de méthyle-diacrylate d' ω -diol. Ne disposant alors d'aucune indication sur la terpolymérisation de ces monomères acryliques, nous avons cherché, en première approximation, à préciser le mode opératoire à l'aide des données connues, autant théoriques qu'expérimentales.

L'analyse du tableau 3 des constantes de réactivité de différents monomères¹⁴ confirme deux faits:

a) L'acide acrylique et le diméthacrylate d'éthylène glycol ont des constantes de réactivité voisines et proches de 1. Il s'ensuit que les constantes de vitesse sont sensiblement égales et que l'insertion des motifs monomères dans le copolymère est statistique. En d'autres termes l'acide acrylique copolymérise bien avec ce réticulant.

b) Dans les deux autres cas r_1 et r_2 sont très différents, et l'homopolymérisation, soit de l'acide acrylique, soit du diméthacrylate, est plus rapide que leur copolymérisation avec l'acrylate de méthyle.

Tab. 3. Calcul théorique des rapports de réactivité pour l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle et le diméthacrylate d'éthylèneglycol.

	2. Acrylate de méthyle $Q=0,42; e=0,60$	3. Diméthacrylate d'éthylèneglycol $Q=0,88; e=0,24$
1. Acide acrylique $Q=1,15; e=0,77$	$r_{12}=2,518$ $r_{21}=0,385$	$r_{13}=0,867$ $r_{31}=0,864$
3. Diméthacrylate d'éthylèneglycol $Q=0,88; e=0,24$	$r_{32}=2,28$ $r_{23}=0,384$	

En conséquence, en cas de terpolymérisation de ces trois constituants, l'acrylate de méthyle sera beaucoup plus lent à réagir que les deux autres monomères, et beaucoup plus difficile à insérer dans le terpolymère. D'autre part, en ce qui concerne la copolymérisation de l'acide acrylique avec l'acrylate

Tab. 4. Analyse des terpolymères préparés.

Réticulant Diacrylate de:	Degré de réticulation (%)	Taux de conversion (%)	Humidité (%)	Analyse élémentaire C (%) H (%) O (%)	Capacité d'échange méquiv/g		
Ethylèneglycol	2,10	90	1,77	Calc.: 53,20 Trouv.: 53,74	6,62 6,41	40,21 38,85	6,15
Propanediol-1,3	2,46	83	2,22	Calc.: 53,57 Trouv.: 53,91	6,29 6,41	40,13 39,67	6,35
Butanediol-1,4	2,41	95	3,38	Calc.: 52,87 Trouv.: 53,92	6,39 6,43	40,52 39,65	6,35
Pentanediol-1,5	2,27	88	3,39	Calc.: 53,80 Trouv.: 54,45	6,24 6,54	40,03 39,01	6,61
Hexanediol-1,6	1,75	82	2,28	Calc.: 54,50 Trouv.: 54,47	6,39 6,57	39,41 38,95	6,69
Diéthylèneglycol	1,53	93	3,19	Calc.: 54,38 Trouv.: 53,63	6,42 6,44	39,20 39,91	6,17
Cyclohexanediol-1,4	2,45	73	8,18	Calc.: 54,81 Trouv.: 54,83	6,45 6,03	39,21 38,71	7,24
Hydroquinone	2,45	81	3,72	Calc.: 54,69 Trouv.: 55,01	5,90 6,01	39,31 38,97	7,21

de méthyle, Ryabov et coll.¹⁵ ont mis en évidence la forte tendance de l'acide acrylique à s'homopolymériser.

En conséquence, à la lumière de ces considérations, si l'on veut obtenir une résine homogène, et pour éviter la copolymérisation préférentielle du diacrylate avec l'acide acrylique, il faut introduire plus lentement dans le mélange réactionnel les monomères les plus réactifs, à savoir le diacrylate et l'acide acrylique. La présente étude expérimentale de la terpolymérisation de l'acide acrylique avec l'acrylate de méthyle et les différents diacrylates que nous avons préparés confirme indubitablement ces indications.

2.3 Analyse des terpolymères obtenus

Sur les terpolymères ainsi préparés, les analyses suivantes ont été effectuées:

- a) Analyse élémentaire: dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.
- b) Dosage de l'humidité, par gravimétrie.
- c) Mesure de la capacité d'échange, par la méthode statique, en présence d'un mélange de soude et de chlorure de sodium; le dosage acidimétrique de la solution surnageante permet de mesurer le nombre de fonctions ionisables ayant réagi.

Le tableau 4 résume les résultats obtenus. Les écarts observés sont imputables au fait que l'acrylate de méthyle est plus long à entrer en terpolymérisation que les deux autres monomères. Il s'ensuit que le degré de réticulation et la capacité d'échange sont en général un peu plus élevés que les valeurs fixées au départ. L'analyse de la solubilité des produits non engagés dans le terpolymère montre alors qu'il s'agit essentiellement d'un mélange de polyacrylate de méthyle et d'un peu d'acide polyacrylique.

3. Conclusions

L'étude de l'incidence de la longueur de l'agent de réticulation sur les propriétés d'échange d'ions de résines du type acrylique nous a d'abord amené à effectuer la synthèse de diacrylates d' ω -diols divers. L'amélioration notable de la méthode de purification de ces produits nous a permis d'en préparer d'inconnus jusqu'à présent, et de donner leurs caractéristiques physiques.

Nous avons ensuite effectué la synthèse de terpolymères acide acrylique-acrylate de méthyle-diacrylate, en cherchant à maintenir constant le degré de

réticulation et la densité en groupes ionisables. En tenant compte des réactivités théoriques de chacun des constituants (et en utilisant en première approximation les valeurs connues pour le diméthacrylate d'éthylène-glycol au lieu de celles, inconnues, des diacrylates), nous avons pu atteindre ce but grâce à un mode opératoire consistant à introduire graduellement l'acide acrylique et le diacrylate, plus rapide à copolymériser, dans un milieu réactionnel contenant l'acrylate de méthyle, plus lent à entrer en copolymérisation.

4. Partie expérimentale

4.1 Préparation des diacrylates

Dans un ballon de deux litres, surmonté d'une courte colonne de distillation et d'une tête de colonne pour distillation azéotropique, nous introduisons successivement:

- 500 cm³ de benzène distillé (solvant)
- 1 mole de diol
- 4 moles d'acide acrylique
- 4 g d'acide p-toluènesulfonique (catalyseur)
- 6 g d'un mélange de N-phényl- β -naphtylamine et de pyrogallol (inhibiteurs de polymérisation).

Le chauffage à reflux du mélange ternaire eau-alcool-benzène permet d'éliminer progressivement l'eau produite par l'estérification. Suivant le diol utilisé, un rendement à ce stade de 98% peut être atteint en un temps variant entre 4 h et 24 h.

Le mélange réactionnel, en milieu benzénique, est ensuite filtré par chromatographie sur colonne d'alumine non désactivée (Péchiney CBL5), le benzène restant l'éluant. Dans l'éluat, on ne recueille que le diester, l'excès d'acide acrylique, le monoester et les impuretés catalytiques restant sur la colonne. La distillation sous pression réduite (en présence de N-phényl- β -naphtylamine) des diacrylates liquides, et la recristallisation dans l'heptane, puis l'éthanol, des diacrylates solides, aboutissent aux diesters purs, avec un rendement global en poids de 80 à 85%.

4.2 Préparation des terpolymères

Ayant choisi la capacité d'échange (6 méquiv/g) et le degré de réticulation (2% en moles) des terpolymères, nous avons exprimé, pour une masse a en grammes d'agent réticulant, les volumes correspondant d'acide acrylique et d'acrylate de méthyle devant entrer en réaction pour donner au terpolymère la composition voulue:

$$V_{\text{acide acrylique}} = 1600 \frac{a}{M} + 0,38 a \text{ (en cm}^3\text{)}$$

$$V_{\text{acrylate de méthyle}} = 2317 \frac{a}{M} - 0,50 a \text{ (en cm}^3\text{)}$$

(M = masse moléculaire l'agent de réticulation)

La réaction de terpolymérisation est effectuée dans un réacteur à double enveloppe de verre, maintenu à une température constante de 60°C et mis à l'abri de l'oxygène et de l'humidité par circulation d'un courant d'azote sec, sous agitation constante. Le solvant et les monomères sont préalablement distillés afin d'opérer dans les meilleures conditions de pureté. Dans ce réacteur est introduite, à température ambiante, une solution d'acrylate de méthyle dans le benzène en présence d'azo-bis-isobutyronitrile (environ 0,5% en poids du monomère).

Dans deux ampoules à brome différentes le volume correspondant d'acide acrylique, en solution dans le benzène et le volume correspondant de diacrylate, également dans le benzène sont stockés. Quand la température atteint 40°C, la solution de diacrylate est introduite goutte à goutte en une heure environ, et quand la température atteint 60°C, soit environ un quart d'heure après, on introduit l'acide acrylique, pendant au moins 6h. Le mélange réactionnel est ainsi agité pendant 24 h à 60°C. Au cours de sa formation, le terpolymère précipite. Il est donc ensuite filtré, et subit une extraction au benzène, puis un lavage à l'eau et une extraction à l'alcool, de façon à éliminer l'excès éventuel d'acrylate de méthyle et d'acide acrylique, sous forme de monomères ou d'homopolymères. Enfin le terpolymère est séché à l'étuve à 80°C.

En outre, les solvants de réaction et de lavage sont évaporés, ce qui permet de peser le résidu des produits n'entrant pas dans le terpolymère, et d'identifier ces derniers.

.3 Mesure de la capacité d'échange

Un échantillon de 1 g de résine, exactement pesé, est mis en suspension dans une solution aqueuse composée de 85 cm³ de soude 1 M titrée et de 5 cm³ de chlorure de sodium 1 M. Après 24 h d'agitation, la résine est séparée par filtration, et la solution dosée par acidimétrie.

¹ H. P. Gregor, J. I. Bregman, J. Am. Chem. Soc. **70** (1948) 2370

² H. P. Gregor, J. Am. Chem. Soc. **73** (1951) 642

³ H. P. Gregor, J. I. Bregman, F. Guttoff, R. D. Boardley, D. F. Baldwin, C. G. Overberger, J. Colloid Sci. **6** (1951) 245

⁴ H. P. Gregor, M. J. Hamilton, J. Becher, F. Bernstein, J. Phys. Chem. **59** (1955) 874

- ⁵ H. P. Gregor, M. J. Hamilton, R. J. Oza, F. Bernstein, *J. Phys. Chem.* **60** (1956) 263
- ⁶ H. P. Gregor, M. Frederick, *J. Polym. Sci.* **23** (1957) 451
- ⁷ R. Kunin, S. Fisher, *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 2275
- ⁸ S. Fisher, R. Kunin, *J. Phys. Chem.* **60** (1956) 1030
- ⁹ H. Jullien, *Prog. Org. Coat.* **2** (1973) 99
- ¹⁰ J. G. Burtle, J. C. Saam, L. C. Mokrash, *J. Org. Chem.* **17** (1952) 1302
- ¹¹ BP 423 790 (1938), Imperial Chemical Industries, R. Hill
- ¹² J. G. Erikson, *J. Polym. Sci.* **A4** (1966) 519
- ¹³ N. F. Hayes, R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1585
- ¹⁴ J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Interscience Publishers, New York 1966
- ¹⁵ A. V. Ryabov, Y. D. Semchikov, N. N. Slavnitskaya, *Polym. Sci. USSR, Engl. Transl.* **13** (1971) 1592