

50376  
1999  
299

N° d'ordre

**THESE**

Présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I**

Pour obtenir le grade

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

**Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE**

Par

**Sami ABDELMOULA**

**GREFFAGE CHIMIQUE DU POLYAMIDE 6-6 PAR DES  
MONOMERES ACRYLIQUES – CARACTERISATION  
MORPHOLOGIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE**

*Soutenue le 27 janvier 1999*

*Devant le jury d'examen composé de*



M.	R. DELOBEL	PRESIDENT
M.	M. RAMMAH	RAPPORTEUR
M.	B. CHABERT	RAPPORTEUR
M.	C. CAZE	
M.	H. EL ACHARI	

Travail réalisé en collaboration entre le laboratoire d'Ingénierie des Fibres Textiles, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir et le Laboratoire de Génie et Matériaux Textiles, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles de Roubaix

# REMERCIEMENTS

La démarche de remercier par écrit est toujours délicate, tant il est difficile d'exprimer en quelques phrases, ce que l'on ressent sans commettre une injustice.

Le travail présenté a été effectué au Laboratoire d'Ingénierie de Fibres Textiles (LIFT) de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir (ENIM) en parfaite collaboration avec le Laboratoire de Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX) de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT) sous la direction du Professeur Claude CAZE.

Qu'il me soit donc permis de le remercier pour m'avoir accordé sa confiance, j'ai pu tout au long de mes séjours scientifiques au GEMTEX apprécier sa rigueur scientifique et ses qualités humaines. Ses conseils et ses remarques pertinentes m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur René DELOBEL, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail en dépit de ses multiples responsabilités et pour avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur Mohamed El Baker RAMMAH, Professeur à la Faculté des Sciences de MONASTIR et Directeur de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail et d'être le rapporteur de cette thèse.

Que Monsieur Bernard CHABERT, Professeur à l'université Claude BERNARD de Lyon I, et Directeur du Laboratoire d'Etudes des Matériaux Plastiques et Biomatériaux (LEMTB), Soit remercié d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur Hamida EL ACHARI, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textile (ENSAIT), pour l'honneur qu'il me fait en participant à mon jury de thèse.

Enfin, Merci.....

Que tous ceux qui veulent bien se reconnaître ici s'y reconnaissent.

# **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>
------------------------------

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	09
------------------------------	----

<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>
---

<b>Introduction</b>	10
<b>I.1 POLYMERISATION RADICALE EN CHAINE</b>	11
<b>I.1.1 SCHEMA GENERAL DE LA REACTION DE POLYMERISATION RADICALE</b>	11
<b>I.1.2 EXPRESSION DE LA VITESSE</b>	13
<b>I.1.3 INFLUENCE DES REACTIONS DE TRANSFERT DE CHAINE</b>	15
<b>I.1.4 PHENOMENE D'AUTO-ACCELERATION</b>	16
<b>I.2 LA COPOLYMERISATION</b>	18
<b>I.2.1 TYPES DE COPOLYMERES</b>	18
<i>I.2.1.1 Copolymère statistique</i>	18
<i>I.2.1.2 Copolymères alternés</i>	18
<i>I.2.1.3 Copolymères séquencés</i>	18
<b>I.2.1.3.1 Copolymères séquencés linéaires</b>	18
<b>I.2.1.3.2 Copolymères séquencés greffés</b>	19
<b>I.2.1.4 Copolymères séquencés et copolymères greffés [8-10]</b>	19
<b>I.2.1.4.1 Réaction de condensation entre plusieurs types de macromolécules</b>	20
I.2.1.4.1.1 Réactions faisant intervenir des polycondensats	21
I.2.1.4.1.2 Greffage par couplage anionique	21
I.2.1.4.1.3 Combinaison de séquences formées par dégradation	22
<b>I.2.1.4.2 Fixation d'un nouveau monomère sur un polymère déjà formé</b>	22
I.2.1.4.2.1 Centres actifs créés par des réactions de transferts au polymère	23
I.2.1.4.2.2 Amorçage direct à partir d'une chaîne macromoléculaire	24
<b>I.3 LES METHODES DE GREFFAGE DES FIBRES DE POLYAMIDES ET DE POLYESTERS</b>	29
<b>I.3.1 AMORÇAGE CHIMIQUE</b>	30
<b>I.3.1.1 Les ions Cérium</b>	30
<b>I.3.1.2 Les systèmes peroxydes</b>	33
<b>I.3.1.2.1 Les hydroperoxydes</b>	33
<b>I.3.1.2.2 Le peroxyde de benzoyle ( POB ou Bz2O2)</b>	34
<b>I.3.1.3 Les ions Manganèse Mn(IV) et Mn(III)</b>	36
<b>I.3.1.4 l'ion Chrome Hexavalent</b>	38
<b>I.3.1.5 L' Azobisisobutyronitrile</b>	40
<b>I.3.1.6 les ions Vanadium V(V)</b>	40
<b>I.3.1.7 Les ions Persulfate et les ions Perphosphate</b>	41

I.3.1.7.1 Les ions Persulfate	41
I.3.1.7.2 Les ions perphosphate	43
I.3.1.8 <i>Amorçage par des méthodes diverses</i>	43
I.3.2 AMORÇAGE PAR IRRADIATION	44
I.3.2.1 <i>Amorçage par des rayonnements <math>\gamma</math> :</i>	46
I.3.2.2 <i>Amorçage par des rayonnements ultraviolets (UV)</i>	50
I.3.2.3 <i>Méthodes diverses</i>	54
I.3.3 AMORÇAGE PAR LE PLASMA	56
I.4 CARACTERISATIONS PHSICO-CHIMIQUES ET MORPHOLOGIQUES DES SURFACES	59
I.4.1 MORPHOLOGIE	59
I.4.2 CARACTERISATION THERMODYNAMIQUE	60
I.4.2.1 <i>Tension et énergie superficielles de liquide et de solide [305]</i>	61
I.4.2.2 <i>Travail d'adhésion et travail de cohésion</i>	61
I.4.2.2.1 Coefficient d'étalement[305]	63
I.4.2.3 <i>Angle mouillant et angle démouillant</i>	64
I.4.3 CAUSES DE L'HYSTERESIS DE MOUILLAGE	66
I.4.4 MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT	70
I.5 CONCLUSION	74

<b>CHAPITRE II : PRODUITS ET METHODES EXPERIMENTALES</b>
--

<b>Introduction</b>	75
<b>II.1 PRODUITS</b>	77
II.1.1 FIBRES DE POLYAMIDE 6-6	77
II.1.2 MONOMERES	77
II.1.2.1 <i>Acide méthacrylique</i>	78
II.1.2.2 <i>Acrylamide</i>	78
II.1.2.3 <i>Méthacrylate de méthyle</i>	79
II.1.3 AMORCEURS	79
II.1.3.1 <i>Persulfate de sodium</i>	79
II.1.3.2 <i>Peroxyde de benzoyle</i>	80
II.1.3.3 <i>Peroxyde de ditertiobutyle</i>	80
II.1.3.4 <i>Eau oxygénée</i>	81
<b>II.2 METHODES EXPERIMENTALES</b>	81
II.2.1 METHODES CHIMIQUES	81
II.2.1.1 <i>Préparation des fibres de polyamide</i>	81
II.2.1.2 <i>Greffage du MAA sur le PA 6-6</i>	82
II.2.1.2.1 <i>Mode opératoire</i>	82
II.2.1.2.2 <i>Lavage du PA 6-6 greffé</i>	82

II.2.1.2.3 Récupération du PMAA	82
<b>II.2.1.3 Greffage du AAm sur le PA 6-6</b>	83
II.2.1.3.1 Mode opératoire	83
II.2.1.3.2 Lavage du PA 6-6 greffé	83
II.2.1.3.3 Récupération du PAAm	83
<b>II.2.1.4 Greffage du MMA sur le PA 6-6</b>	83
II.2.1.4.1 Mode opératoire	83
II.2.1.4.2 Lavage du PA 6-6 greffé	84
II.2.1.4.3 Récupération du PMMA	84
<b>II.2.1.5 Exploitation des résultats</b>	84
<b>II.2.1.6 Propriétés tinctoriales et solidités du polyamide greffé</b>	85
II.2.1.6.1 Teinture	85
II.2.1.6.1.1 Teinture par un colorant dispersé	86
II.2.1.6.1.2 Teinture par un colorant réactif à froid	88
II.2.1.6.1.3 Teinture par un colorant basique	89
II.2.1.6.1.4 Teinture par un colorant métallifère ½	90
II.2.1.6.2 Colorimétrie	91
II.2.1.6.3 Solidités	92
II.2.1.6.3.1 Solidités au lavage NF G 07-200	92
II.2.1.6.3.2 Solidité à la lumière artificielle NF G 07-067	94
<b>II.2.2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	95
<b>II.2.2.1 Etude de la topographie</b>	95
II.2.2.1.1 Principe du microscope à force atomique ( AFM)	95
II.2.2.1.2 Le système de positionnement	99
II.2.2.1.3 Le microlevier à pointe intégrée	100
II.2.2.1.4 Mode contact et courbe de force	103
II.2.2.1.5 Influence de la géométrie de la pointe sur la topographie de surface	104
II.2.2.1.6 Mode opératoire	105
<b>II.2.3 MESURES DES ANGLES DE CONTACT PAR LA TECHNIQUE DE LA GOUTTE POSEE</b>	106
<b>II.2.3.1 Principe</b>	106
<b>II.2.3.2 Appareillage</b>	108
<b>II.2.3.3 Mode opératoire</b>	108

<b>CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET MORPHOLOGIQUE</b>
---

<b>Introduction</b>	109
<b>III.1 MOUILLAGE</b>	111
<b>III.1.1 HUILE MINERALE</b>	111
<b>III.1.2 GLYCEROL</b>	112
<b>III.1.2.1 Fibre de polyamide 6-6 nue : PA(0)</b>	113
<b>III.1.2.2 Fibres greffées avec l'acide méthacrylique (fibres MAA)</b>	114
<b>III.1.2.2.1 Etude de la distribution angulaire</b>	114
<b>III.1.2.2.2 Etude de la variation de l'angle moyen en fonction du taux de Greffage</b>	118

<b>III.1.2.3 Fibres greffées avec l'acrylamide (fibres AAm)</b>	120
<b>III.1.2.3.1 Etude de la distribution angulaire</b>	120
<b>III.1.2.3.2 Etude de la variation de l'angle moyen en fonction du taux de Greffage</b>	122
<b>III.1.2.4 Fibres greffées avec le méthacrylate de méthyle (fibres MMA)</b>	124
<b>III.1.2.4.1 Etude de la distribution angulaire</b>	124
<b>III.1.2.4.2 Etude de la variation de l'angle moyen en fonction du taux de Greffage</b>	128
<b>III.2 TOPOGRAPHIE</b>	130
<b>III.2.1 FIBRE DE POLYAMIDE 6-6 NUE : PA(0)</b>	130
<b>III.2.2 FIBRES GREFFEES AVEC L'ACIDE METHACRYLIQUE (FIBRES MAA)</b>	132
<b>III.2.3 FIBRES GREFFEES AVEC L'ACRYLAMIDE</b>	137
<b>III.2.4 FIBRES GREFFEES AVEC LA METHACRYLATE DE METHYLE (FIBRES MMA)</b>	142
<b>III.3 CONCLUSION</b>	148

<b>CHAPITRE IV : SYNTHÈSE DES FIBRES GREFFEES</b>
---

<b>Introduction</b>	149
<b>IV.1 GREFFAGE DE L'ACIDE METHACRYLIQUE</b>	151
<b>IV.1.1 ETUDE PRELIMINAIRE</b>	151
<b>IV.1.2 CHOIX DU COUPLE AMORCEUR / SOLVANT ET DE LA TEMPERATURE</b>	151
<i>IV.1.2.1 Choix du couple amorceur / solvant</i>	151
<i>IV.1.2.2 Détermination de la concentration de l'amorceur</i>	152
<i>IV.1.2.3 Choix de la température</i>	153
<b>IV.1.3 ETUDE DE LA COMPETITION ENTRE LE GREFFAGE ET L'HOMOPOLYMERISATION</b>	154
<i>IV.1.3.1 Variation de la durée de la réaction</i>	154
<i>IV.1.3.2 Variation de la température</i>	157
<i>IV.1.3.3 Variation de la concentration du peroxyde de benzoyle</i>	159
<i>IV.1.3.4 Variation de la concentration du monomère</i>	161
<b>IV.2 GREFFAGE DE L'ACRYLAMIDE : AAM</b>	164
<b>IV.2.1 ETUDE PRELIMINAIRE</b>	164
<b>IV.2.2 CHOIX DU COUPLE AMORCEUR / SOLVANT ET DE LA TEMPERATURE</b>	164
<i>IV.2.2.1 Choix du couple amorceur / solvant</i>	165
<i>IV.2.2.2 Choix de la concentration de l'amorceur</i>	165
<i>IV.2.2.3 Choix de la température</i>	166
<b>IV.2.3 ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LA REACTION DE GREFFAGE</b>	167
<i>IV.2.3.1 Variation de la durée de la réaction</i>	167

<i>IV.2.3.2 Variation de la température</i>	169
<i>IV.2.3.3 Variation de la concentration du peroxyde de benzoyle</i>	170
<i>IV.2.3.4 Variation de la concentration de l'acrylamide</i>	171
<b>IV.3 GREFFAGE DU METHACRYLATE DE METHYLE</b>	173
<b>IV.3.1 ETUDE PRELIMINAIRE</b>	173
<b>IV.3.2 CHOIX DU MILIEU REACTIONNEL</b>	173
<i>IV.3.2.1 Choix du solvant</i>	173
<b>IV.3.3 ETUDE DE LA COMPETITION ENTRE LE GREFFAGE ET L'HOMOPOLYMERISATION</b>	174
<i>IV.3.3.1 Variation de la durée de la réaction</i>	174
<i>IV.3.3.2 Variation de la température</i>	175
<i>IV.3.3.3 Variation de la concentration en amorceur</i>	178
<i>IV.3.2.4 Variation de la concentration en monomère</i>	180
<b>IV.4 CONCLUSION</b>	182

## CHAPITRE V : PROPRIETES TINCTORIALES

<b>Introduction</b>	184
<b>V.1 PROPRIETES TINCTORIALES</b>	185
<b>V.1.1 TEINTURE PAR UN COLORANT DISPERSE</b>	185
<i>V.1.1.1 Etude colorimétrique</i>	185
<i>V.1.1.2 Solidités</i>	187
<b>V.1.2 TEINTURE PAR UN COLORANT REACTIF A FROID</b>	188
<i>V.1.2.1 Etude colorimétrique</i>	188
<i>V.1.2.2 Solidités</i>	191
<b>V.1.3 TEINTURE PAR LE COLORANT METALLIFERE 1 / 2</b>	192
<i>V.1.3.1 Etude colorimétrique</i>	192
<b>V.1.4 TEINTURE PAR UN COLORANT BASIQUE</b>	194
<i>V.1.4.1 Etude colorimétrique</i>	194
<i>V.1.4.2 Solidités</i>	197
<b>V.2 CONCLUSION</b>	198

## CONCLUSION GENERALE

<b>CONCLUSION GENERALE</b>	199
----------------------------	-----

## REFERENCES

## ANNEXES

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Les copolymères greffés sont constitués d'un polymère tronc naturel ou synthétique, et de greffons. Ces derniers forment des chaînes latérales plus au moins longues implantées sur des sites bien précis du polymère tronc. Les greffons sont obtenus par la polymérisation d'un monomère possédant une double liaison carbone-carbone. Le greffage s'effectue en deux étapes bien distinctes : l'activation, pratiquement instantanée, et le greffage proprement dit qui correspond à la fixation de la première molécule et à la croissance du ou des monomères en présence.

Les procédés d'activation se classent en deux groupes : ionique et radicalaire. Le procédé ionique, s'il présente de nombreux avantages (notamment un taux d'homopolymère faible) n'est cependant applicable que sur un nombre restreint de polymères et de monomères et dans la plupart des cas en milieu solvant non aqueux. Les procédés radicalaires en revanche sont beaucoup plus prometteurs. Les radicaux sont créés par voie chimique, par irradiation ou par plasma. La voie chimique est simple à mettre en œuvre mais s'adresse uniquement aux polymères qui possèdent des fonctions chimiques susceptibles d'être activées.

Dans tous ces procédés la difficulté consiste à déterminer les conditions optimales de traitement pour obtenir la qualité souhaitée, tout en produisant le minimum d'homopolymère (réaction du monomère sur lui-même) qui représente une perte de produit et nécessite un lavage supplémentaire.

Dans le cas où des fibres textiles sont utilisées comme polymère tronc, ces derniers subissent un amorçage suivi d'un traitement par un monomère ayant la capacité d'être greffé. Par greffage, il est possible de conférer à une matière textile quelque soit sa nature chimique, des propriétés originales et permanentes. Ces matériaux ouvrent la voie à une nouvelle génération de produits hybrides, aux potentialités presque illimitées (cellulose oléophile, à activité bactéricide, à propriétés complexantes, etc.). Pour pouvoir imaginer le degré d'innovation que représente le concept de greffage, il faut en comprendre le mécanisme de formation et surtout retenir que quelque soit le système d'amorçage, tous les textiles peuvent s'activer et développer, à partir d'un couple "site actif - monomère" diverses branches macromoléculaires in situ qui donneront au produit final toute son originalité.

De nombreux travaux ont été menés sur des matériaux textiles d'origines naturelles et synthétiques. Ces travaux s'articulent principalement autour de deux axes. Le premier consiste à étudier la réaction de greffage en utilisant différentes techniques et à regarder les différents paramètres qui influent sur cette réaction. Le deuxième axe, plus pratique, cherche à développer une nouvelle gamme de produits ayant des propriétés intéressantes.

Notre étude porte sur le greffage de fibres de polyamide 6 6 par voie chimique en utilisant des amorceurs radicalaires. Nous étudierons l'influence du greffage sur les propriétés physico-chimiques des fibres greffées, ensuite la compétition entre la réaction de greffage et d'homopolymérisation et enfin quelques propriétés du polyamide greffé.

Après avoir présenté la partie bibliographique, nous définirons en une deuxième partie, les produits étudiés. La fibre de polyamide nue désensimée, des fibres greffées avec l'acide méthacrylique, l'acrylamide et le méthacrylate de méthyle. Pour chaque type de monomère, nous avons pris des fibres à différents taux de greffage (le taux de greffage est le rapport de la masse du monomère transformé en greffon sur la masse initiale du polyamide). Nous présenterons également les techniques expérimentales utilisées pour cette étude.

Une étude de mouillage par la technique de la goutte posée sera entreprise sur les fibres greffées afin de regarder l'influence de la nature du greffon et du taux de greffage sur la mouillabilité et l'hétérogénéité de la surface de ces fibres. L'utilisation du microscope à force atomique nous permettra de voir le mode de dépôt des greffons à la surface du polyamide et l'influence du taux de greffage sur l'état de surface des filaments.

Nous nous intéresserons dans le quatrième chapitre à l'étude de la compétition entre la réaction de greffage et la réaction d'homopolymérisation en faisant varier différents paramètres réactionnels. Cette étude nous permettra d'accéder aux conditions optimisants le greffage.

Le dernier chapitre sera consacré à l'étude des propriétés tinctoriales du polyamide greffé. Nous effectuerons la teinture avec différents types de colorants (basique, dispersé, métallifère  $\frac{1}{2}$  et réactif) et nous utiliserons un spectrocolorimètre pour apprécier le rendement coloristique. Des essais de vieillissement à la lumière artificielle et de solidité au lavage permettront d'évaluer la résistance de la coloration à ces épreuves.

# **CHAPITRE I**

## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## Introduction

Nous sommes dans le cadre de greffage sur polymère à l'état solide selon une réaction de copolymérisation radicalaire. Nous allons en un premier temps énumérer les différentes techniques qui permettent d'obtenir un copolymère greffé. Nous effectuerons auparavant un rappel théorique sur les réactions de polymérisations en chaîne radicalaire ainsi que sur la cinétique de cette réaction.

Comme nous nous sommes intéressés au greffage sur un support solide, et en particulier fibreux, nous évoquerons les différents travaux qui ont été principalement effectués sur le greffage des fibres textiles notamment les fibres de polyamide et de polyester.

Différentes méthodes d'amorçages ont été rapportées dans la littérature. Nous les avons classés en trois catégories (chimique, irradiation et plasma ) en regardant les conditions opératoires et quelques propriétés des matériaux greffés.

Afin de pouvoir estimer les modifications surfaciques des fibres de polyamide apportées par le greffage, nous étudierons les modes de caractérisation des surfaces mises en présence.

## I.1 POLYMÉRISATION RADICALAIRE EN CHAÎNE

### I.1.1 SCHÉMA GÉNÉRAL DE LA RÉACTION DE POLYMÉRISATION RADICALAIRE

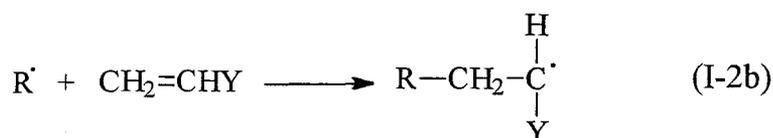
La polymérisation en chaîne radicalaire est constituée d'une séquence de trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. On considère que l'étape d'amorçage comporte deux étapes distinctes. La première conduit à la formation de radicaux libres par l'une des multiples réactions possibles. Il s'agit en général du clivage homolytique d'un amorceur ou d'une espèce catalytique I qui donne naissance à deux radicaux R $\cdot$



où  $k_d$  est la constante de vitesse de dissociation homolytique du catalyseur. La seconde étape consiste en l'addition de ce radical sur une première molécule de monomère pour former l'espèce  $M_1\cdot$  qui est l'espèce amorçante proprement dite :

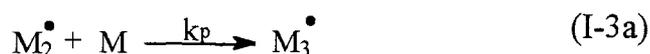
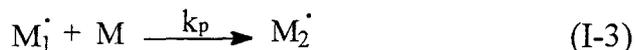


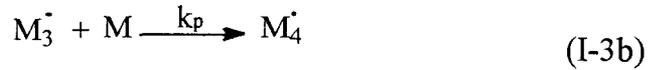
où M représente une molécule de monomère et  $k_i$  la constante de vitesse de cette étape d'amorçage (équation I-2a). Dans le cas de la polymérisation de  $CH_2=CHY$ , l'équation I-2a prend la forme.



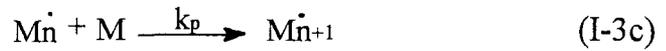
(Le radical R $\cdot$  est souvent appelé radical amorceur ou radical primaire)

La propagation constitue l'étape de croissance de  $M_1\cdot$ , par additions successives d'un grand nombre (des centaines, voire des milliers) de molécules de monomère. Chaque addition crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus. Les additions successives peuvent être représentées par :

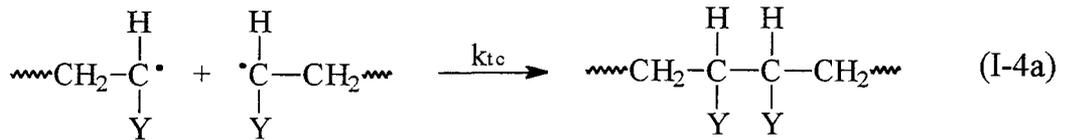




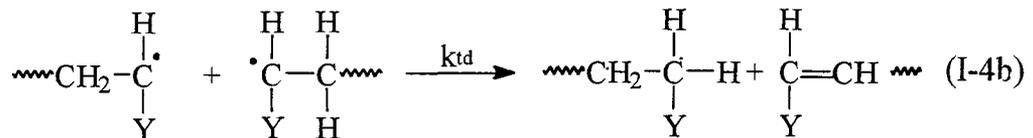
et plus généralement par :



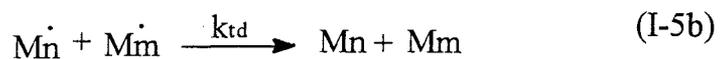
où  $k_p$  est la constante de vitesse de propagation. La propagation est responsable de la croissance de la chaîne qui atteint très rapidement la taille d'un haut polymère. Pour la plupart des monomères, la valeur de  $k_p$  se situe entre  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$  litres / mole.sec. A un moment donné, la chaîne de polymère en croissance cesse de grandir et se termine. La terminaison se produit par destruction mutuelle de centres radicalaires selon une réaction bimoléculaire entre radicaux. Deux radicaux réagissent entre eux par recombinaison (couplage),



ou plus rarement par dismutation, c'est à dire par transfert d'un radical hydrogène (situé en  $\beta$  du centre radicalaire) sur un autre radical. Ceci engendre la formation de deux molécules de polymères, l'une saturée, l'autre portant une insaturation terminale:



La terminaison peut également faire intervenir à la fois recombinaison et dismutation. Ces deux modes de terminaison peuvent être présentées en termes généraux selon :



où  $k_{tc}$  et  $k_{td}$  sont les constantes de vitesse de terminaison par recombinaison et par dismutation, respectivement. On peut également exprimer l'étape de terminaison par l'équation :



dans laquelle le mode de terminaison n'est pas spécifié et où l'on a :

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (I-7)$$

Le terme de polymère terminé (mort) signifie que la croissance du radical est achevée. La réaction de propagation pourrait se poursuivre indéfiniment, jusqu'à consommation complète du monomère, si cette forte tendance à la terminaison n'existe pas. Les constantes de vitesse de terminaison se situent entre  $10^6$  et  $10^8$  litres/mole.sec c'est à dire qu'elles dépassent de plusieurs ordres de grandeur les constantes de vitesse de propagation. Bien que les valeurs de  $k_t$  (que ce soit  $k_{tc}$  ou  $k_{td}$ ) soient beaucoup plus grandes que  $k_p$ , la propagation peut se produire parce que les espèces radicalaires ne sont présentes qu'en très faible concentration et que c'est le terme  $k_t^{-1/2}$  qui intervient dans l'expression de la vitesse de polymérisation.

### I.1.2 EXPRESSION DE LA VITESSE

Les équations I-1 à I-7 représentent le mécanisme détaillé de la polymérisation en chaîne amorcée par des radicaux libres. C'est l'étape de propagation (équation I-3) qui constitue la réaction en chaîne dans laquelle chacune des espèces radicalaires formées durant la première étape (équation I-1) convertit en polymère un grand nombre de molécules de monomère. Pour établir l'expression cinétique de la vitesse globale de polymérisation, il faut admettre que  $k_p$  et  $k_t$  sont indépendants de la taille du radical (cette hypothèse est implicite dans la notation des équations I-3 à I-6). Il existe en fait des preuves expérimentales qui indiquent que la réactivité d'un radical pourra dépendre de sa taille moléculaire, cet effet de taille disparaît au-delà du dimère ou du trimère [1].

Le monomère est consommé aussi bien dans la réaction d'amorçage que dans la réaction de propagation. La vitesse de propagation du monomère, (synonyme de vitesse de polymérisation) est donnée par :

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (I-8)$$

où  $R_i$  et  $R_p$  sont les vitesses d'amorçage et de propagation, respectivement. Cependant, le nombre de molécules de monomère participant à l'étape d'amorçage est

beaucoup plus petit que le nombre impliqué dans la propagation, puisque cette dernière conduit à la formation d'un haut polymère. Avec une très bonne approximation, on peut négliger le premier terme et la vitesse de polymérisation est simplement donnée par la vitesse de propagation :

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p \quad (I-9)$$

La vitesse de propagation (et par conséquent la vitesse de polymérisation) est la somme de toutes les étapes individuelles. Toutes les constantes de vitesse de propagation étant les mêmes, on peut écrire que la vitesse de polymérisation est égale à :

$$R_p = k_p [M^{\cdot}][M] \quad (I-10)$$

où  $[M]$  est la concentration en monomère et  $[M^{\cdot}]$  la concentration totale des radicaux portés par les chaînes de taille  $M_1$  et plus grandes.

L'équation I-10 exprimant la vitesse de polymérisation ne peut pas être utilisée telle quelle car elle contient la concentration en radicaux, celle-ci est très difficile à déterminer quantitativement car elle est très faible ( $\approx 10^{-8}$  M). Le terme  $[M^{\cdot}]$  est éliminé de l'équation I-10 en émettant l'hypothèse de l'état stationnaire selon laquelle la concentration en radicaux croît initialement mais atteint presque instantanément une valeur constante stationnaire. La vitesse à la quelle la concentration en radicaux évolue s'annule très rapidement et reste égale à zéro pendant toute la polymérisation. Ceci équivaut à dire que les vitesses d'amorçage  $R_i$  et de terminaison  $R_t$  sont égales.

$$R_i = 2 k_t [M^{\cdot}]^2 \quad (I-11)$$

Le côté droit de l'équation I-11 représente la vitesse de terminaison, et ne comporte aucune indication concernant le mode de terminaison ( recombinaison ou dismutation ), puisqu'ils obéissent tous deux à la même expression cinétique. L'utilisation du facteur 2 dans l'équation de la vitesse de terminaison suit la convention d'écriture assez généralement acceptée pour décrire les réactions de destruction des radicaux par paires. Ce facteur est aussi employé d'une manière générale pour décrire les réactions de formation de radicaux par paire, comme dans l'équation I-1. Le réarrangement de l'équation I-11 donne :

$$[M^{\cdot}] = \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (I-12)$$

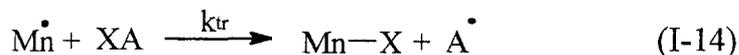
et après substitution dans l'équation I-10, on obtient :

$$R_p = K_p [M] \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (I-13)$$

pour l'expression de la vitesse de polymérisation. L'équation I-13 permet de tirer une conclusion importante : la vitesse de polymérisation varie comme la racine carrée de la vitesse d'amorçage. Le doublement de la vitesse d'amorçage ne fait pas doubler la vitesse de polymérisation, cette dernière n'augmente que d'un facteur  $2^{1/2}$ . Ce comportement est la conséquence de la réaction de terminaison bimoléculaire des radicaux.

### I.1.3 INFLUENCE DES RÉACTIONS DE TRANSFERT DE CHAÎNE

Dans de nombreuses polymérisations, on observe que la masse molaire est inférieure à celle qui peut être calculée à partir des déterminations expérimentales des proportions relatives de terminaison par dismutation ou par recombinaison. Cet effet provient de la terminaison prématurée des polymères en croissance par transfert d'hydrogène ou de tout autre atome ou groupe d'atomes provenant d'un composé présent dans le système : monomère, amorceur, solvant ou chaîne de polymère selon le cas. Ces réactions de déplacement de radical sont appelées réactions de transfert de chaîne et peuvent être représentées de la manière suivante :



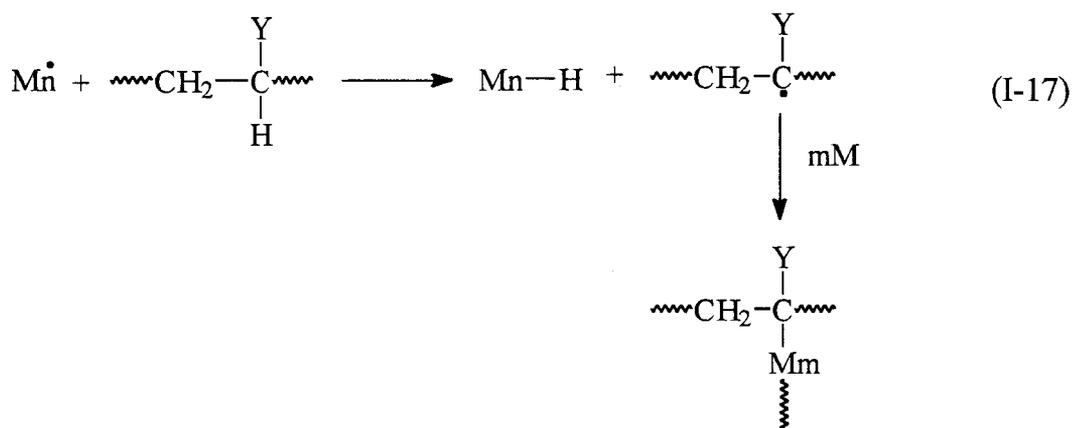
où XA peut être le monomère, l'amorceur, le solvant, ou toute autre substance et X l'atome ou l'espèce transférée. La vitesse de la réaction de transfert de chaîne est donnée par :

$$R_{tr} = k_{tr} [M\cdot][XA] \quad (I-15)$$

où  $k_{tr}$  est la constante de vitesse de transfert de chaîne. Le transfert de chaîne entraîne la formation d'un nouveau radical A' qui réamorçage la polymérisation :



Le transfert au polymère provoque la formation d'un site radicalaire sur la chaîne, et la polymérisation du monomère sur ce site entraîne la formation d'un polymère ramifié, comme le montre la réaction suivante :



Dans le cas où les taux de conversions sont faibles, la concentration en polymère est faible et le transfert au polymère est tout à fait négligeable.

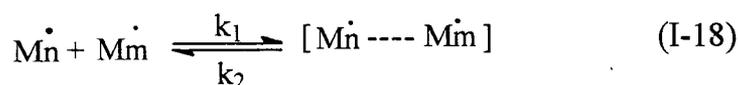
Cependant lorsque la réaction est conduite à des taux de conversion élevés, le transfert au polymère ne peut être négligé et il entraîne la formation de branchements.

### I.1.4 PHÉNOMÈNE D'AUTO-ACCÉLÉRATION

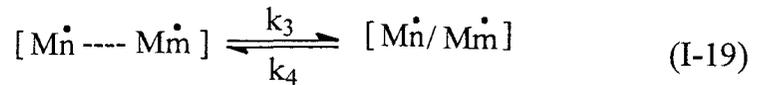
Ce phénomène est spécifique aux polymérisations radicalaires en chaîne où l'on observe un phénomène d'auto-accélération de la vitesse de polymérisation [2]. On s'attendrait normalement à ce que la vitesse diminue avec le temps (lorsque le taux de conversion augmente) puisque les concentrations en monomère et en amorceur décroissent avec le temps. Cependant, c'est le comportement inverse qui est le fréquemment observé (la vitesse de la réaction augmente avec la conversion). Ce phénomène est parfois dénommé effet Trommsdorff.

Ce comportement ne peut être expliqué que si l'on prend en compte le fait que la réaction de terminaison est contrôlée par la diffusion. Mahabadi et O'Driscoll [2-4], ont schématisé ce phénomène en un processus en 3 étapes :

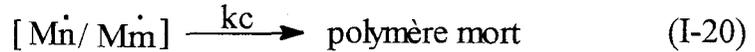
1. *Diffusion de translation* de deux radicaux en croissance (c'est à dire mouvement d'ensemble des radicaux ) qui se rapprochent l'un de l'autre :



2. *Réarrangement* de deux chaînes de telle sorte que les deux extrémités radicalaires soient suffisamment proches l'une de l'autre pour que la réaction puisse se produire; ce réarrangement est lié à la *diffusion des segments* les uns par rapport aux autres.



### 3. Réaction chimique des deux extrémités radicalaires :



Des travaux récents ont montré que les deux modes de diffusion (de translation et des segments) évoluent d'une manière différente avec la conversion [3-6]. Lorsque celle-ci augmente, le milieu réactionnel devient moins bon solvant à cause de la concentration croissante en polymère. La taille de la pelote portant le radical en croissance diminue, ce qui provoque un accroissement en son sein. La diffusion des segments porteurs des radicaux hors de la pelote est augmentée. Simultanément, la concentration croissante de polymère provoque la diminution de la diffusion de translation car le milieu réactionnel devient plus visqueux, et à concentration suffisamment élevée les radicaux polymères sont enchevêtrés les uns dans les autres, ce qui limite leurs mouvements. La diminution de la diffusion par translation est plus rapide que si la viscosité croissante était seule en cause. A un moment donné, la décroissance de la diffusion de translation devient plus importante que l'accroissement de la diffusion des segments, ce qui provoque une forte auto-accélération : l'effet de gel apparaît. Pendant toute la polymérisation, la viscosité du milieu augmente ainsi que les enchevêtrements des chaînes [7] et la terminaison devient de plus en plus lente. La terminaison implique en fait la réaction de deux radicaux polymères de grande taille, tandis que la propagation fait intervenir des petites molécules de monomère et un seul radical de grande taille. Une viscosité élevée affecte donc beaucoup plus la terminaison que la propagation, de sorte que la quantité  $k_p/(k_t)^{1/2}$  croît, provoquant ainsi l'accroissement de  $R_p$  avec la conversion, conformément à l'équation I-13.

## I.2 LA COPOLYMÉRISATION

L'introduction dans la même macromolécule de deux ou plusieurs motifs monomères permet d'obtenir une gamme de produits aux propriétés extrêmement variées. Jusque vers 1950, les travaux dans ce domaine ont porté essentiellement sur la copolymérisation statistique, alors qu'ensuite les recherches se sont développées aussi dans le domaine des copolymères séquencés et greffés. Ces derniers commencent à avoir des applications intéressantes et suscitent un intérêt de plus en plus marqué.

### I.2.1 TYPES DE COPOLYMÈRES

#### I.2.1.1 Copolymère statistique

Dans un copolymère statistique, la distribution des motifs monomères le long de la chaîne macromoléculaire suit une loi statistique. A partir de deux monomères  $M_1$  et  $M_2$ , on obtient dans ce cas un copolymère du type :



dans lequel la proportion relative de  $M_1$  ou  $M_2$  peut varier de 0 à 100%.

#### I.2.1.2 Copolymères alternés

C'est un cas particulier de copolymère, assez rarement réalisé dans la pratique, dans lequel les motifs  $M_1$  et  $M_2$  en quantité équimoléculaire alternent régulièrement :



#### I.2.1.3 Copolymères séquencés

Appelés aussi *copolymère en blocs*, sont formés par l'association de segments plus au moins nombreux de poly  $M_1$  et de poly  $M_2$ . On distingue habituellement deux types principaux de copolymères séquencés, suivant qu'ils seraient linéaires ou ramifiés :

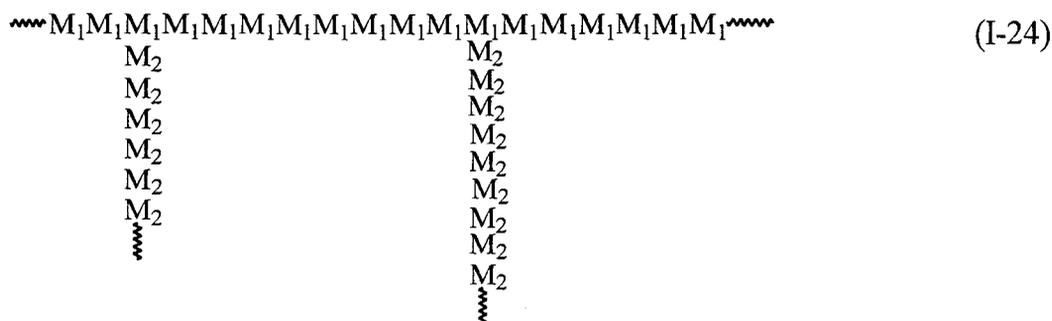
##### I.2.1.3.1 Copolymères séquencés linéaires

Formés par une succession de segments de poly  $M_1$  et de poly  $M_2$  :



### I.2.1.3.2 Copolymères séquencés greffés

Appelés le plus souvent simplement copolymères greffés, constitués par un polymère poly  $M_1$  portant des greffons d'un second type de polymère poly  $M_2$ .



### I.2.1.4 Copolymères séquencés et copolymères greffés [8-10]

Alors que dans les copolymères statistiques, les motifs monomères sont répartis au hasard dans la chaîne macromoléculaire, une succession du même motif constitue une *séquence* analogue à un segment d'homopolymère. La terminologie dans le domaine des polymères qui renferment de telles séquences n'est pas parfaitement cohérente, car elle s'est établie, parfois en se basant sur la structure et parfois en se basant sur l'histoire de la formation du polymère.

On appelle habituellement *copolymères séquencés* ou *copolymères en blocs*, les copolymères linéaires formés par une succession de segments poly  $M_1$  et poly  $M_2$ . Ces copolymères peuvent être obtenus, soit par soudure de segments préformés, soit par fixation d'un second monomère aux extrémités d'une chaîne linéaire de poly  $M_1$ . Une généralisation de la notion de copolymères séquencés fait intervenir la tacticité des motifs monomères. Dans le cas d'un polymère formé à partir d'un seul monomère, on peut distinguer des séquences distinctes de tacticité différente : il s'agit de copolymères stéréoséquencés ou "stéréoblocs".

Les *copolymères greffés*, sont des polymères séquencés non linéaires constitués par un tronc (pouvant être soit un homopolymère, soit un copolymère) sur lequel sont fixés des segments différents ou greffons d'un second type de polymère. Ces polymères sont obtenus soit en fixant les greffons préformés sur le tronc, soit en amorçant la formation de greffons à partir de centres actifs formés sur le tronc.

Les copolymères séquencés constituent un cas particulier des copolymères greffés. Nous étudierons les réactions de formation de ces différents types de copolymères simultanément, en fonction de la nature de la méthode de synthèse.



### I.2.1.4.2 Réactions faisant intervenir des polycondensats

Il est possible d'effectuer par exemple la condensation de séquences relativement courtes de deux polyamides différents dont l'une renferme des groupements acides et l'autre des groupements amines, et d'obtenir ainsi des copolyamides séquencés. Le même principe a été utilisé pour connecter un polyamide et un polyester.

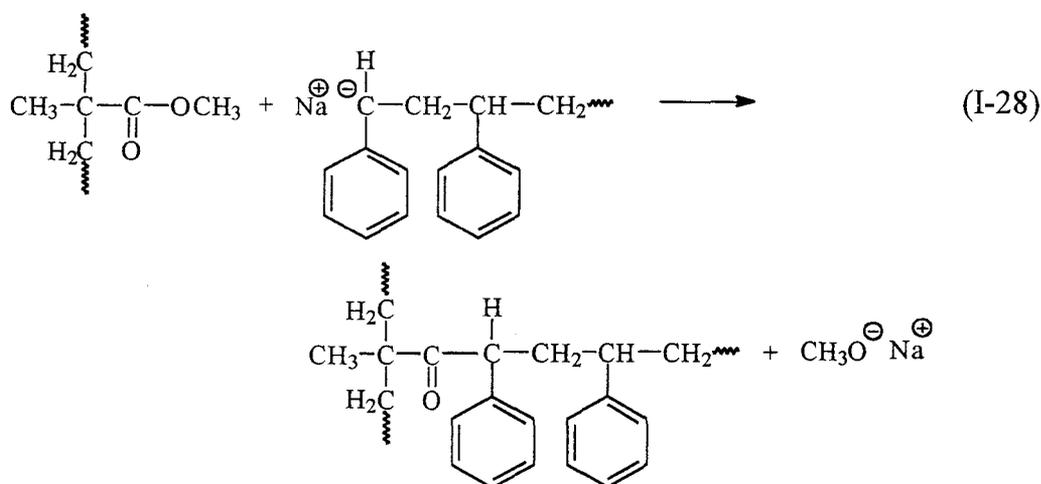
La réaction de couplage de polymères par l'intermédiaire de diisocyanate s'effectue à la température ordinaire, sans qu'il se produise de réarrangements. D. Coffey et al [11] ont de cette manière copolymérisé des polyadipate et polysébacate d'éthylène glycol ou le polysébacate d'éthylène glycol avec le polyadipate de propylène glycol. Ce dernier polymère est amorphe, contrairement aux esters de l'éthylène glycol qui sont cristallins.

Des copolymères séquencés tridimensionnels utilisés comme élastomères ont été obtenus par réaction entre des polysulfures renfermant des groupements terminaux mercaptans avec les résines époxy [12].

D. Coleman [13] a effectué en 1954 des réactions de transestérification entre le polyoxyde d'éthylène renfermant des groupements terminaux alcool et un polyester comme le poly(éthylène téréphtalate). L'incorporation de faibles quantités de séquences de polyoxydes d'éthylène glycol, permet de faire baisser sensiblement le point de transition vitreuse sans abaisser amplement le point de fusion du polymère.

### I.2.1.4.3 Greffage par couplage anionique

Les dérivés organométalliques peuvent réagir avec certains groupements fonctionnels en donnant des réactions de couplage. Par exemple, le polystyryl sodium, obtenu par polymérisation anionique dans le THF, peut réagir avec les groupements esters du poly(méthacrylate de méthyle) avec élimination de méthylate de sodium, selon la réaction :



Il a été possible de cette façon [14] d'obtenir un greffage assez régulier sur le poly(méthacrylate de méthyle).

Le greffage du poly(styrène) sur le poly(chlorure de vinyle) est lui aussi possible, [15] bien que l'on observe en même temps des réactions secondaires : élimination de HCl conduisant à la formation de doubles liaisons, réactions de coupure. Ces réactions sont cependant plus réduites si l'on opère avec le polystyryl lithium dans un milieu peu polaire (solvant mixte, benzène-THF par exemple). On obtient ainsi des taux de greffage élevés, mais il y a aussi formation de quantités importantes (30 à 50 %) d'homopolymère [15].

#### **I.2.1.4.4 Combinaison de séquences formées par dégradation**

La dégradation des polymères vinyliques et diéniques se produit par l'intermédiaire de radicaux libres. Si l'on provoque la dégradation simultanée de deux homopolymères, les radicaux formés pourront réagir entre eux, ce qui entraînera la formation de copolymères séquencés ou greffés par combinaison croisée. Les réactions de dégradation peuvent être réalisées par des méthodes variées, mais on utilise généralement des techniques mécaniques comme la mastication, le broyage ou les ultrasons. La formation de copolymères a par exemple, été réalisée par mastication de polyéthylène et de polyisobutène, et surtout par mastication de divers types de polydiènes [16] (caoutchoucs synthétiques et naturels).

P. Allen et al [17], ont obtenu en traitant par des ultrasons une solution de poly(méthacrylate de méthyle) et de poly(styrène), une quantité appréciable de copolymères.

#### **I.2.1.4.5 Fixation d'un nouveau monomère sur un polymère déjà formé**

Les méthodes citées ci-dessus, dans lesquelles on fait réagir deux polymères déjà formés, sont limitées le plus souvent aux cas de polymères ayant une masse moléculaire relativement faible, en raison des difficultés de mélanges homogènes de deux polymères (qui sont le plus souvent incompatibles) ou de la lenteur de la réaction quand la concentration en groupement réactifs devient très faible.

La polymérisation d'un second monomère amorcée par des centres actifs formés sur un polymère, présente en général moins de difficultés. La réaction peut être réalisée soit sur le polymère gonflé, soit sur le polymère dissous par le monomère considéré.

Deux méthodes générales peuvent être utilisées. Dans la première, les centres actifs sont formés par des réactions de transfert au polymère. Dans la seconde, le polymère porte des groupements amorceurs, qui peuvent être les centres actifs eux-mêmes, ou des peroxydes, ou bien encore être créés par des méthodes chimiques ou physiques.

### ***1.2.1.4.5.1 Centres actifs créés par des réactions de transferts au polymère***

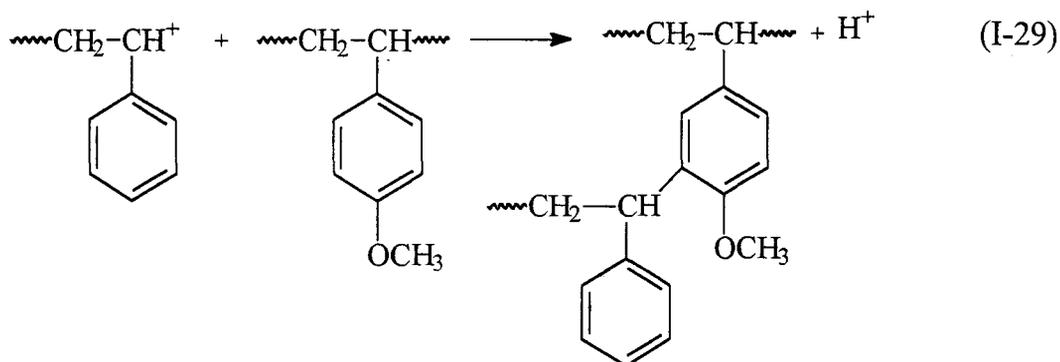
Dans les réactions d'homopolymérisations radicalaires, les réactions de transfert au polymère donnent naissance à des radicaux libres sur la chaîne du polymère, ce qui conduit à la formation des ramifications longues. Si l'on polymérise un monomère  $M_2$  en présence d'un polymère poly  $M_1$  déjà formé, des réactions de transfert pourront se produire avec la chaîne de poly  $M_1$ , ce qui conduira au greffage de segments de poly  $M_2$  sur le premier polymère. L'importance de ce transfert dépendra de la nature des radicaux  $M_2$  et de poly  $M_1$ . Par exemple, la polymérisation de l'acétate de vinyle en présence de poly(méthacrylate de méthyle) conduit à la formation de quantités appréciables de copolymères greffés, quelque soit la nature de l'agent d'amorçage. Ceci est dû à la grande réactivité des centres actifs acétate de vinyle. Mais dans d'autres cas, comme celui de la polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence de poly(styrène), la proportion de greffage dépend de l'agent d'amorçage. Smets et ses collaborateurs [18] ont montré qu'avec l'azobisisobutyronitrile, les quantités de copolymères greffés sont très faibles, alors qu'elles sont appréciables avec le peroxyde de benzoyle. Ceci montre que pour ce système, la plus grande partie des centres actifs sont formés par action directe des radicaux primaires (les radicaux benzoyloxy étant plus réactifs) et non par transfert à partir des chaînes croissantes de poly(méthacrylate).

Lorsque la réactivité de la chaîne macromoléculaire est faible, la proportion d'homopolymère formé est importante et peut même être prépondérante. Enfin on peut distinguer le cas où le transfert se fait sur toute la longueur de la chaîne et celui où il est favorisé en des points particuliers de la macromolécule.

#### ***► Formation de copolymères greffés par transfert de chaîne***

De nombreux copolymères greffés ont été synthétisés de cette manière par greffage sur des polymères saturés. Citons comme exemple le greffage de l'éthylène sur l'acétate de polyvinyle [19], l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle et le styrène sur le poly(méthacrylate de méthyle) [20]. Les copolymérisations peuvent être réalisées en masse, en solution ou en émulsion.

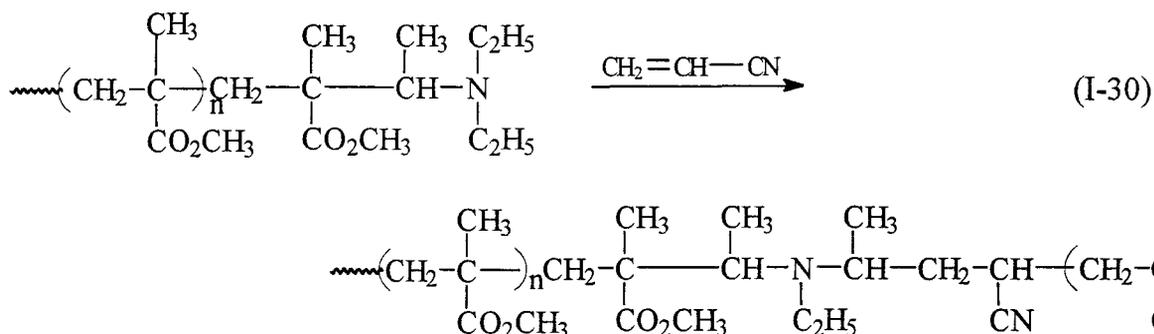
Un autre type de réaction de transfert donnant naissance à des copolymères greffés est l'attaque de la chaîne du premier polymère par les centres actifs du polymères croissant, conduisant à une réaction de transfert telle que la chaîne croissante reste fixée sur le polymère initial. C'est ainsi que l'on interprète certains greffages en polymérisation cationique, comme celui du styrène sur un polymère de poly(p-méthoxystyrène) [21] :



### ► Formation de copolymère séquencés linéaires par transfert de chaîne

Si le transfert à la chaîne du polymère est peu important, et négligeable par rapport au transfert vis-à-vis de groupements terminaux du polymère, on obtient des copolymères séquencés linéaires.

A titre d'exemple notons le cas de la polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence de triéthylamine (agent de transfert très efficace) qui donne un polymère ayant des groupements amines terminaux. La polymérisation de l'acrylonitrile en présence de ce polymère donne des rendements élevés en copolymère séquencé :



#### 1.2.1.4.5.2 Amorçage direct à partir d'une chaîne macromoléculaire

Le cas le plus simple est celui où le polymère porte des centres actifs stables soit en bout de chaîne, soit le long de la chaîne, ce qui permet d'amorcer la polymérisation d'un second monomère. Cette possibilité est essentiellement limitée au cas où les centres actifs sont suffisamment stables, c'est à dire à celui des *polymères vivants*.

De même, il est aussi possible de créer des centres actifs radicalaires, soit par attaque directe par des radicaux primaires, soit par l'action de rayonnements divers, soit encore par décomposition de groupements amorceurs présents sur la chaîne du polymère.

➤ *Amorçage d'un monomère par des centres actifs stables [22]*

Lorsque la réaction d'amorçage est suffisamment rapide par rapport à la réaction de propagation, que la durée de vie des centres actifs est suffisamment longue et qu'il n'y a pas de réaction de transfert, le degré de polymérisation moyen en nombre dans le cas des polymères renfermant un centre actif est donnée par la relation :

$$DP_n = \frac{[M]}{[C]} \quad (I-31)$$

dans le cas des polymères renfermant deux centres actifs, la relation I-31 devient :

$$DP_n = \frac{[M]}{[C]/2} \quad (I-32)$$

où [M] est la concentration molaire en monomère et [C] celle en centres actifs.

La présence de centres actifs stables pendant des temps suffisamment longs (quelques minutes à quelques jours) dans le cas de polymérisation sans transfert de chaîne, ont surtout été observé pour des polymérisations anioniques. Chaque macromolécule porte alors un ou deux centres actifs, et ceux-ci sont susceptibles d'amorcer un second monomère dans les mêmes conditions, on obtiendra un copolymère séquencé avec un rendement quantitatif. De cette manière, il est même possible dans certains cas de préparer des copolymères à plusieurs séquences alternés.

D'autre part si l'on peut créer des centres actifs stables le long de la chaîne d'un premier polymère, et susceptible d'amorcer un second monomère, il sera possible de synthétiser un copolymère greffé.

**- préparation des copolymères séquencés par l'intermédiaire de polymères vivants**

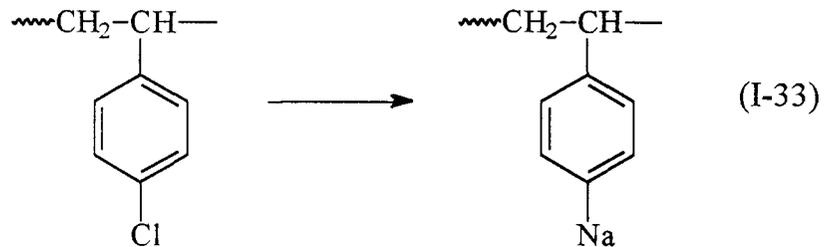
Les polymérisations anioniques ont permis de démontrer sans ambiguïté l'intervention des centres actifs stables pendant plusieurs heures ou d'avantage [22-23]. L'amorçage est effectué, soit par des dérivées organométalliques, soit par des complexes d'association des métaux alcalins avec les hydrocarbures polycycliques, et se propagent par l'intermédiaire des centres actifs organométalliques (le plus souvent, le contre - ion utilisé est  $Li^+$ ,  $Na^+$  ou  $K^+$ ). La méthode la plus sûre pour constater la constance de la concentration en centres actifs pendant la réaction est le suivi de l'évolution du spectre d'absorption dans l'ultraviolet.

Les polymérisations sont réalisées en solution dans un solvant ne réagissant pas avec les centres actifs dans les conditions de l'expérience. Une étude plus approfondie des réactions de copolymérisation effectuées dans certains cas a cependant montré la

possibilité de l'intervention de réactions secondaires, qui conduisent à des structures plus complexes que la structure linéaire attendue.

### - préparation de copolymères greffés par l'intermédiaire de polymères organométalliques

La métallation de polystyrènes halogénés (ou de leurs copolymères avec le styrène) peut être réalisée aisément, par exemple par réaction avec le naphthalène sodium en solution dans le THF. On aura la réaction suivante, avec un polymère renfermant des motifs p-chlorostyrène :

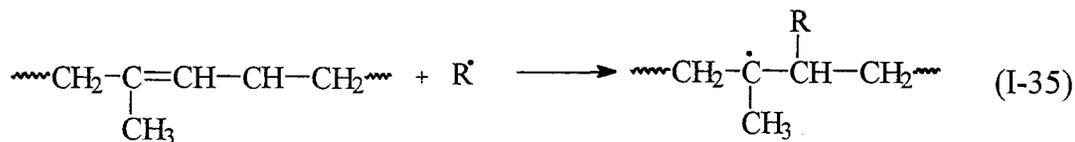


Il est ensuite possible d'amorcer, à l'aide des motifs organométalliques, la polymérisation d'un second monomère (exemple le méthacrylate de méthyle) ou de préparer un homopolymère très ramifié du polystyrène en ajoutant du styrène comme le montre les travaux de Greber et Tolle [24].

### ➤Centres actifs radicalaires formés par des méthodes chimiques

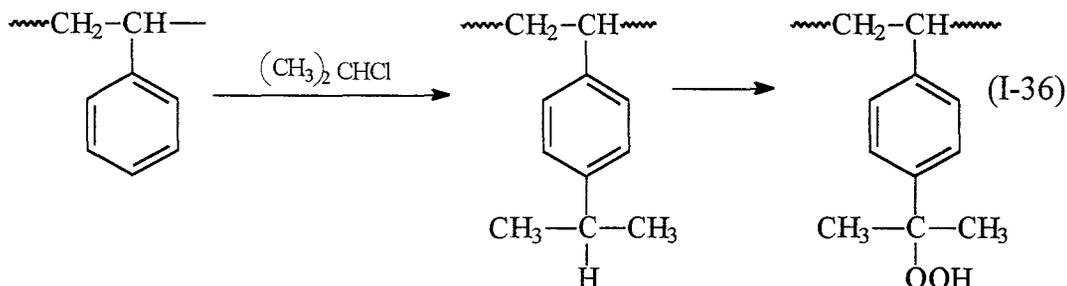
#### -Attaque des polymères par des radicaux primaires

Les premières préparations de copolymères greffés ont été obtenues en 1944 par polymérisation de monomères vinyliques en présence de caoutchouc naturel [25]. On a tout d'abord pensé qu'il s'agissait de réactions de copolymérisation avec les doubles liaisons résiduelles, et ensuite de réactions de transfert des chaînes croissantes avec les groupements méthyléniques du polymère, activés par la présence des doubles liaisons. En fait, le greffage dépend fortement de la nature de l'amorceur utilisé: l'azobisisobutyronitrile donne très peu de greffage, alors que ce dernier est très important dans le cas où l'on utilise le peroxyde de benzoyle [26]. Il faut donc admettre que seule l'attaque du polymère par les radicaux primaires est possible, produisant des centres actifs selon les réactions :



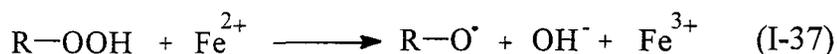
### -Amorçage par des peroxydes situés sur les macromolécules

Si les groupements peroxydes sont répartis le long de la chaîne, on obtiendra des copolymères greffés, s'ils sont situés uniquement aux extrémités, on obtiendra des copolymères séquencés. On peut par exemple effectuer une alcoylation partielle du polystyrène par réaction de Friedel et Crafts et effectuer ensuite une peroxydation par l'air du copolymère obtenu :



Metz et Mesrobian [27] ont montré que le chauffage de tel polymère en présence d'un monomère, comme le méthacrylate de méthyle donne à la fois un copolymère greffé et de l'homopolymère du méthacrylate de méthyle, provenant de l'amorçage par les radicaux libres (HO<sup>•</sup> par exemple) non fixés à la chaîne.

La réaction de décomposition de l'hydroperoxyde par un système redox par exemple selon l'équation :



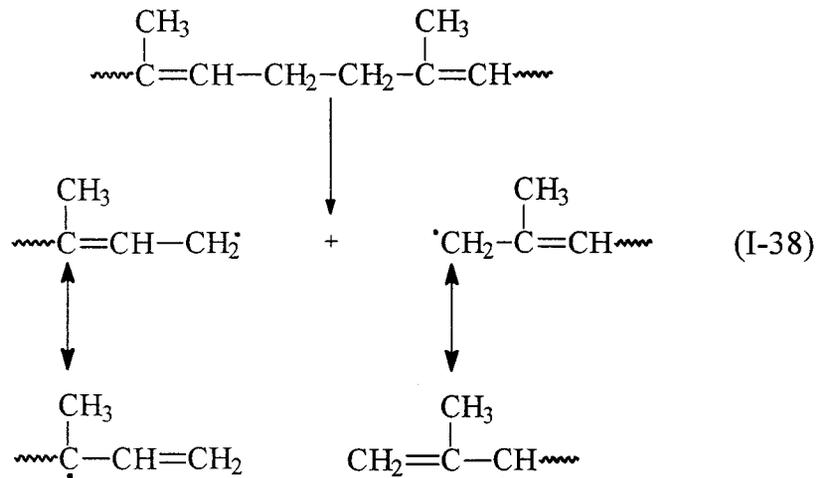
donne principalement du copolymère greffé, à côté de l'homopolymère.

### ►Centres actifs radicalaires formés par des méthodes mécanico-chimiques

La mastication par calandrage des polymères, et en particulier celle du caoutchouc, provoque un abaissement de la masse moléculaire. Cette dégradation a longtemps été attribuée à des processus d'oxydation de la chaîne, mais il est admis maintenant que le processus principal de dégradation est dû aux forces de cisaillement agissant pendant la mastication et qui provoque la rupture de liaisons carbone-carbone. Par exemple, la

formation de copolymères séquencés par mastication de deux polymères est inhibée par la présence d'oxygène ou d'autres réactifs se fixant sur les radicaux libres, et n'est possible que sous atmosphère de gaz inerte. D'autre part, la dégradation du polyisoprène est limitée à la température ordinaire aux cas des polymères de masses moléculaires supérieures à 70.000, et est d'autant plus rapide que la masse macromoléculaire est élevée.

Les ruptures des liaisons carbone-carbone pour une chaîne de polyisoprène pourrait être du type :



Les radicaux allyliques formés peuvent être stabilisés par résonance. La formation des radicaux libres au cours de telles dégradations a pu être montrée par des études de résonance paramagnétique électronique.

D'autres techniques utilisées pour amorcer le greffage radicalaire sur polymères, telle que les réactions d'oxydoréduction, les méthodes photochimiques, les rayonnements ionisants, les traitements par plasma, seront traitées avec plus de détails dans le prochain paragraphe, en traitant en particulier les fibres de polyamides et de polyesters.

### **I.3 LES MÉTHODES DE GREFFAGE DES FIBRES DE POLYAMIDES ET DE POLYESTERS**

Les polyamides et les polyesters sont des fibres synthétiques obtenues par polycondensation. Elles sont considérées comme les fibres synthétiques les plus universelles présentant une utilité incontestée dans les applications textiles et industrielles. En textile, les polyamides et les polyesters sont utilisées sous forme de fibres continues ou discontinues. Elles peuvent être utilisées seules ou en mélange avec d'autres fibres telles que la laine et le coton

Les polyamides et les polyesters possèdent de considérables propriétés qui sont dans la plupart du temps meilleures que celles des fibres naturelles, néanmoins elles présentent quelques défaillances. En effet, le Nylon par exemple, a une faible résistance thermique et un faible pouvoir de retardement de flamme. Les fibres de polyester, quant à elles sont très peu hydrophiles du fait d'une part d'un taux de cristallinité assez important, et d'autre part d'un nombre insuffisant de groupements chimiques réactifs. Ces caractéristiques rendent par exemple la teinture des fibres de polyester difficile. Les propriétés antistatiques et le taux de reprise constituent aussi des inconvénients du polyester.

Plusieurs tentatives ont été effectuées dans le but d'améliorer ces défaillances. En effet, la majorité des recherches effectuées sur ces fibres textiles avaient pour but en effectuant des modifications physiques et chimiques, de conférer aux fibres des propriétés intéressantes.

La modification des macromolécules synthétiques par greffage, a été largement étudié dans le passé. Ainsi, la tension de surface, le taux de reprise, la résistance dynamométrique, la résistance à l'attaque par les micro-organismes, la stabilité thermiques, le rendement tinctorial, peuvent changer par cette méthode.

Plusieurs méthodes et en particulier d'amorçage, ont été utilisées pour greffer des polymères sur les fibres synthétiques. Nous allons traiter dans ce paragraphe, les méthodes d'amorçages les plus importantes utilisées pour greffer les fibres de polyamide et de polyester. Ces méthodes qui ont attiré beaucoup d'attention durant les trois dernières décennies, peuvent être regroupés en trois grandes catégories :

- Amorçage chimique
- Amorçage par irradiation
- Amorçage par plasma.

### I.3.1 AMORÇAGE CHIMIQUE

Le greffage des monomères vinyliques sur le polyester et le polyamide par amorçage chimique a montré beaucoup d'intérêts ces dernières années. L'amorçage chimique produit des sites radicalaires qui serviront à former des liaisons covalentes entre le polymère tronc et le greffon. Le mécanisme de la réaction de greffage est constitué de trois étapes à savoir, l'amorçage, la propagation et la terminaison.

#### I.1.1.1 les ions Cérium

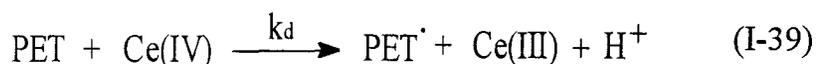
L'amorçage par les ions Cérium a été exploré par Bacon [28] depuis 1946. Cet amorceur qui se présente sous la forme de Ce (IV) est un oxydant incontesté capable de réagir avec la majorité des groupements fonctionnels et a été largement utilisé comme amorceur pour la polymérisation des monomères vinyliques [29-34] et le greffage, jusqu'à ce que de Rino et Kaizerman [35-36] découvrent que certains sels de cérium peuvent former des systèmes redox en présence de substances organiques réductrices.

A cause de sa haute efficacité en greffage en le comparant à d'autres systèmes classiques [37], le Cérium a montré beaucoup d'intérêts pour le greffage des monomères vinyliques sur le coton et la cellulose [38-57], la laine [58-59], la soie [60], et la collagène [61-63].

Hawarth et Holkar [64], ont constaté lors de l'utilisation de ce système d'amorçage pour créer des sites radicalaires sur le Nylon 6-6 et greffer l'acide acrylique, la 2-vinyl pyridine et la 4-vinyl pyridine en présence d'acides minéraux, une répartition homogène des monomères à la surface de la fibre. L'explication de ce phénomène a été attribuée à la faible diffusion de l'amorceur dans les fibres de polyamide.

L'ion Cérium tétravalent a été aussi utilisé par Pradhan, Pati et Nayak [65] pour greffer le méthacrylate de méthyle sur les fibres de polyester à des taux de greffage pouvant atteindre 50 %. Concernant l'étape d'amorçage par les ions Cérium, les auteurs pensent qu'à partir du moment où le potentiel d'oxydation des ions Cérium est très élevé et que le polyester ne possède plus des groupements accessibles à l'oxydation, qu'il est possible de créer des radicaux libres sur les fibres de polyester suite à l'interaction entre l'ion métallique et le polyester. Partant de ce principe, ils ont proposé le mécanisme réactionnel suivant :

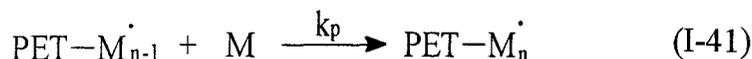
Amorçage:



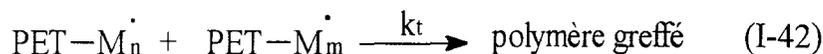


où PET = poly(éthylène téréphtalate) et M = monomère

Propagation:



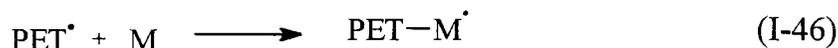
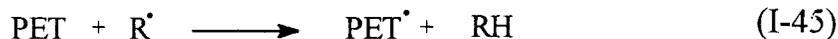
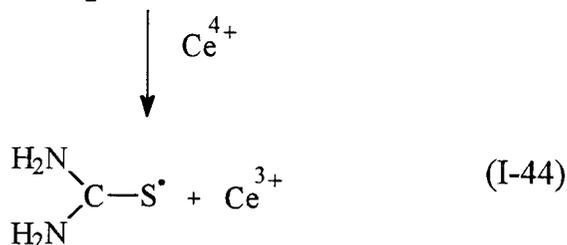
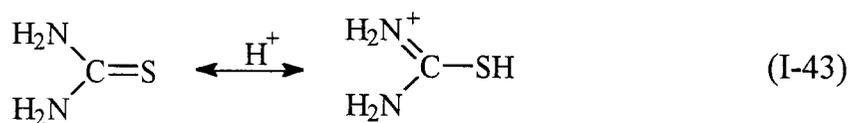
Terminaison



Ils ont en outre énuméré les différents facteurs qui influent sur le taux de greffage. La variation de la concentration de l'ion Cérium de  $0,5$  à  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M montre une amélioration progressive du taux de greffage. Le même comportement a été obtenu en faisant varier la température de  $50^\circ\text{C}$  à  $70^\circ\text{C}$ . En effet, ils présument que l'élévation de la température, favorise le gonflement de la fibre, améliore la mobilité du monomère et de l'amorceur, augmente aussi la vitesse de diffusion du monomère et de l'amorceur du milieu réactionnel vers la fibre ainsi que la vitesse d'amorçage et de propagation de la réaction de greffage.

L'effet de la concentration de l'acide sur la réaction de greffage a été étudié en faisant varier la concentration de l'acide sulfurique de  $1,5$  à  $15 \cdot 10^{-2}$  M. Les résultats ont montré que le taux de greffage augmente quand la concentration de l'acide augmente. En effet, ils pensent qu'à partir du moment où le pouvoir oxydant de l'ion Cérium est en grande partie affecté par la présence de l'acide, il est probable qu'à forte concentration en acide, la production de radicaux libres augmente, induisant une hausse du taux de greffage.

L'effet du système redox Ce -thiourée sur la réaction de copolymérisation a aussi été suivi en variant la concentration de la thiourée de  $0,5$  à  $5 \cdot 10^{-3}$  M, tout en gardant les autres concentrations constantes. Les résultats montrent que le taux de greffage augmente avec la concentration de thiourée jusqu'à  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M, ensuite il diminue. L'influence de la thiourée sur le taux de greffage a été attribué aux raisons suivantes : initialement, et à faible concentration de thiourée, il y a formation des radicaux d'isothiocarbamide résultant de l'interaction de l'ion Ce (IV) et la thiourée susceptible d'amorcer une réaction de greffage, augmentant ainsi le taux de greffage comme le montre les réactions suivantes:



Par contre, à forte concentration en thiourée, les auteurs suggèrent qu'il y a production d'une très grande quantité de radicaux isothiocarbamide ( $\text{R}^\bullet$ ) qui favorisent la réaction d'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle, réduisant ainsi le rendement de la réaction du greffage.

Le greffage d'autres types de monomères sur le polyester, montre que le méthacrylate de méthyle donne le meilleur taux de greffage. L'ordre de réactivité des monomères est le suivant :

méthacrylate de méthyle > acrylate de méthyle > styrène > acrylate de butyle >  
acrylate d'éthyle

Ce résultat a été expliqué par la présence du groupement méthyle sur le carbone du groupement vinyle du méthacrylate de méthyle, ce qui permet de stabiliser les radicaux libres.

Suzuki et al [66] ont examiné l'effet du sel de Cérium sur le Nylon 6, dans une solution aqueuse d'acide acétique, ainsi que le mécanisme du greffage des fibres de nylon 6 avec le méthacrylate de méthyle et les monomères méthacrylates. L'effet des différents paramètres sur le taux de greffage, la masse macromoléculaire du copolymère greffé ainsi que le nombre de sites greffés ont été étudiés.

Une variété de monomères tels que l'acrylamide, l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle et le N, N'méthylène diacrylamide ont été greffées sur le polyamide en utilisant le système sel de Cérium-acide sulfurique [67-68]. L'étude de l'influence de la concentration en monomère, en sulfate de cérium, en acide sulfurique, ainsi que la durée de la réaction de greffage sur l'efficacité du greffage, a montré que la durée de la réaction et la concentration en monomère, ont une relation directe avec le taux

de greffage et que ce taux augmente jusqu'à des concentrations optimales en acide sulfurique et en sel de cérium ensuite il décroît.

Fukatsu, Inouie, et Uemura [69] ont réalisé le greffage de l'acide acrylique sur des fibres de poly(éthylène téréphtalate) en utilisant le sel de Ce(IV) comme amorceur. Ils ont montré que le polyester est rendu hydrophile après greffage, grâce aux fonctions acides introduites. Par contre lors de l'étude des propriétés mécaniques du copolymère, ils ont constaté que la force à la rupture, l'allongement, le module de Young et la défroissabilité diminuent quand le taux de greffage augmente. Ces changements des propriétés mécaniques ont été attribués à la perturbation de la structure cristalline du polymère provoquée par la réaction de greffage.

### ***I.3.1.2 Les systèmes peroxydes***

#### **I.3.1.2.1 Les hydroperoxydes**

Les méthodes chimiques faisant intervenir des amorceurs chimiques sont basées sur l'oxydation des polymères ce qui conduit parfois à la formation des peroxydes et des hydroperoxydes sur le polymère tronc.

D'une manière générale, les hydroperoxydes se décomposent en donnant naissance à des radicaux libres, responsables de l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la chaîne macromoléculaire, créant ainsi des sites de greffage.

Hebeish, Shalaby, et Bayazeed, ont réalisé de nombreuses études sur le greffage du poly(éthylène téréphtalate) utilisant l'eau oxygénée  $H_2O_2$  comme amorceur. Le greffage a été effectué avec différents types de monomères tels que le méthacrylate de méthyle [70], l'acide acrylique [71] et un mélange d'acide acrylique et de styrène [72]. Ils ont étudié l'effet des différents paramètres sur la réaction de greffage (la concentration en monomère, le rapport acide acrylique / styrène, la concentration de l'amorceur, la température de la copolymérisation et le pH du milieu réactionnel) ainsi que l'utilisation d'un mélange eau / solvant à la place de solutions de sels métalliques tels que le sulfate de cuivre, le sulfate de fer, et le chlorure de lithium. La réaction de copolymérisation dans ce cas est amorcée par les radicaux libres ( $OH^\cdot$ ) obtenus par la décomposition de  $H_2O_2$  suivant la réaction :



Cette équipe de chercheurs a montré, contrairement à d'autres études [73-74], que l'incorporation des sels métalliques tels que le sulfate de cuivre dans le milieu réactionnel diminue considérablement le taux de greffage et supposent que ces sels agissent comme des inhibiteurs de radicaux libres.

Hebeish et ces collaborateurs [75] ont observé que le greffage du mélange coton - polyester avec l'acrylamide en utilisant le système redox  $\text{Fe}^{2+}-(\text{H}_2\text{N})_2\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}_2$  améliore leurs pouvoir antitâche, pourvu que le greffage ait lieu sur les deux composants du mélange.

Mosina, Druzhinina, et Gal'braikh [76] ont greffé les fibres de poly (caproamide) avec le méthacrylate de glycidyle en phase hétérogène utilisant à cet effet le système redox  $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}_2$  en présence de 0,2% de proxanol comme agent émulsifiant. L'étude cinétique du greffage montre que la réaction est de premier ordre par rapport au monomère, et d'ordre 0,2 relatif à  $\text{H}_2\text{O}_2$ , avec une énergie d'activation de 87 kJ / mole.

Deux chercheurs turcs ont tenté de greffer en milieu aqueux le poly(éthylène téréphtalate) par l'acrylamide en utilisant  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme amorceur [77]. Des taux de greffages appréciables n'ont pu être obtenus que si le milieu réactionnel est composé d'alcool de benzoyle / eau. Le plus haut taux de greffage ( $\text{TG}\% = 7,6$ ) a été obtenu dans l'alcool de benzoyle pur. Le spectre IRTF effectué sur le polyester avant et après greffage, montre que le polyester greffé avec l'acrylamide, présente une bande à  $3200-3450\text{cm}^{-1}$  correspondant au stretching de  $\text{NH}$ , une bande à  $1661\text{cm}^{-1}$  relative au  $\text{CO}$  de l'amide, ainsi qu'un pic de résonance à  $1627\text{cm}^{-1}$  provenant des greffons de polyacrylamide.

#### I.3.1.2.2 Le peroxyde de benzoyle ( POB ou $\text{Bz}_2\text{O}_2$ )

Plusieurs monomères tel que le méthacrylate de méthyle [78-79], l'acrylate de méthyle [78], l'acide acrylique [79,80], le styrène [81,82], un mélange de monomères comme l'acide acrylique-méthacrylate de méthyle-styrène ou le méthacrylate de poly(éthylène glycol-mono-méthacrylate) [79], ont été greffé par l'intermédiaire du peroxyde de benzoyle sur des fibres de polyamide en présence de sels inorganiques tels que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le sulfate de sodium et le sulfate de potassium.

Lokhande et Teli [83] se sont intéressés à la réaction de greffage et à la synergie de mélanges binaires de monomères vinyliques tels que l'acrylamide-acide acrylique ou l'acrylonitrile-acide acrylique sur les fibres de polyester utilisant le peroxyde de benzoyle comme amorceur. Les rapports de réactivité des monomères ont été déterminés d'après la méthode de Lewis et Mayo.

Abdel-Bary, Sarhan, et Abdel-Razik [84] ont utilisé le même système d'amorçage pour greffer le méthacrylate d'hydroxyéthyle sur le poly(éthylène téréphtalate) avec comme milieu réactionnel l'eau ou un mélange eau / solvant. Les paramètres qui influent sur la réaction sont, la durée de la réaction, la température, la concentration en monomère, la concentration en amorceur, et l'addition du sulfate de fer au milieu réactionnel.

Shalaby, Bayzeed, et Hebeish [85] ont rapporté le greffage de la 2-méthyl-5-vinylpyridine (2M5VP) sur le poly(éthylène téréphtalate) utilisant le POB comme

amorceur en étudiant l'influence des conditions opératoires. Il a été constaté qu'un taux de greffage de 3% a été obtenu en l'absence de POB contre 20% pour une concentration de  $3,26 \cdot 10^{-3}$  mole / litre d'amorceur. Au-delà d'une concentration de  $4,26 \cdot 10^{-3}$  mole/ litre, le taux de greffage décroît. Ce résultat a été attribué aux raisons suivantes :

La décomposition du POB produit des radicaux libres du type ( $C_6H_5COO\cdot$ ) et / ou ( $C_6H_5\cdot$ ). Ces radicaux libres pourraient participer à : (a) l'abstraction d'un atome d'hydrogène du squelette de polyester produisant ainsi des sites radicalaires capables d'amorcer le greffage, (b) La terminaison avec les chaînes de polymère en croissance, (c) La recombinaison (recombinaison entre radicaux libres) et (d) La terminaison par recombinaison avec les sites radicalaires du polyester

A basse concentration en POB, l'effet de (a) l'emporte sur l'effet combiné de (b) et (c) ce qui se traduit par une augmentation du taux de greffage. L'effet inverse se produit à haute concentration en POB.

La variation de la température de  $65^\circ C$  à  $95^\circ C$  provoque une augmentation significative du taux de greffage, par contre le taux de greffage à  $95^\circ C$  est beaucoup moins élevé qu'à  $85^\circ C$ . L'effet de l'incorporation de  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Li^+$  dans le système de polymérisation et l'effet de l'addition de l'acide acétique ou l'acide oxalique ont été également étudié.

Pikler, Svitek, et Repka [82] ont examiné le greffage du polyamide dans le système styrène-MeOH. Ils ont en effet étudié l'influence du rapport styrène-MeOH, de la concentration en peroxyde de benzoyle et la durée de la réaction. Ils ont en outre montré que le taux de greffage augmente avec la température et la concentration en monomère et que la vitesse initiale du greffage est proportionnelle à la racine carrée de la quantité de l'amorceur utilisé.

Korshak et ses collaborateurs [86-91] ont investigué le greffage par la formation de peroxydes ou d'hydroperoxydes sur le polymère tronc par l'action de l'oxygène de l'air ou de l'ozone.

Très récemment, un chercheur polonais a greffé l'acide méthacrylique sur le polyester [92] et le polyamide [93] en utilisant le POB comme amorceur. Il a ensuite greffé sur ce support des molécules antibiotiques tel que la pénicilline ou la néomycine sur les groupements carboxylique du poly(acide acrylique)-g-polyester et le poly(acide acrylique)-g-polyamide. Les copolymères modifiés obtenus ont montré des propriétés antibactériennes intéressantes notamment aux microorganismes (*Staphylococcus aureus* et *l'Eschérichia coli* )

### 1.3.1.3 Les ions Manganèse Mn(IV) et Mn(III) :

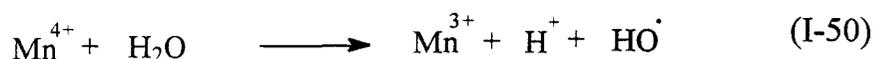
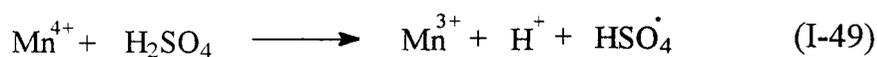
L'utilisation du permanganate de potassium dans une réaction de greffage a été rapportée en 1961 par Toyo Rayon Co. [94].

Le greffage des fibres de viscose, de coton et de nylon 6 avec l'acrylonitrile [95,96] l'acrylate d'éthyle [97] et l'acrylamide [96,98], en utilisant le permanganate de potassium a été rapporté par Tiechman et Uhlig dans de nombreux travaux brevetés.

Mishra et Tripathie [99] ont étudié le greffage de l'acrylamide sur le polyester en utilisant une solution aqueuse de permanganate de potassium. Le pourcentage de greffage a été déterminé comme fonction de plusieurs paramètres, telles que la concentration en monomère, la concentration en amorceur, la concentration en acide sulfurique, la température et la durée de la réaction. Avec une augmentation de la concentration en monomère, le pourcentage de greffage augmente rapidement, et un maximum du taux de greffage est obtenu à une concentration de 0,75 mole / l de monomère. Au-delà de cette concentration, les auteurs supposent que l'homopolymérisation devient plus importante que la réaction de greffage parce que la vitesse de diffusion du monomère diminue progressivement à travers la barrière formée par l'homopolymère adsorbé à la surface de la fibre, qui a une concentration élevée en monomère devient rapidement importante. Le taux de greffage augmente aussi jusqu'à une certaine concentration en acide (0,6 mole / l) ensuite il décroît. A haute concentration en acide, MnO<sub>2</sub> pourrait réagir avec l'acide en produisant l'oxygène responsable de l'inhibition du procédé de greffage.

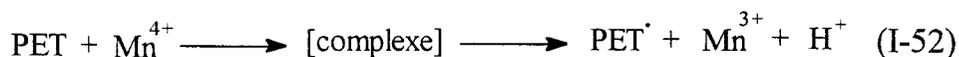


Le maximum du taux de greffage est obtenu à une concentration en amorceur de  $6,8 \cdot 10^{-4}$  mole / l. Dans ce type de système, la formation de radicaux libres, l'amorçage, et la terminaison ont été suggéré selon le schéma réactionnel suivant :



Ces radicaux libres à savoir, (HSO<sub>4</sub><sup>·</sup> ou HO<sup>·</sup> = R<sup>·</sup>) pourraient attaquer les fibres, pour produire encore des sites radicalaires sur les macroradicaux déjà formé. De même dans ce système, un complexe intermédiaire de Mn(IV) et fibre pourrait être formé qui par dissociation, donne lieu à des radicaux libres sur la chaîne macromoléculaire de la fibre.





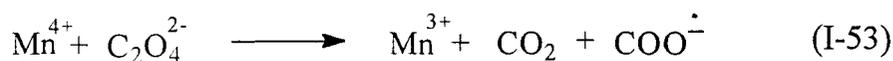
où  $\text{PET}^{\cdot}$  est un macroradical de polyester qui réagit avec le monomère pour créer une nouvelle chaîne.

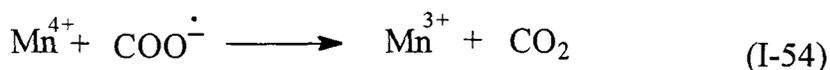
Des chercheurs égyptiens, Khalil, Abdel-Fattah, et Kantouch [100], Abdel-Fattah, Allam et Moharram [101] ont étudié le greffage de l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle, et l'acide acrylique sur les fibres de Nylon 6 en utilisant  $\text{Mn(IV)}$  comme amorceur. Il a été rapporté dans leurs travaux, que le taux de greffage augmente fortement en augmentant la concentration en monomère, la température, et la durée de la réaction. Dans le cas du méthacrylate de méthyle, le taux de greffage augmente avec une augmentation de la concentration de l'amorceur, et la formation d'homopolymère augmente, en augmentant la concentration de permanganate. Le greffage a été effectué en présence de chacun des acides suivants tels que l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide perchlorique, et l'acide oxalique. Il a été observé que le rendement du greffage augmente avec la concentration en acide sans tenir compte de la nature de l'acide utilisé.

Nayak, Samal, et Nayak [102] ont utilisé le sulfate de  $\text{Mn(III)}$  dans une solution d'acide sulfurique pour le greffage du Nylon 6 par l'acrylamide. Ils ont rapporté que le greffage augmente avec la concentration en monomère, avec la température de  $30^{\circ}\text{C}$  à  $40^{\circ}\text{C}$  à une concentration supérieure à  $0,03 \text{ M}$  en  $\text{Mn(III)}$ .

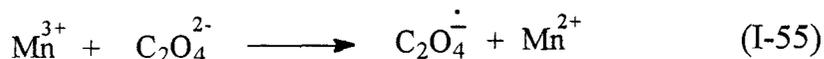
Pradhan, Pati, et Nayak [103] ont utilisé le système redox permanganate de potassium-acide oxalique pour greffer le méthacrylate de méthyle sur le poly(éthylène téréphtalate). Ils ont observé que le pourcentage de greffage augmente graduellement en faisant varier la concentration en monomère de  $14,08 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  jusqu'à  $117,35 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Le taux de greffage élevé (de l'ordre de  $60 \%$ ), observé à forte concentration en monomère, a été attribué aux raisons suivantes : (a) la complexation des fibres de PET avec le monomère (qui est favorisé à haute concentration en monomère) et (b) l'effet de gel c'est à dire l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel due à la solubilité du poly(méthacrylate de méthyle) dans son propre monomère. Ces causes vont donc gêner la terminaison en particulier des chaînes de greffons en croissance.

Le taux de greffage a été investigué en changeant la concentration du permanganate de potassium entre  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  et  $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Cette variation montre que le greffage augmente progressivement avec la concentration du permanganate. Une explication probable des observations susmentionnées pourrait être comme suit : dans un système d'amorçage composé de permanganate, d'acide oxalique, et d'acide sulfurique,  $\text{Mn(IV)}$  réagit avec l'acide oxalique produisant des radicaux libres de type carboxyl ( $\text{COO}^{\cdot}$ ) comme le montre les réactions suivantes :



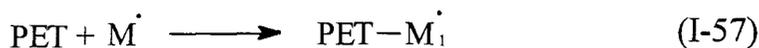
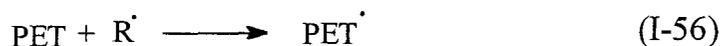


Weiss [104] a suggéré en plus pour le même système, un mécanisme où il a mis en jeu la production des radicaux d'acide oxalique ( $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$ ) selon le schéma réactionnel suivant :

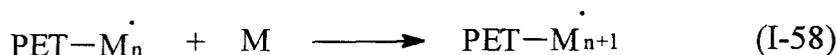


Les radicaux libres ( $\text{COO}^{\cdot-}$  et  $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-} = \text{R}^{\cdot}$ ) formés par les mécanismes cités ci-dessus, pourraient attaquer les fibres de PET, donnant lieu à des macroradicaux de polyester (PET $^{\cdot}$ ).

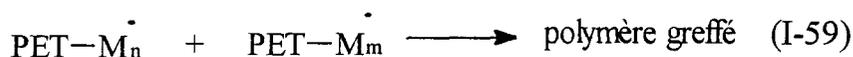
Amorçage



Propagation



Terminaison



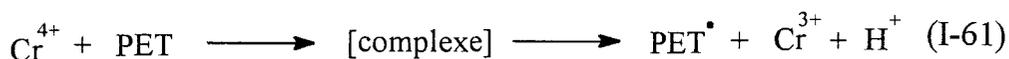
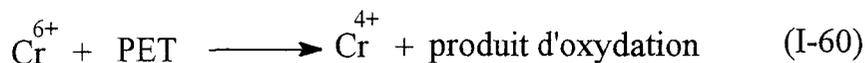
L'effet de la concentration de l'acide oxalique a été aussi étudié. Il a été rapporté par Weiss qu'il y a une croissance du taux de greffage quand la concentration de l'acide oxalique augmente jusqu'à  $3,5 \cdot 10^{-3}$  M, ensuite il chute. Weiss a proposé que la diminution du taux de greffage à haute concentration en acide oxalique pourrait être attribuée à la formation d'une grande quantité d'homopolymère.

#### ***1.3.1.4 L'ion Chrome Hexavalent :***

L'étude de la littérature révèle que les ions chrome quand ils sont à haut degré d'oxydation, ont été largement utilisés pour la polymérisation d'un certain nombre de monomères [105-112]. Le chrome (VI) a été utilisé par Nayak et ses collaborateurs

[108,111,112] comme amorceur pour l'homopolymérisation des monomères vinyliques et pour le greffage des fibres protéiniques [113].

Nayak et ses collaborateurs [114] ont rapporté dans une autre étude, le greffage du polyester avec le méthacrylate de méthyle utilisant le chrome hexavalent. Ils ont investigué en particulier l'effet de la variation des concentrations du monomère et du chrome sur la réaction de greffage. Ils ont pu constater lors de cette étude que plus la concentration du chrome augmente plus le taux de greffage s'améliore. Ils ont expliqué ce phénomène par le fait que la croissance de la concentration en chrome hexavalent, induit un nombre plus important de macroradicaux de poly(éthylène téréphtalate) ce qui provoque une croissance du taux de greffage. Le mécanisme d'amorçage avec le chrome(VI), suggéré dans cette étude est donné par les réactions suivantes :



Nayak et ses collaborateurs [115] ont étudié la possibilité que le Cr(VI) induise le greffage du méthacrylate de méthyle sur le Nylon 6 sous atmosphère d'azote. Le taux de greffage a été déterminé en faisant varier certains paramètres tels que le pH du milieu réactionnel, l'emploi de solvants, les sels inorganiques, etc.

Quand la réaction de greffage a été effectuée en présence des sels inorganiques comme  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaF}$  et  $\text{MnSO}_4$ , ils ont observé que le taux de greffage suit l'ordre suivant  $\text{LiNO}_3 > \text{NaF} > \text{MnSO}_4$ , ordre qui dépend de la capacité de ses sels à catalyser l'étape de propagation.

La nature du milieu réactionnel n'est pas sans effet sur le greffage. En effet, le taux de greffage suit l'ordre méthanol > éthanol > propanol > butanol > pentanol. La diminution du taux de greffage du méthanol au pentanol a été attribuée à la capacité de ces solvants à mouiller et gonfler le polyamide.

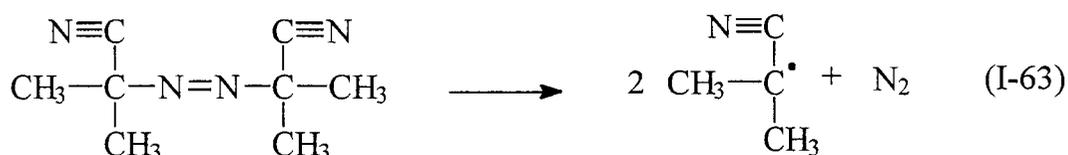
Ils ont aussi suggéré un mécanisme de greffage du Nylon 6 par le système redox Cr(VI)-Thiourée [115]. En effet le chrome Cr(VI) agit en arrachant un atome d'hydrogène de la thiourée produisant ainsi des radicaux de thiourée qui à leur tour sont capable d'arracher un atome d'hydrogène du Nylon. Les macroradicaux de Nylon formés, permettent d'amorcer le greffage. Ce type de mécanisme a déjà été décrit par Hawarth et

Holkar, lors de l'étude du greffage du nylon 66 par l'intermédiaire du système Ce(IV)-thiourée [64].

### ***1.3.1.5 L'Azobisisobutyronitrile***

L'Azobisisobutyronitrile (AIBN) est l'un des amorceurs les plus largement utilisés pour l'amorçage de la polymérisation des monomères vinyliques. L'AIBN a aussi été utilisé pour le greffage.

Le mécanisme de décomposition de L'AIBN est illustré dans le schéma réactionnel suivant :



Sakurada et ses collaborateurs [81,116] ont étudié le greffage du Nylon avec le styrène, l'acétate de vinyle, et l'acrylonitrile utilisant l'AIBN comme amorceur.

La variation de la durée de la réaction, la température, le milieu réactionnel, la concentration du monomère, a été étudiée par El-Rafie, Khalil, et Hebeish [117] lors du greffage des monomères vinyliques sur le Nylon 66 en utilisant l'AIBN.

L'augmentation de la température et la concentration en monomère, augmentent le taux de greffage. L'eau et l'alcool à une proportion 75/25 est le milieu réactionnel le plus favorable. Aucune polymérisation n'a lieu en milieu solvant pur.

D'autres travaux utilisant l'AIBN comme amorceur pour greffer des monomères vinyliques sur le Nylon [118-122] et le PET [123-125], ont été cités dans la littérature

### ***1.3.1.6 Les ions Vanadium V(V)***

L'utilisation des ions pentavalents pour greffer la laine, la soie, et la cellulose, a été rapportée par Nayak et ses collaborateurs [126-129]

Mishra, Lenka, et Tripathy [130] ont utilisé le vanadium pentavalent comme système d'amorçage pour greffer l'acrylamide sur le Nylon 6 en milieu aqueux sous différentes conditions. L'effet de la température, de la concentration en acide, la concentration en CuSO<sub>4</sub>, le transfert au solvant, et d'autres paramètres ont été étudiés.

L'effet de la température suit l'ordre 70°C > 65°C > 60°C > 55°C. Ils ont attribué cette dépendance du taux de greffage à la température, à la haute énergie d'activation. Le

gonflement du Nylon, ainsi que la diffusion du monomère augmentent également quand la température augmente.

Les expériences de greffage ont été menées en présence des agents de transferts conventionnels tels que  $\text{CCl}_4$  et  $\text{CHCl}_3$ . Il a été observé que ses agents de transfert réduisent le pourcentage de greffage.

Lenka et al. [131] ont rapporté le greffage du méthacrylate de méthyle sur les fibres de poly(éthylène téréphtalate) utilisant l'ion vanadium pentavalent. Le mécanisme et la cinétique de la réaction de greffage utilisant le système redox V(V)-Thiourée ont aussi été étudiés.

L'emploi du système redox V(V)-Thiourée a également intéressé Pradhan, Pati et Nayak [132] pour greffer le Nylon 6 par le méthacrylate de méthyle. Ils ont examiné outre les conditions opératoires, le mécanisme et la cinétique de la réaction de greffage.

Lenka [133] a utilisé un complexe d'acétylacétonate de vanadium tétravalent pour le greffage du méthacrylate de méthyle sur des fibres de poly(éthylène téréphtalate).

### ***1.3.1.7 Les ions Persulfate et les ions Perphosphate***

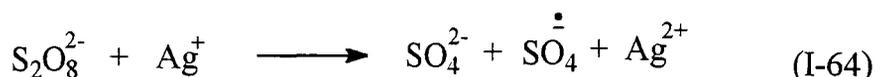
#### **1.3.1.7.1 Les ions Persulfate**

Les ions persulfate ont été utilisés très tôt par Bacon [134] en 1946, pour amorcer la polymérisation de certains monomères vinyliques. Morgan [135] a rapporté la polymérisation de l'acrylonitrile amorcé par le persulfate en présence de nitrate d'argent ou de thiosulfate de sodium, comme réducteur.

Arai et ses collaborateurs [136-140] ont mené le greffage des monomères vinyliques sur la laine et la soie utilisant le système redox persulfate - bromure de lithium.

La technique utilisant le persulfate comme amorceur pour le greffage, a également été employé par Sakurada et ses collaborateurs [81,116]. Ils ont rapporté que ce système est plus efficace que l'eau oxygénée, l'AIBN et le peroxyde de benzoyle. Ils ont greffé l'acrylonitrile, le styrène, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate, et l'acétate de vinyle sur le Nylon, utilisant pour cela une variété d'amorceurs, à savoir, le persulfate d'ammonium, le persulfate de potassium, le peroxyde de benzoyle, et l'hydroperoxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Ils ont observé le greffage du Nylon 6 ( gonflé avec le DMF ou le  $\text{CCl}_4$ ) avec l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, et une émulsion de styrène-acide acrylique [141] utilisant un sel double de fer et d'aluminium en présence d'un inhibiteur d'homopolymérisation.

Lenka [142] a étudié le greffage du méthacrylate de méthyle sur le Nylon 6 utilisant le système redox persulfate - Ag(I). Le mécanisme de production d'entités radicalaires responsables du greffage a été envisagé de la manière suivante :



( $\text{SO}_4^{\cdot-} = \text{R}^{\cdot}$ ) réagit avec les groupements présents sur le squelette du nylon pour produire des macroradicaux.

Le greffage a été suivi à différentes concentrations de monomère, d'amorceur, d'acide, d'ion  $\text{Ag}^+$ , et à différentes températures. L'effet de certains sels neutres comme  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{LiNO}_3$  et  $\text{CuSO}_4$ , a été étudié. Le taux de greffage en présence de ces sels suit l'ordre suivant :



Kotake et Kojima [143] ont greffé du styrène sur du Nylon teint, utilisant le système persulfate d'ammonium et découvrent que les groupements quinones et nitrite appartenant aux colorants, inhibent la réaction de greffage. En effet, il a été constaté que l'énergie d'inhibition des colorants acides est beaucoup plus basse que celle de l'hydroquinone, inhibiteur classique de polymérisation.

Le greffage du Nylon 6 6 (gonflé par l'acide formique en présence de l'acrylamide et le N-Vinyl pyrrolidone) par le système persulfate d'ammonium a été rapporté dans un brevet par Dupont [144].

Une variété de monomères vinyliques tels que l'acide acrylique [145-150], l'acide méthacrylique [147-151], l'acide acrylique-glycérine diglycidyl éther [152], le styrène [153-154], p-benzoyle oxystyrène [148,155,156] et l'acrylonitrile [157] ont été greffé sur les fibres de polyamides avec comme système d'amorçage, les ions persulfate. Le persulfate d'ammonium a été utilisé également comme amorceur pour greffer l'acrylate de butyle [158] sur les fibres de Nylon. les fibres obtenues ont un aspect qui ressemble beaucoup à la soie.

Shalaby, El Shahed, et Hebeish [159] ont synthétisé un copolymère d'acrylonitrile-g-Nylon 6 sans formation d'homopolymère, en utilisant le système redox  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Cu(II)}$  comme amorceur.

La copolymérisation de l'acrylamide et de l'acide méthacrylique sur le Nylon-6 avec le système redox persulfate de potassium / thiosulfate de sodium a été étudié par des chercheurs russes [160-161]. L'utilisation du système  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Cu (I)}$  a donné un taux de greffage de 39 % contre seulement 4,3% en l'absence de Cu (I).

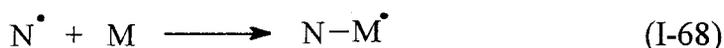
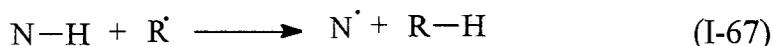
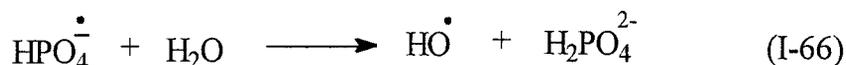
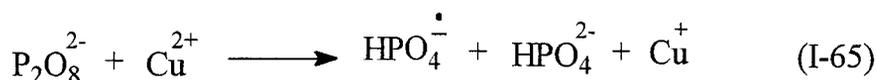
Récemment, Namisaki et Sassai [162] ont rapporté dans un brevet une nouvelle technique pour greffer le méthacrylamide sur les fibres de Nylon 6 utilisant le persulfate d'ammonium. Au lieu de traiter les fibres dans le milieu réactionnel contenant en même temps le monomère et l'amorceur, ils ont traité les fibres de nylon en deux étapes, avec

une solution de persulfate d'ammonium, ensuite avec une solution de monomère après un traitement de lavage.

### I.3.1.7.2 Les ions perphosphate

Nayak et ses collaborateurs ont utilisé l'ion perphosphate comme amorceur pour greffer des monomères vinyliques sur la laine [163-166], la soie [167], et les fibres cellulosiques [168].

L'utilisation du système redox perphosphate-Cu(II) comme amorceur pour la copolymérisation du méthacrylate de méthyle sur les fibres de Nylon 6 a été étudié à des concentrations variables de monomères, d'amorceurs, d'acide, de Cu(II), et à différentes températures [169]. Il a été constaté que la présence des ions Cu(II) facilite la dissociation du perphosphate pour produire les radicaux  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  et  $\text{HO}^{\cdot}$  ( $\text{R}^{\cdot}$ ). Ces radicaux réagissent avec le Nylon, produisant des macroradicaux de Nylon capable d'amorcer la réaction de greffage comme le montre le schéma réactionnel suivant :



Lenka [170] a utilisé l'ion perphosphate pour greffer le méthacrylate de méthyle sur le Nylon 6. La réaction a été effectuée par addition de sels inorganiques tels que  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{MnSO}_4$ , etc. Le taux de greffage en présence de ces sels suit l'ordre suivant:



Cet ordre dépend selon l'auteur à la capacité de ces sels à catalyser l'étape de propagation.

### I.3.1.8 Amorçage par des méthodes chimiques diverses

Kosai, Higashino, et Nishioka [171] ont effectué le greffage du Nylon 6 par un mélange binaire d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle dans une solution de  $\text{CaCl}_2$ - $\text{MeOH}$ . Ils ont observé que la vitesse du greffage est très élevée initialement ensuite elle décroît à des durées plus élevées.

Badische [172] a étudié la copolymérisation des monomères vinyliques sur des polycondensats contenant le groupement -CONH- par nitrosation du groupement amide avec le gaz  $N_2O_3$ .

Yamanouchi, Okatani, et Eguchi [173] ont rapporté dans un brevet, le greffage du poly(éthylène téréphtalate) par le méthacrylate de méthyle dans un mélange dioxane-eau à  $90^\circ C$  pour obtenir un taux de greffage de 92%. Le polymère greffé a montré de bonnes propriétés tinctoriales par rapport au polymère non greffé.

Le greffage des fibres de polyester avec le poly(éthylène glycol mono méthacrylate) en présence d'aldéhyde sulfoxyde de sodium a été examiné par Takahashi, Seki, et Okamoto [174] dans le but d'améliorer les solidités au lavage.

Korshak et al.[175] ont obtenu des rendements élevés de greffage des fibres de Kapron avec un mélange de monomère styrène-acrylonitrile dans des proportions 1:3 en activant la surface des fibres par l'ozone et un traitement à l'air chaud.

Hebeish et ses collaborateurs [176] ont greffé des fibres de Nylon 66 par le méthacrylate de méthyle en présence du mélange diméthylaniline-chlorure de benzène-AcOH et un mélange  $H_2O-EtOH$  à  $70^\circ C$ .

Comme nous venons donc de le voir, la plupart des greffages des matériaux, sont obtenus par des actions chimiques, en milieu liquide. Cette tradition est encore très répandue dans le domaine du textile.

Cependant, le développement de nouvelles sources d'énergie électrique permet actuellement l'apparition de procédés industriels innovants, comme le bombardement électronique ou ionique et l'utilisation de plasmas pour le greffage des surfaces textiles.

On peut penser que ces nouvelles technologies devraient connaître un essor important dans les années à venir. Elles pourraient en effet être amenées à "supplanter" les traitements aqueux compte tenu de leurs multiples atouts. En effet ces méthodes sont avant tout simples à mettre en œuvre et consomment peu d'énergie. De plus elles permettent d'importantes économies d'eau (un traitement par voie sèche élimine les opérations de séchage et de rinçage des voies humides) et évitent le rejet d'effluents toxiques. Ces avantages peuvent se révéler capitaux compte tenu des normes de plus en plus strictes en matière de rejets et de protection de l'environnement.

### **I.3.2 AMORÇAGE PAR IRRADIATION**

L'amorçage par irradiation est l'une des méthodes les plus importantes pour greffer une large gamme de monomères vinyliques sur une large variété de polymères naturels [177-187] et synthétiques [188-195]. La littérature à ce sujet est très riche.

Des centres actifs radicalaires peuvent être aisément formés sur les chaînes macromoléculaires lorsque celles-ci sont irradiées par la lumière ultraviolette (UV) ou les rayonnements ionisants, comme les rayons  $\gamma$ , les rayons-x ou même des électrons accélérés. Bien que les énergies mises en jeu soient d'un ordre de grandeur très différent, il y a dans les deux cas formation de molécules excitées intermédiaires, donnant naissance à des produits secondaires analogues. Le rôle de ce type d'amorçage est d'ioniser et exciter. Les molécules et les ions excités, induisent des radicaux libres capables d'amorcer une réaction de greffage.

Les sources habituellement utilisées pour l'amorçage par irradiation, se subdivisent en deux grandes catégories :

- 1- irradiation par des rayonnements  $\gamma$
- 2- irradiation par des rayonnements U V

On peut dans la pratique utiliser deux techniques différentes :

- la pré -irradiation :
  - ➔ le greffage s'effectue sur un polymère pré-irradié en présence d'air, ce qui conduit à la formation de peroxydes qui servent ensuite à l'amorçage.
  - ➔ le greffage s'effectue sur des radicaux piégés, qui ont été formés au préalable par pré-irradiation sous vide.
- irradiation simultanée ou mutuelle
  - ➔ le greffage s'effectue directement par irradiation simultanée de monomère et de polymère

Dans le cas où la première technique est utilisée, le substrat est irradié séparément avant de rentrer en contact avec le monomère. La deuxième technique consiste à irradier simultanément le substrat et le monomère. En effet, le support peut être placé dans une solution de monomère ou en présence de vapeur de monomère pour que tout le système soit irradié en même temps.

Ces différentes techniques donnent en générale naissance, en même temps qu'au polymère greffé, à des proportions variables d'homopolymère qui peuvent être réduites par des méthodes appropriées.

Le résultat va évidemment dépendre de la position des radicaux primaires formés par irradiation, et de ce fait, les polymères ont été classés en deux catégories, suivant leurs comportements vis-à-vis des rayonnements en absence de monomères :

a / Les polymères qui se dégradent sous l'action des rayonnements (surtout les rayonnements ionisants), en raison de la rupture des chaînes macromoléculaires.

Cette catégorie comprend en particulier tous les polymères vinyldéniques, c'est-à-dire qui renferment des atomes de carbone tétrasubstitués, comme le polyisobutène, le poly  $\alpha$ -méthylstyrène, les polyméthacrylates et les chlorures de vinyldène. Tous ces polymères ont des chaleurs de polymérisation relativement basses liées aux forces répulsives existant entre les substituants de deux motifs successifs. D'autres polymères appartiennent à cette catégorie, comme le poly(tétrafluoroéthylène) et les dérivés cellulosiques. La rupture de la macromolécule conduira à la formation de radicaux libres situés en bout de chaîne et donc, en présence d'un monomère, à celle des polymères séquencés.

b / Les polymères qui réticulent sous l'action des rayonnements ionisants, par suite de la formation de radicaux libres sur la chaîne macromoléculaire, la combinaison de ces radicaux conduisant au pontage. Cette catégorie comprend la majeure partie des polymères vinyliques, les polyéthylènes, les polyamides, les polyesters, les polydiènes, les polysiloxanes, etc. Les centres actifs formés fixeront donc éventuellement un monomère en donnant naissance à des copolymères greffés.

### ***1.3.2.1 Amorçage par des rayonnements $\gamma$ :***

L'amorçage par des rayonnements  $\gamma$  a été largement utilisé par plusieurs chercheurs pour greffer différents monomères sur les fibres de polyamide et de polyester. Les deux techniques citées précédemment, à savoir la pré-irradiation et l'irradiation simultanée ont été étudiées tout en utilisant des rayonnements  $\gamma$ .

Des mécanismes radicalaires et des mécanismes ioniques ont été invoqués pour rendre compte de la réticulation et du greffage des polymères sous l'action des radiations ionisantes.

Le principal effet de telles radiations sur une molécule est une ionisation : cette ionisation est suivie de ruptures de liaisons covalentes conduisant à des espèces radicalaires susceptibles d'amorcer le greffage ou la réticulation. Ces deux réactions peuvent se produire sous l'action des espèces ioniques primaires, mais celle-ci, extrêmement instables, ont une durée de vie très courte à l'état condensé. Il a été montré que, dans les conditions habituelles, seul le mécanisme radicalaire doit être envisagé[196].

Armstrong Jr. [197-198] a décrit le greffage d'une variété de monomères tel que l'acrylonitrile, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acétate de vinyle et le styrène sur le polyamide et le polyester par la technique de pré-irradiation utilisant une source de  $^{60}\text{Co}$ .

La diffusion et la cinétique [197] ont été étudiées, en fonction des paramètres de la réaction. Les résultats montrent que l'oxygène de l'air affecte la vitesse de formation et de terminaison de radicaux libres formés, et il a été admis que l'oxygène entre en réaction avant la formation de radicaux libres responsables de l'amorçage de la polymérisation, en réagissant avec des radicaux précurseurs ou des sites activés formant par la suite des sites inactifs.

L'amorçage en phase vapeur des fibres de polyamide et de polyester utilisant des radiations  $\gamma$ , a été investigué [198] afin d'étudier les points suivants :

a / Les variables affectant le taux de greffage.

b / La modification des propriétés des fibres par greffage.

c / La cinétique et la diffusion de la phase vapeur au cours de la réaction de greffage.

Le taux de greffage dépend en fait de la réactivité de la fibre et du monomère. L'ordre de réactivité des fibres est Nylon > Polyester, et l'ordre de réactivité des monomères étudiés est : acrylate de méthyle > acrylate d'éthyle > acrylonitrile > butadiène > acétate de vinyle > méthacrylate de méthyle > chlorure de vinyle > styrène.

Les durées de vies des radicaux libres produits sont suffisamment longs, ce qui a rendu l'utilisation de la technique de pré-irradiation possible.

Le Nylon greffé avec le styrène possède une meilleure résistance aux intempéries, alors que la stabilité dimensionnelle à 290°C est améliorée après greffage avec l'acrylate d'allyle ou l'acide acrylique.

Kurilenko et ses collaborateurs [199] ont greffé des fibres de Nylon et de poly(éthylène téréphtalate) par le styrène sous des irradiations  $\gamma$ . Les fibres ont été irradiées avant ou pendant leurs exposition à la vapeur de styrène. La cinétique de disparition des radicaux libres et la sorption des monomères montrent que le taux de greffage est déterminé par le taux de diffusion du monomère vers les radicaux libres. La croissance des chaînes latérales dans les zones amorphes provoque une diminution de l'orientation, de l'allongement à la rupture, et la diffusabilité des fibres de nylon 6 ; L'effet opposé a été constaté pour les fibres de poly(éthylène téréphtalate). Cette différence a été expliquée par la destruction des fibres de polyesters et la réticulation des fibres de polyamide.

Le greffage des monomères vinyliques en phase vapeur à 75° F/ 1 atm, sur le nylon et le polyester pré-irradiés a été étudié à différentes durées : 1, 2, 4, 8 et 16 heures en présence de la vapeur d'eau. L'effet d'autres milieux réactionnels tels que MeOH, EtOH, HCHO, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et CCl<sub>4</sub> ont également été étudiés par Junken [200].

L'amorçage par irradiation de la réaction de greffage de l'acide acrylique sur les fibres de polyamide et de polyester à été effectué par Rao et Rao [201]. Les taux de greffage de l'acide acrylique sur le Nylon 6 sont plus élevés que sur les fibres de polyester.

Rao et Lokhande [202] ont comparé le greffage chimique et le greffage par irradiation de l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylonitrile et l'acétate de vinyle sur des fibres de polyester. Ils ont conclu que les résultats du greffage par irradiation sont meilleurs que ceux obtenus par greffage chimique parce que la formation d'homopolymère a pu être évitée. Les fibres greffées ont vu leurs résistance mécanique diminuer, l'hydrophilie augmenter, le rendement tinctorial amélioré, ainsi qu'une amélioration des propriétés antistatiques comparées aux fibres non greffées.

Kei et ses collaborateurs [203] ont étudié le greffage de l'acide méthacrylique et le méthacrylate de méthyle sur des fibres de Nylon 6 et de polyester utilisant la technique de pré-irradiation par des rayons  $\gamma$  à partir d'une source  $^{60}\text{Co}$ .

Le nylon a été modifié par différents chercheurs [204-217] utilisant des radiations  $\gamma$  en lui greffant du styrène et de l'acrylonitrile. Les cinétiques du procédé ont été étudiées en mesurant le taux de consommation des radicaux libres et l'augmentation de la masse de l'échantillon de départ. Dasgupta [215], a vérifié que la cristallinité des fibres reste inchangée et a proposé de ce fait que la distribution des greffons se passe uniquement dans les zones amorphes.

L'acide acrylique a été greffé sur le Nylon utilisant une source  $^{60}\text{Co}$  à température ambiante [218-221]. L'amorçage par des radiations  $\gamma$  pour greffer le N-vinyle pyrrolidone sur des fibres de polyesters a été rapporté par Slobodanka [222]. L'effet des radiations  $\gamma$  sur la réaction de greffage en solution aqueuse de 70/30 à 10/90 N-vinyle pyrrolidone/ $\text{H}_2\text{O}$  et une dose de ( 0,1-15)  $10^4$  Gy a été examiné. La quantité de monomère greffé augmente, lorsque la dose des irradiations et la concentration en monomère augmentent. Les fibres greffées avec le N-vinyle pyrrolidone à des doses d'irradiation  $> 4 \cdot 10^4$  Gy ont montré de bonnes solidités au lavage. Le taux de reprise de l'humidité augmente 12 fois quand les fibres de polyester sont greffées par 30 % de N-vinyle pyrrolidone.

Hsieh [223] a étudié l'effet de différents agents gonflants ( solvants ) à des doses variables de radiation  $\gamma$  pour greffer de l'acide acrylique, l'acétate de vinyle, l'acrylate de méthyle et la N-vinyle-2- pyrrolidone sur des fibres de polyester. Il a en outre rapporté que le rendement de la copolymérisation ainsi que la reprise d'humidité sont nettement plus importants dans le cas de l'acide acrylique, que dans le cas de l'acétate de vinyle ou le méthacrylate de méthyle. Le DMSO, a montré ses performances comme étant le meilleur agent gonflant pour le polyester.

Le greffage des composés organobromés et organophosphorés [224] par l'intermédiaire des radiations  $\gamma$  sur du polyester ou un mélange coton - polyester a nettement amélioré le comportement au feu de ces matériaux. Le meilleur résultat avec le mélange coton - polyester, a été obtenu avec un mélange de monomères organobromé et organophosphoré.

Le greffage du poly(éthylène téréphtalate) avec de l'acide acrylique en présence d'un catalyseur de cuivre, d'agents gonflants, et des additifs optionnels inhibiteurs de l'homopolymérisation sous radiations  $\gamma$ , a été rapporté dans un brevet par Blin et ses collaborateurs [225].

Faterpekar et Potnis [226] ont effectué le greffage du poly(éthylène téréphtalate) avec l'acétate de vinyle en utilisant les rayonnements  $\gamma$ . Les fibres greffées ont vu leur limite d'élasticité augmenter de 19-20%, l'allongement à la rupture augmenter de 16 %, et de considérables améliorations des caractéristiques tinctoriales. Les effets des solvants et de  $\text{CuSO}_4$  sur le greffage ont été décrits.

Kong et al [227] ont rapporté que la dose des radiations  $\gamma$  qui induit le greffage de l'acide méthacrylique et le méthacrylate de méthyle sur les fibres de polyester, est respectivement proportionnelle à 0,49 et 0,36 de l'énergie d'irradiation. Ils ont aussi constaté que l'importance du greffage croît en fonction de la durée de l'irradiation, de la concentration de l'agent gonflant, et la concentration en monomère. Les fibres de polyesters greffées avec l'acide méthacrylique ont montré une amélioration du taux de reprise d'humidité et par conséquent une amélioration des propriétés antistatiques, comparé aux fibres non greffées.

Davis [228] a investigué l'effet des différents paramètres tel que la dose de l'irradiation, les solvants, la concentration en monomère, la structure de l'étoffe, et l'inhibiteur, sur la réaction de greffage du méthacrylate de méthyle sur le Nylon. La résistance mécanique, la résistance à l'eau, et la résistance aux attaques chimiques et biologiques du matériau résultant, ont été étudié de près, et des suggestions sur le développement à grande échelle du procédé ainsi que des études économiques ont été effectuées.

Des chercheurs russes [229-230] ont étudié la cinétique de la réaction de greffage utilisant des rayonnements  $\gamma$ , de l'acrylonitrile sur des fibres de polyamide en faisant varier une large échelle de paramètres comme la durée de la réaction, la concentration en monomère, la température et la pression.

Malcom et Randal [231] ont utilisé la technique de l'irradiation mutuelle par des rayonnements  $\gamma$ , pour greffer l'acide acrylique sur le Nylon 6. Des méthodes ont été décrites pour séparer l'homopolymère, et le Nylon greffé. Le copolymère greffé pur dans sa forme méthylé, a été caractérisé par la diffusion de la lumière (DDL) dans un mélange de solvants pour trouver le poids moléculaire réel ( $3,2 \cdot 10^6$ ). Les poids moléculaires des

greffons et le polymère tronc ont été déterminés, et leur comparaison a montré que la molécule de copolymère est composée d'environ 7 unités de Nylon et 17 unités de poly(acrylate d'éthyle). Le transfert de chaîne et la terminaison bimoléculaire durant le greffage ont été proposés comme facteurs probables contribuant à obtenir une structure branchée du copolymère.

Différents monomères tel que le méthacrylate de méthyle [232-234], l'acide méthacrylique [235-237], et le styrène [238] ont été greffés sur le nylon 6 par irradiation. Le greffage de l'acrylamide [239-243] et ses dérivés, tel que le N-méthylol acrylamide [239, 244-247], a été étudié par différents chercheurs.

Skyles et Thomas [239] ont rapporté la réaction de greffage de la 4-vinyle pyridine et de l'acrylamide sur du Nylon 6 6 utilisant des rayons  $\gamma$ . Le polymère a été irradié dans l'air, ensuite chauffé dans une enceinte en présence du monomère à 70-75°C. Ils ont conclu que l'irradiation mutuelle donne de meilleurs résultats par rapport à la technique de pré-irradiation.

Différentes procédures de greffage ont été discutées et comparées par Sumitomo et Hachihama [248, 249]. Ils ont conclu que la pré-irradiation du Nylon dans l'air suivi d'un chauffage dans le monomère (acrylate d'éthyle) à 60-100°C donne de meilleurs copolymères comparés à ceux obtenus par l'irradiation mutuelle. Les observations de Sumitomo ont été confirmées plus tard par Skyles et Thomas [239]. Okamura et ses collaborateurs [250], contrairement aux observations de Sumitomo et Hachihama, qui pensent que la pré-irradiation suivie d'un traitement avec le monomère exempt d'oxygène, produit un copolymère possédant de meilleures propriétés mécaniques. L'irradiation d'un polymère en présence d'azote donne un matériau réticulé. Armstrong et Rutherford partagent le même avis [251-253].

Une autre étude [254] a démontré que la méthode qui représente le plus de commodité pour l'amorçage consiste à irradier le polymère dans l'air suivi d'un chauffage dans une solution de monomère ou sa vapeur. L'utilisation de ce type de méthode a l'avantage de produire au moment voulu des radicaux libres par désintégration des peroxydes et hydroperoxydes introduits dans la matière durant l'irradiation en présence d'air ou d'oxygène. Cette méthode ne nécessite pas des conditions atmosphériques contrôlées. Par contre, si la dose d'irradiation n'est pas proprement contrôlée, le polymère risque de subir une dégradation excessive. Cet inconvénient, rend l'utilisation de cette méthode assez délicate. Les copolymères obtenus par cette technique ne sont pas totalement exempt d'homopolymère.

### ***1.3.2.2 Amorçage par des rayonnements ultraviolets (UV)***

La méthode photochimique a été employée par de nombreux chercheurs pour amorcer la réaction de greffage des fibres de polyamide et de polyester avec divers

monomères. Ce type d'amorçage a été appliqué en utilisant un rayonnement ultraviolet caractérisé par des basses longueurs d'ondes qui se situent à la limite du domaine UV.

Dans le cas de l'amorçage photochimique, les sites de la réaction sont produits par des groupements sensibles faisant partie du polymère tronc et qui absorbent ce type de radiation, tandis que dans le cas de l'amorçage radiochimique [rayons  $\gamma$ ,... ] ces sites peuvent se situer sur n'importe quel groupement de la chaîne de polymère vu que l'absorption des irradiations par la matière est peu sélective.

Généralement, des agents photosensibilisateurs sont employés pour accroître l'efficacité de l'amorçage en abaissant l'énergie d'activation. L'emploi de ces agents est dû à la faible énergie des radiations ultraviolettes.

Plusieurs types de sources ont été employés pour le greffage de fibres de polyester et de Nylon. Citons par exemple la lampe de mercure à haute pression capable de produire des radiations de 300 nm, la lampe de mercure à basse pression donnant lieu à des longueurs d'onde de 250 nm, et les lampes de tungstène.

Howard, Kim, et Peters [235] ont employé le benzophénone comme photosensibilisateur pour amorcer le greffage de l'acide méthacrylique sur un film de Nylon 6. Mukherjee, Sachdev, et Gupta [255] ont étudié le greffage par photo-induction des fibres de Nylon 6 avec l'acrylamide en présence d'une solution aqueuse de fructose à 70°C utilisant une lampe à vapeur de mercure de 400W. L'effet de la durée de la réaction, la concentration en monomère et en fructose sur la réaction de greffage ont été étudiées. Il a été observé que le taux de conversion de l'acrylamide, croît d'une façon continue avec la durée de la réaction, tandis que le taux de greffage croît au début ensuite il chute. Le fructose a été employé à basse concentration durant le greffage (5 mmole /l), et a engendré une augmentation du taux de conversion, du taux de greffage, et du rendement en homopolymère, par rapport à la réaction conduite sans fructose.

L'utilisation du fructose a également été employée [256] dans la photopolymérisation du méthacrylate de méthyle sur les fibres de Nylon 6 par les radiations UV dans différents milieux réactionnels (eau-méthanol, eau-ethanol, et eau-propanol). L'influence de la concentration en monomère, de la durée de polymérisation, de la concentration en fructose, ainsi que l'effet du milieu réactionnel ont été aussi examinés.

Le taux du polymère greffé sur le nylon est fonction de la concentration en monomère et de la durée de la réaction. Il a aussi augmenté jusqu'à une concentration en fructose de 15 mmole/l, ensuite il diminue. Le taux de greffage a montré une décroissance dans l'ordre suivant selon la nature du milieu réactionnel :

eau-méthanol > eau - ethanol > eau - n-propanol.

Le greffage du Nylon 6 [257] a été effectué en utilisant le méthacrylate d'éthyle comme monomère dans divers milieux eau - alcool (i.e., eau - méthanol ; eau - éthanol ; eau- n-propanol; dans une proportion eau:alcool (1/1)) à 70°C utilisant une lampe à arc de carbone comme source de l'amorçage photochimique.

Des monomères vinyliques tel que l'acide acrylique et l'acrylamide [258] ont été greffé photochimiquement sous atmosphère d'azote sur le poly(éthylène téréphtalate) dans un procédé continu de pré-imprégnation et d'irradiation. La quantité du poly(acide acrylique) greffée, mesurée par titrage, est 0,821 et 1,528 mg/ m<sup>2</sup> avec des concentrations en acide acrylique de 1,5 M et 2,0 M respectivement, dans la solution de pré-imprégnation pour un temps d'irradiation de 10 secondes. La teinture des fibres de PET greffées avec l'acide acrylique mesurée par absorption d'UV, a été améliorée. La concentration d'amorceur et en monomère, ainsi que le la nature du solvant utilisé affectent le rendement en greffage. L'acétone était relativement le meilleur solvant comparé à la méthyle éthyle cétone et à la méthyle propyle cétone.

Calgari, Selli, et Bellobono [259] ont étudié le greffage photochimique de colorants azo-acryliques sur des surfaces polymères. L'induction photochimique du greffage de quatre colorants azoïques substitués par des groupements acryloxy sur des films de polycaprolactame, et de poly(éthylène téréphtalate) a été investigué en suivant la cinétique à 25°C dans le DMF par des irradiations polychromatiques. Il a été observé à la fin de la réaction, que l'état de la surface greffé n'était pas affecté par la concentration des colorants dans la solution, mais dépend sensiblement de la nature chimique des polymères et des colorants.

Ishibashi et Tamayaki [260-262] ont employé une lampe à mercure haute pression et également le rayonnement solaire comme sources de lumière ultraviolette pour amorcer le greffage photochimique du styrène sur le Nylon 6. Les effets de la longueur d'onde, du solvant, et des conditions atmosphériques sur le greffage ont été étudiées. Ces auteurs ont constaté, que les longueurs d'ondes > 300 nm sont plus efficaces que les basses longueurs d'ondes et que la vitesse de la réaction de greffage est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse. Ces résultats ont été confirmés par Kanchan et ses collaborateurs[263-264]. Ils ont également constaté que la présence d'oxygène dans le système était indispensable, et ils ont en conséquence proposé un mécanisme d'amorçage mettant en jeu la formation de peroxydes et d'hydroperoxydes sur le Nylon 6.

Okoniewski et Zawadzka [265] ont de même irradié le poly(éthylène téréphtalate) par des irradiations UV en créant des peroxydes sur le polymère tronc permettant ainsi le greffage de l'acide acrylique. La présence de photosensibilisateurs telle que le benzophénone et le salicylate de méthyle ont permis de raccourcir la durée de la réaction de 2 à 5 fois tout en améliorant le taux de greffage.

Howard, Kim, et Peters [235] ont étudié le greffage photochimique du Nylon 6 utilisant une lampe à arc de mercure basse pression comme source UV en présence de

benzophénone. Ils ont constaté que la réaction de greffage n'est efficace qu'à basse concentration en monomère. L'étude de la durée de l'irradiation a montré que le temps requis pour décomposer le benzophénone (5 min) est suffisant pour avoir de bons résultats.

Le copolymère de polyacrylamide-g-nylon préparé par amorçage photochimique a été caractérisé, et certaines de ses propriétés ont été évaluées par Mukherjee, Sachdev et Gupta [231]. Les résultats montrent que la viscosité intrinsèque du copolymère greffé augmente continuellement avec le taux de greffage, alors que la stabilité thermique du copolymère diminue au fur et à mesure que la quantité de greffage augmente. Le taux de reprise de l'humidité, le diamètre, et la densité croient avec le pourcentage de greffage. Le rendement tinctorial avec les colorants acides du copolymère greffé a diminué avec l'accroissement du taux de greffage, tandis que les colorants dispersés ont montré une amélioration du rendement jusqu'à un taux de greffage de 28,9% suivi d'une baisse de rendement tinctorial pour des taux de greffage plus élevés.

Lenka et Nayak ont employé le N-bromosuccinimide (NBS) [266] et le  $\gamma$ -bromopicoline, [267] comme photosensibilisateurs pour greffer le méthacrylate de méthyle sur des fibres de Nylon 6. Les conditions de la réaction de greffage, telle que la température, la concentration en monomère, la concentration en amorceur, et le milieu réactionnel ont été étudiées. La réactivité de divers solvants exprimée en terme de taux de greffage suit l'ordre :

éthanol > méthanol > DMF > chloroforme > tétrachlorure de carbone.

Kachan [230] a effectué une étude comparative sur la réaction de greffage de l'acrylonitrile sur des fibres de polycaprolactam utilisant les techniques radiochimique et photochimique à 20°C, 40°C, et 60°C. Avec les deux techniques, les taux de greffage sont très proches et ils décroissent pour de longues durées, et des températures élevées.

Gnip et al. [268,269] ont étudié la copolymérisation photochimique de l'acrylonitrile sur des fibres de Kapron dans un réacteur de verre transparent. L'acrylonitrile introduit à une pression de  $\sim 0,1$  atm. et à une température de 20 - 60°C dans le réacteur a été exposé à des rayonnements UV provenant d'une lampe à vapeur de mercure. Le rendement du procédé est multiplié par un facteur 2,5 lorsque la longueur d'onde passe de 253,7 nm à 365 nm. La quantité d'homopolymère formé dans ces conditions est inférieure à 2%. L'étude cinétique a montré que la vitesse initiale du greffage est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse et que le greffage est beaucoup plus rapide au début de la réaction.

La cinétique de la réaction de greffage de l'acrylonitrile sur les fibres de Kapron après 1 heure d'irradiation avec la lumière UV a été déterminée. Le rapport de la constante de vitesse de propagation sur la constante de vitesse de terminaison des chaînes des greffons poly(acrylonitrile) a été calculé. A 20°C, 40°C, et 60°C ce rapport prend la

valeur 1,58 ; 1,03 ; et  $0,45 \cdot 10^{-2}$  cm respectivement. L'énergie d'activation apparente,  $E = -5,7$  Kcal/mole, l'énergie d'activation de terminaison des chaînes  $E_0 = 2,2$  Kcal/mole et l'énergie d'activation de la croissance des chaînes  $E_p = E + \frac{1}{2} E_0 = -4,6$  Kcal/mole.

Needles [270] a photocopolymérisé un mélange d'acrylamide et d'acrylate de méthyle sur le Nylon à des quantités significatives durant des temps relativement courts d'irradiation (de l'ordre de 2 heures) en présence de l'antraquinone-2,6 disulfonate de sodium comme photosensibilisateur. Il a constaté que la présence de l'oxygène dans le milieu réactionnel n'a pas d'effet d'inhibition sur la réaction de greffage photochimique, par contre sa présence favorise la réduction du taux et de la masse moléculaire de l'homopolymère formé.

Le greffage du styrène [271] sur les fibres de Nylon 6 en l'absence de solvant et de photosensibilisateur utilisant la technique de l'irradiation mutuelle avec une lumière de 300 nm de longueur d'onde, n'est que très peu efficace à une température au-dessus de 60°C. En outre, des expériences menées dans le méthanol, l'éthanol, et le butanol (avec 30% en volume de monomère) à 25°C, ont permis d'obtenir un effet accélérateur marqué de la vitesse de la réaction. Le greffage était extrêmement ralenti quand le tétrachlorure de carbone était ajouté au méthanol (agent de transfert de chaîne). Les alcools étaient essentiels pour favoriser la pénétration du monomère à l'intérieur des fibres de Nylon, mais nullement indispensables pour amorcer le greffage.

Herzog [272] a amélioré les propriétés permanentes de retardement au feu du Nylon 6 en greffant un mélange équimolaire d'acrylamide - monomère phosphoré, sous UV en présence de la benzoïne ou la benzophénone.

Pasechink et al. [273] ont effectué une étude microscopique ainsi qu'une étude par diffraction des rayons-x sur du Kapron photogreffé avec l'acrylonitrile. Ils ont remarqué que les greffons de poly(acrylonitrile) se situent uniquement à la surface de la fibre.

Ogiwara, Kubota, et Toshio [274] ont réalisé une réaction de photoinduction pour greffer le méthacrylate de méthyle sur le Nylon 6 dans des solutions aqueuses contenant des agents gonflants tels que le phénol ou l'alcool de benzoyle. Les solvants organiques étaient employés en présence de benzophénone ou  $FeCl_3$  comme sensibilisateur. Il a été constaté d'après les spectres ESR effectués, que tous ces facteurs favorisent la formation de radicaux.

### ***1.3.2.3 Méthodes diverses***

D'autres méthodes ont été explorées par un certain nombre de chercheurs pour greffer les fibres de polyester et de nylon avec une variété de monomères utilisant des accélérateurs d'électrons, des tubes de rayons-x, etc.

Le greffage de l'acrylate d'éthylène glycol sur les fibres de polyamide et de polyester a été étudiée par Pruzinec et Varga [275]. L'exposition des tissus de Nylon 6 6

ou de polyester pré-imprégnés dans une solution aqueuse d'acrylate d'éthylène glycol à un faisceau d'électrons accéléré à permit de réaliser tout d'abord le greffage, ensuite la réticulation. Pour le Nylon 6 6, une dose d'environ 60 kGy est suffisante pour produire 20% de réticulation, par contre une dose d'électron de 100 kGy n'arrive pas à produire plus que 3% de réticulation des fibres de polyester. Ainsi cette méthode qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques des étoffes textiles est envisageable pour le Nylon 6 6, mais ne présente pas beaucoup d'intérêt pour le polyester.

Le greffage de l'acide acrylique sur les fibres de polyester en irradiant par un faisceau d'électrons accélérés (20 Mrad) sous une atmosphère contenant une concentration en oxygène  $\leq 500$  ppm, a été rapportée dans un brevet par Inoue et Fujii [276].

Urakmami et Okada [277] ont rapporté le greffage de l'acide acrylique sur un tissu de polyester sous l'action des irradiations d'électrons accéléré (0,25 Mrad/sec). Ils ont obtenus 25 % de taux de greffage pour seulement 2 secondes d'exposition à 100°C. Le sel de sodium du copolymère montre une remarquable amélioration de l'hydrophilie.

Veseley et Provaznikova [278] ont étudié l'influence du greffage de l'acide acrylique sur quelques caractéristiques thermo-analytiques du polyamide. Le greffage d'un tricot de Nylon 6 par l'acide acrylique au moyen d'un bombardement électronique fait chuter la masse Mn et la température de décomposition. A taux de greffage élevés la température de décomposition est plus touché que la masse macromoléculaire Mp. Le niveau optimum de greffon à ajouter est de 3 à 5% correspondant à une amélioration maximale de l'hydrophilie.

Potnis, Shetty, et Jaiparkash [279] ont rapporté le greffage du nylon en utilisant un accélérateur de type Van de Graff. Le faisceau accéléré produit, est intrinsèquement homogène en énergie.

Divers monomères tel que le méthacrylamide, l'acrylamide, le méthacrylate de méthyle [280,281], et l'acide acrylique [282,283] ont été greffés sur le Nylon 6 bombardés avec un faisceau d'électron partiellement protégé (400 KeV, 10 Mrad) dans des zones prédéterminées.

Le Nylon 6 6 a été greffé avec le N-vinyle-3-morpholinone par irradiation provenant d'un tube de type Marchlett OEG-50 [284], en opérant à  $50 \cdot 10^3$  V et 50 mA. Les fils irradiés ont été lavés, séché, et teint avec le colorant Sevron brillant Rouge 4G à une nuance de 2 % pendant 1 heure à l'ébullition. Une nuance rouge foncé a été obtenue alors qu'avec les fibres non greffé, le rendement tinctorial est très faible avec le même type de colorant

E.I. du pont de Nemours & Co [285] ont greffé le nylon 6 6 avec le 4-vinyle-pyridine afin de produire un copolymère biologiquement actif. Le Nylon 6 6 placé dans une solution à volumes égaux de MeOH et de 4-vinyle-pyridine à 65°, a été irradié à

2mev. pour ajouter 20 % en poids au polymère de départ. Le produit est ensuite porté sous reflux dans une solution de 10 % de BuBr dans MeOH pour quaterniser 55 % des groupements pyridyl. Les groupements actifs contenus dans les chaînes greffées sur le Nylon 6 6 protègent des attaques par les micro-organismes.

Les rayons-x sont produits par excitation ou par abstraction d'électrons. Les photons de rayons-x dans la gamme énergétique de 10 à 100 Kev sont obtenus à partir de tubes habituels de rayons-x employés dans les études cristallographiques. En utilisant de tels tubes jusqu'à un courant d'électron de 50 mA, il est possible d'irradier des couches minces de matières avec des doses très élevées (jusqu'à  $10^6$  rad/min). Le greffage du nylon a été largement mené par ce type d'appareillage [286-290].

Vlasov et al. [291] ont greffé l'acrylonitrile sur le polyamide en phase gazeuse utilisant des rayons-x comme source d'irradiation. La dépendance du taux de greffage de la pression de vapeur du monomère, la sorption des fibres, la température de la réaction (40-100°C), et les doses d'irradiation ont été examinés.

### **I.3.3 AMORÇAGE PAR LE PLASMA**

Les technologies plasmas emploient des réactifs gazeux excités par un flux d'électrons. On désigne sous le nom de plasma, un milieu gazeux hors équilibre mettant en œuvre des espèces chargées (ions, électron) et non chargées (molécules dissociées, particules excitées très réactives, radicaux) ainsi que des radiations UV.

Dans leur état normal, les gaz sont des isolants électriques. Cela est dû au fait qu'ils ne contiennent pas de particules libres chargées, mais seulement des molécules neutres. Cependant, si on leur applique des champs électriques assez intenses, ils deviennent conducteurs. Les phénomènes complexes qui se produisent alors, portent le nom de décharge dans les gaz et sont dus à l'apparition d'électrons et d'ions libres. Le résultat d'une décharge dans un gaz est donc la production d'un gaz ionisé contenant des électrons et des ions positifs en quantité égale, ainsi que des molécules neutres.

La polymérisation par plasma se produit lorsqu'un monomère gazeux à basse pression est soumis à une décharge électrique pouvant provoquer la formation d'un plasma. Les mécanismes de propagation semblent faire intervenir des espèces radicalaires aussi bien qu'ioniques.

Différentes sources d'énergie peuvent produire un plasma : champ micro-ondes, induction radiofréquence, arc électrique, décharge couronne. Les plasmas existent dans une vaste gamme de température et de pression.

Les plasmas constituent en fait un quatrième état de la matière, après les solides, les liquides et les gaz. Les propriétés spéciales des plasmas sont dues au long rayon d'action de la force entre particules : un électron ou un ion interagit à chaque instant avec beaucoup d'autres. La réactivité chimique des espèces présentes dans les plasmas est très

grand car les teneurs en radicaux sont élevées (10 à 50 % du flux gazeux) et la cinétique des réactions qui s'y produisent est extrêmement rapide. De plus les propriétés acido-basiques et oxydo-réductrice des plasmas sont dix fois plus élevées que celles des milieux liquides.

La chimie sous plasma trouve ainsi de nombreuses applications dans le domaine de traitement des surfaces textiles, et en particulier le greffage.

Pei et Zhou [292] ont effectué une étude sur le greffage d'une étoffe de poly(éthylène téréphtalate) dans un milieu plasma à décharge radiofréquence. Ils ont montré que la mouillabilité et les propriétés d'adhésion du polyester ont été amélioré par un traitement plasma à basse température suivi d'un greffage par l'acide acrylique. Cette même étude montre que le taux de greffage augmente avec la pression du gaz du milieu plasma, la concentration en monomère, la température ( $< 90^{\circ}\text{C}$ ), et la durée (3h). La même technique a été utilisées par Pimonenko et ses collaborateurs [293], pour greffer le 2-hydroxyéthyl méthacrylate sur le Nylon 6.

Le greffage de l'acide acrylique à la surface des fibres de poly(éthylène téréphtalate) a été investigué en utilisant un traitement de plasma froid [294,295]. Un plasma d'argon a été choisi comme amorceur des fibres de PET, suivi d'une copolymérisation en présence de la vapeur de l'acide acrylique. Les modifications morphologiques de la surface des films de PET greffés, ont été évalué par SEM et un testeur de rugosité. Les caractéristiques du copolymère et les taux de greffage ont été évalués par SEM et FT-NMR, respectivement.

Une étoffe de poly(éthylène téréphtalate) a été traitée en milieu plasma dans un mélange de gaz à différentes concentrations d'oxygène dans l'Argon, suivi par un greffage à la surface avec l'acide acrylique en phase vapeur [296]. Toutefois, la quantité de monomère greffée décroît uniformément quand la teneur en oxygène augmente dans le gaz de plasma, mais devient importante quand le polyester est traité dans de l'oxygène pur. Quand la réaction du greffage a été effectuée en faisant appel à des radicaux libres (en utilisant un mélange monomère-oxygène), le rendement du greffage décroît d'une manière drastique (virtuellement jusqu'à zéro) quand la concentration en oxygène dépasse 50 %. Le polyester greffé avec l'acide acrylique est devenu aussi hydrophile que le coton naturel.

Le poly(éthylène téréphtalate) ainsi que d'autres matières textiles, ont été traité avec des solutions de monomères acryliques sous atmosphère d'Argon puis exposé à une décharge électrique afin d'obtenir des substrats greffés avec des composés acryliques et méthacryliques [297].

Récemment, Mori, Uyama, et Ikada [298] ont greffé l'acrylamide et le méthacrylate de glycidyle sur la surface des fibres d'aramide (Kevlar 49), dans le but de modifier leurs propriétés de surface. Le procédé consiste à traiter les fibres de Kevlar par

plasma, succédé d'une exposition à l'air afin d'introduire des peroxydes sur la surface des fibres. Les peroxydes contenus dans le polymère subissent ensuite une décomposition sous l'action des irradiations UV en présence du riboflavin comme photosensibilisateur dans une solution de monomère. La spectroscopie infra-rouge à transformé de fourrier (IRTF) et la XPS ont montré que les chaînes de greffon sont présente sur la surface de la fibre.

D'autres études ont été établies par Jin et al. [299] sur des fibres d'aramide (Kevlar 49). La surface des fibres aramide a été greffé par l'acide acrylique, et l'acrylate d'éthyle ainsi que leur mélange par plasma d'air froid. L'interface et l'adhésion entre les fibres d'aramide greffés et une résine époxy ont été étudié par le test de déchaussement effectué sur monofilament.

Simionescu et Macoveanu [300] ont étudié le greffage du poly(éthylène téréphtalate) par l'acrylamide sous l'action de radiofréquences. Ils ont montré que l'hydrophilie des fibres a été nettement amélioré. Les conditions optimales de greffage ont été déterminées : générateur d'énergie 1300W, durée de la réaction 5 min et 3 min respectivement pour les fibres et les fils de polyester.

## I.4 CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MORPHOLOGIQUES DES SURFACES

Afin de connaître la surface d'un matériau, il nous faudra donc étudier de près :

- sa morphologie : étude de la topographie et de la rugosité
- sa thermodynamique : étude du mouillage et des interactions solide-liquide
- sa structure et sa composition : étude spectroscopique et analytique

### I.4.1 MORPHOLOGIE

Etudier la morphologie consiste à définir l'écart observé entre une surface réelle et une surface parfaitement lisse. Il nous faut donc observer cette surface (par microscopie) et l'analyser sous l'angle géométrique (topographie).

Les techniques microscopiques utilisées jusqu'en début des années 80, ne permettaient de donner que des informations plutôt qualitatives que quantitatives.

Le développement d'une nouvelle génération de microscopes pouvant atteindre l'échelle atomique a rendu la quantification possible. Le premier né de la famille des microscopes à champs proche est le microscope à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscope). Sa conception a valu en 1986, le prix de Nobel de physique à ses inventeurs, G Binnig et M. Rohrer. Pour étudier à l'échelle nanométrique la topographie d'une surface, la microscopie à sonde locale est utilisée. Cette technique consiste à approcher une pointe à une surface à analyser et de réaliser une image topographique en balayant l'échantillon.

Ainsi lors de l'approche de la pointe de mesure et de la surface, il y a création d'une force résultant d'interactions complexes. Une première idée est donnée à partir du potentiel de Lennard-Jones qui traduit l'interaction entre deux molécules non polaires par la relation.

$$U_{L-J} = \frac{C_1}{r^{12}} - \frac{C_2}{r^6} \quad (I-69)$$

Le deuxième terme traduit les interactions attractives de type Van der Waals, et le premier terme à son origine dans la répulsion des nuages électroniques ( $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes). L'attraction de Van der Waals agit déjà à grande distance (des centaines d'angströms) alors que la répulsion électrostatique ne se fait sentir qu'à des distances de l'ordre du nanomètre lorsque les nuages électroniques des atomes de la surface et de la pointe commencent à se recouvrir. Dans les deux domaines, attractif et répulsif le gradient de force peut être utilisé pour mesurer toutes les variations de la distance pointe surface.

Le domaine attractif de Van der Waals est séduisant car il permet en théorie d'utiliser des forces très faibles ( $10^{-10} - 10^{-11}N$ ) ce qui garantit une mesure non destructive. La pointe est positionnée assez loin de la surface, à plusieurs nanomètres ; néanmoins il y a une perte de résolution. Ce mode de fonctionnement, bien que plus délicat et moins résolutif que le mode de fonctionnement dans le domaine répulsif, reste très étudié car il est prometteur pour l'imagerie des matériaux mous tels que des échantillons biologiques ou les liquides déposés en surface.

Dans le domaine répulsif pointe et surface sont en contact par leurs nuages électroniques. La force appliquée est alors plus forte, typiquement de l'ordre de  $10^{-8}N$ , et varie très vite avec la distance. C'est ce mode de fonctionnement couramment utilisé que la résolution atomique a été réalisée avec l'introduction de la microscopie à force atomique. Les études réalisées sur des fibres consistent à regarder la morphologie de fibre de polyéthylène haut module [301], de fibre de Kevlar [302], de fibre de carbone [303].

Nous venons de voir comment l'image d'une surface peut être réalisée à l'échelle nanométrique. Cependant pour évaluer l'état de surface, il faut effectuer des mesures de rugosité. Quant au critère de rugosité à prendre en considération, le choix est vaste (norme AFNOR E 05-15), ce qui laisse supposer qu'il n'en existe pas de général [304]. La rugosité ( $R_a$ ) est le critère le plus employé bien qu'il ne tienne pas compte des effets d'orientation et de fréquence de répétition des rugosités.

Le  $R_a$  représente la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts du profil par rapport à la ligne moyenne. Une surface (a) pourra avoir le même  $R_a$  qu'une surface (b).



**Figure I.1** Surfaces modèles ayant le même  $R_a$ .

D'autres critères sont souvent donnés :

$R_t$  : écart entre la hauteur maximale et le creux le plus profond,

$R_q$  : variance de la distribution des hauteurs.

#### **I.4.2 CARACTÉRISATION THERMODYNAMIQUE**

Cette partie sera consacrée à l'étude des interactions solides-liquides. Il faut en premier lieu connaître la nature des forces se développant à la surface d'un solide ou d'un

liquide nous permettant ainsi d'aboutir à la notion d'énergie de surface et de tension superficielle. Nous essayerons ensuite d'expliquer ce qui se passe si on dépose une goutte de liquide sur une surface solide non poreuse. La goutte forme un angle avec la surface du solide ou s'étale, alternatives qui dépendent du coefficient d'étalement. Dans le cas de formation de gouttes celles-ci ne seront pas toujours identiques. Nous en énumérerons les raisons. Enfin pour quantifier les interactions liquide-solide, il nous restera à expliciter la mesure des angles de contact formés entre la goutte de liquide et le solide sur des surfaces cylindriques de monofilaments.

#### ***1.4.2.1 Tension et énergie superficielles de liquide et de solide [305]***

L'énergie de surface notée ' $\gamma$ ' d'un composé à une température T, pression P et composition constante n, peut être définie d'un point de vue thermodynamique de la façon suivante :

$$\gamma = (\partial F / \partial A)_{T,P,n} \quad (I-70)$$

avec:

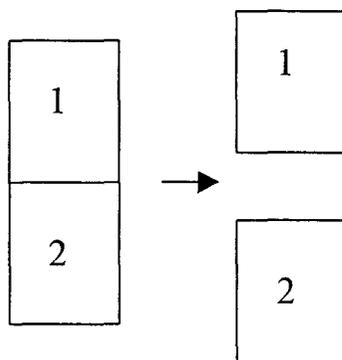
- F est l'énergie libre,
- A est la surface,
- $\gamma$  représente l'énergie qu'il faut fournir pour augmenter la surface A d'une unité

L'énergie de surface  $\gamma$  est exprimée soit en millinewtons par mètre ( $\text{mN.m}^{-1}$ ) pour les tensions superficielles des liquides, soit en millijoules par mètre carré ( $\text{mJ.m}^{-2}$ ) pour les énergies de surface des solides ou liquides.

A partir de l'énergie de surface on peut introduire la notion du travail d'adhésion et du travail de cohésion.

#### ***1.4.2.2 Travail d'adhésion et travail de cohésion***

Le travail d'adhésion, correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour séparer à l'infini et d'une façon réversible deux phases 1 et 2 non miscibles. La séparation produit alors deux surfaces fraîches et unitaires.



**Figure I.2** Travail d'adhésion

En d'autres termes c'est le travail qu'il faut fournir contre les forces d'attraction intermoléculaires de la phase 1 et de la phase 2. Le travail d'adhésion est exprimé par la relation de Dupré

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (\text{I-71})$$

Avec -  $W_a$  est le travail d'adhésion

-  $\gamma_1$  est la tension de surface de la phase 1

-  $\gamma_2$  est la tension de surface de la phase 2

-  $\gamma_{12}$  est la tension interfaciale entre la phase 1 et la phase 2

Si la phase 1 est identique à la phase 2, on parle dans ce cas particulier, de travail de cohésion. Ainsi la tension interfaciale devient nulle puisqu'il s'agit d'une seule phase, et le travail de cohésion n'est autre que le double de l'énergie de surface :

$$W_c = 2\gamma \quad (\text{I-72})$$

Cette relation suppose qu'après décohésion, il n'y a pas une réorganisation des surfaces.

Partant du fait que toutes les forces de cohésion [305] agissent de manière indépendante, l'énergie de surface peut être exprimée par une somme de plusieurs composantes :

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P + \gamma^I + \gamma^C + \gamma^M \quad (\text{I-73})$$

Chaque indice fait référence à un type d'interaction respectivement dispersive, polaire, ionique, covalente et métallique.

Il est à signaler que dans le cas général de l'interaction d'un solide avec des solides ou des liquides qui ne sont pas susceptibles d'échanger des liaisons de type ionique, covalente ou autre, seuls interviennent les termes  $\gamma^D$  et  $\gamma^P$ .

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P \quad (I-74)$$

La décomposition de l'énergie de surface en plusieurs termes est indispensable afin de pouvoir comprendre et expliquer les interactions entre une surface et un autre milieu. Les interactions de type dispersif peuvent être déterminées analytiquement contrairement aux interactions de type non dispersif qui sont difficilement quantifiables. En effet ces dernières sont soit considérées comme des interactions acide-base [306]. Soit décomposés en deux parties, ainsi que l'a montré C. Germain [304], l'une comprenant les interactions polaires (Keesom et Debye) et l'autre, les liaisons hydrogène.

#### I.4.2.2.1 Coefficient d'étalement[305]

Un liquide mouille un solide lorsque l'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide est supérieure ou égale à l'énergie de cohésion du liquide :

$$W_{SL} \geq W_{LL} = 2\gamma_L \quad (I-75)$$

L'énergie de cohésion du liquide  $W_c = W_{LL}$  est égale à  $2\gamma_L$ , et la relation de Dupré dans le cas d'une interaction solide-liquide devient :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (I-76)$$

- avec :
- $\gamma_S$  est l'énergie libre de surface du solide,
  - $\gamma_{SL}$  est l'énergie libre interfaciale solide-liquide.

On définit alors le coefficient d'étalement qui traduit l'aptitude d'un liquide à mouiller un solide par :

$$S_E = W_{SL} - W_{LL} = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (I-77)$$

Le coefficient  $S_E$  positif, correspond à un étalement spontané, et  $S_E$  négatif, à l'absence d'étalement spontané. Nous pouvons à partir de l'expression du coefficient d'étalement, dire que l'aptitude d'un liquide à mouiller un solide est d'autant plus grande que :

- l'énergie de surface du liquide est faible,
- l'énergie de surface du solide est grande,
- l'énergie interfaciale solide-liquide est faible.

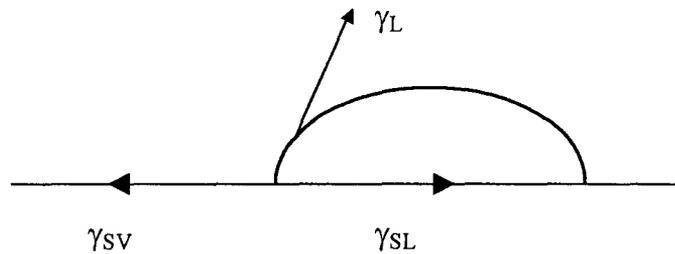
Les chercheurs du collège de France ont étudié le coefficient d'étalement afin de prévoir la mouillabilité d'un solide par un liquide. L'étalement spontané de liquide à la surface d'un substrat solide plan conduit à la formation d'un film. J.F.Joanny et P.G.de Gennes [307], qui ont étudié de près ce cas de figure, ont montré que les forces à longues distances sont responsables de l'état final du film liquide.

L'existence d'un coefficient d'étalement critique SEC, a été mis en évidence par F. Brochard [308] en étudiant l'étalement de liquides sur des surfaces de forme cylindriques. Ce coefficient d'étalement critique correspondant à la transition entre une goutte et un manchon de liquide.

### ***1.4.2.3 Angle mouillant et angle démouillant***

D'après ce que nous venons de constater, la formation d'une goutte sur un support solide, ne se produit que dans le cas où le coefficient d'étalement est négatif. Dans ce cas la goutte est caractérisée par l'angle formé entre la surface du solide et la surface du liquide, appelé *angle de contact*.

Si l'on considère que la surface du solide sur laquelle se trouve la goutte est lisse et homogène ce qui correspond à une surface idéale, la forme de cette goutte est déterminée par les énergies superficielles et interfaciales des phases en présence. Ce type de système est souvent défini par le modèle suivant :



**Figure I.3** Modèle de Young

A l'équilibre, l'angle de contact est alors décrit par l'équation de Young :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_L \cos\theta \quad (I-78)$$

L'équation de Young ne fait pas apparaître l'énergie de surface du solide mais elle intervient sous la forme de tension superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide. En effet, dans le cas général où une couche de vapeur est absorbée à la surface du solide, ces deux paramètres sont reliés par une expression qui fait apparaître la pression d'étalement :

$$\pi e = \gamma_s \cdot \gamma_{sv} \quad (I-79)$$

où  $\pi e$  est la pression d'étalement de la vapeur absorbée.

En tenant compte de cette relation, l'équation de Young devient alors :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta + \pi e \quad (\text{I-80})$$

La mesure de  $\cos\theta$ , ne permet pas d'accéder à l'énergie de surface du solide à partir de l'équation de Young mais seulement la différence  $\gamma_S - \gamma_{SL}$ . Pour déterminer  $\gamma_S$ , il faut combiner la relation de Young et la relation de Dupré (I-71), ainsi le travail d'adhésion prend l'expression suivante :

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) + \pi e \quad (\text{I-81})$$

La pression d'étalement prend des valeurs très faibles voire négligeables dans le cas des solides de faible énergie de surface. La relation précédente devient alors :

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) \quad (\text{I-82})$$

Cette relation est à la base des différentes méthodes de calcul de l'énergie de surface à partir des mesures d'angle de contact.

Si nous reprenons la goutte de liquide placée sur un solide idéal (lisse et homogène). Si le volume de cette goutte de liquide diminue, la ligne de contact des trois phases (solide, liquide, vapeur) va se déplacer jusqu'à obtenir le même angle de contact. De la même manière une augmentation du volume de la goutte va entraîner un déplacement de la ligne de contact jusqu'à retrouver le même angle de contact. Finalement, on peut considérer dans le cas d'une surface *idéale*, que quelque soit la taille de la goutte, on retrouve toujours le même angle de contact.

Que se passe-t-il maintenant si nous plaçons une goutte de liquide sur une surface réelle (non idéale) : rugueuse et hétérogène ? L'angle de contact va augmenter avec le volume de la goutte jusqu'à augmentation de la surface de contact entre le liquide et le solide. L'angle limite obtenu juste avant le déplacement de la ligne de contact est appelé angle mouillant  $\theta_m$  ou angle d'avancée  $\theta_a$ . En revanche, une réduction de volume entraîne une diminution de l'angle sans déplacement de la ligne de contact. L'angle limite juste avant que la ligne de contact ne se déplace est appelé angle démouillant  $\theta_d$  ou angle de reculée  $\theta_r$ .



Figure I.4 Détermination de l'angle mouillant et démouillant

L'angle de contact à l'avancée est toujours plus grand que celui à la reculée. Ils peuvent différer de quelques dizaines de degrés. La différence entre ces deux angles de contact est appelée hystérésis de mouillage, noté H :

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (\text{I-83})$$

Dans le prochain paragraphe nous nous intéresserons aux différents facteurs qui engendrent l'hystérésis.

### I.4.3 CAUSES DE L'HYSTÉRÉSIS DE MOUILLAGE

R.J.Good [309] a énuméré les différentes causes d'hystérésis du mouillage : rugosité de surface, hétérogénéité de composition, diffusion, mobilité et retournement en surface. Nous examinerons l'influence de chacun de ces facteurs.

#### ► Rugosité de surface

R.J.Wenzel [310] est le premier à avoir étudié l'effet de la rugosité sur les mesures d'angle de contact. Il a défini un facteur de rugosité R comme étant le rapport de la surface vraie, c'est à dire de l'interface avec tous ses défauts sur la surface apparente, c'est à dire la projection de la surface sur un plan

$$\cos\theta_a = R \cos\theta_i \quad (\text{I-84})$$

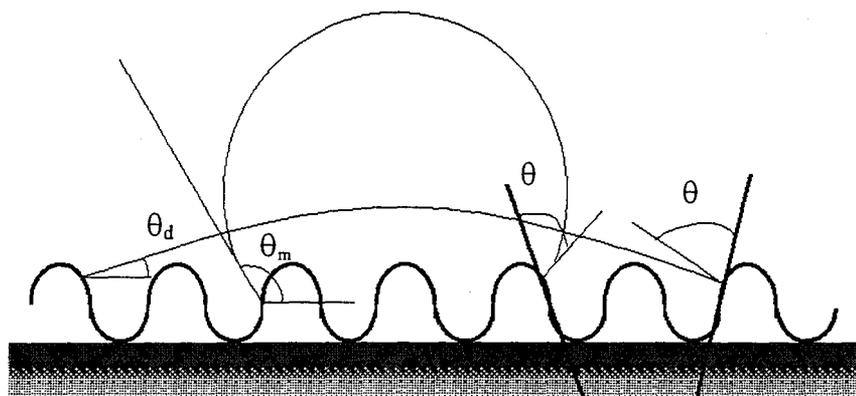
où :

- $\theta_a$  est l'angle de contact apparent ( avec une surface horizontale )
- $\theta_i$  l'angle de contact intrinsèque
- R est le facteur de rugosité.

R peut prendre la valeur de un lorsque la surface étudiée est parfaitement lisse. Dans les autres cas, R prendra des valeurs supérieures qui peuvent aller jusqu'à quatre et même au-delà.

La relation de Wenzel montre que si l'angle  $\theta_i$  est inférieur à  $90^\circ$ , alors l'angle de contact diminue lorsque la rugosité augmente. Tandis que si  $\theta_i$  est supérieur à  $90^\circ$ , c'est l'effet inverse qui se produit.

Un modèle représentatif de l'influence de la rugosité sur l'hystérésis de mouillage consiste à déposer une goutte de liquide sur une surface homogène chimiquement et possédant une rugosité de forme sinusoïdale. Ceci est illustré par la figure I.5.

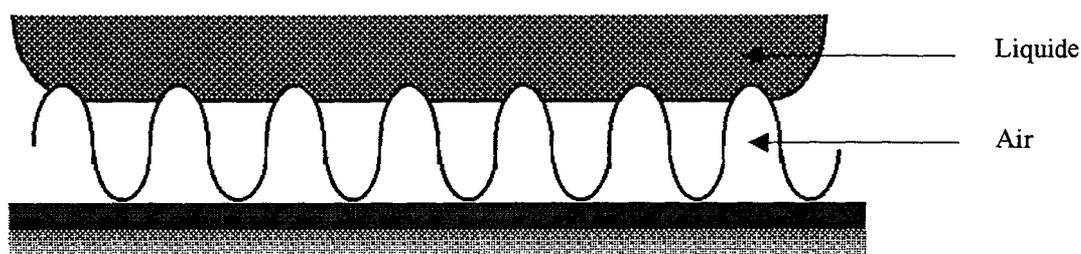


**Figure I.5** Configuration d'une goutte déposée sur une surface rugueuse

Le liquide peut prendre deux positions d'équilibre selon qu'il avance ou recule. Ces deux positions sont caractérisées par les angles  $\theta_m$  et  $\theta_d$ . Cette approche très schématique permet de bien visualiser les effets de la rugosité sur l'hystérésis de mouillage mais reste très éloignée des observations expérimentales qui s'effectuent rarement sur des solides ayant une rugosité homogène.

Johnson et Dettre [311] ont repris le concept de barre d'énergie introduit par R.J. Good [312]. C'est une approche thermodynamique qui montre qu'un liquide déposé sur une surface peut prendre un certain nombre de positions métastables, chacune de ces positions étant séparée par une barrière d'énergie de hauteur proportionnelle à la hauteur de l'aspérité et indépendante de la fréquence de l'ondulation.

J. D. Eick et al [313] ont montré que la rugosité n'a pas d'influence sur l'angle de contact lorsque  $R_a$  est inférieur à  $0,1\mu\text{m}$ . Par ailleurs, Johnson et Dettre [311] concluent qu'à partir d'une certaine rugosité, le liquide déposé sur une surface rugueuse emprisonne de l'air au fond des aspérités.



**Figure I.6** Emprisonnement d'air sur une surface rugueuse mouillée par un liquide

Ces deux auteurs assimilent un tel système à une surface hétérogène sur laquelle le liquide est en contact soit avec le solide soit avec l'air. Rugosité et hétérogénéité ne sont donc pas indépendantes puisque l'une peut entraîner l'autre.

### ► Hétérogénéité de composition en surface

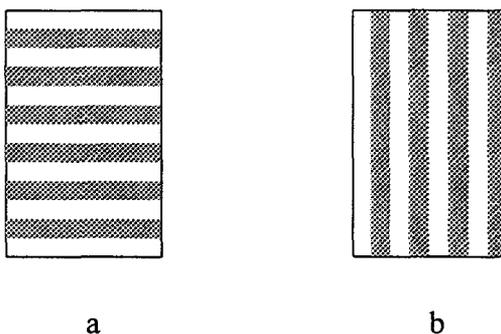
Cassie [314] a proposé en 1948 une relation pour l'angle de contact à l'équilibre d'une surface lisse composé de deux éléments différents A et B.

$$\cos\theta = x_A \cos\theta_A + x_B \cos\theta_B \quad (\text{I-85})$$

où  $x_A$  et  $x_B$  représentent les fractions de surface occupées par les éléments A, B,  $\theta_A$  et  $\theta_B$  étant leurs angles de contact intrinsèques.

A partir de la relation de Cassie, Johnson et Dettre [315,316] ont établi un diagramme type qui traduit l'influence de la composition de la surface en éléments A et B sur les angles à l'avancée et à la reculée. Il a été constaté à partir de ce diagramme que l'angle de contact à l'avancée est sensible aux surfaces de hautes énergies contenant des défauts de basse énergie, tandis que l'angle de contact à la reculée est sensible aux surfaces de basse énergie contenant des défauts de haute énergie.

Neumann et Good [317] montrent l'influence de la répartition des hétérogénéités sur l'hystérésis. En effet, lors de l'immersion d'une lame présentant des hétérogénéités de surface disposées dans le sens horizontal (a), l'angle de contact au mouillage  $\theta_m$  correspond à celui de la zone de plus faible énergie et l'angle au démouillage  $\theta_d$  à celui de la zone de plus haute énergie. Si les hétérogénéités sont disposées dans le sens vertical (b), l'hystérésis est nulle.



**Figure I.7** Surfaces présentant des hétérogénéités dans le sens horizontal et vertical

Un nouveau modèle théorique de l'hystérésis de mouillage a été proposé par de Gennes et Joanny [318] qui tient compte à la fois de la rugosité et l'hétérogénéité. En effet, ces deux types de défauts sont considérés comme des points d'ancrage de l'interface air-liquide. Si le nombre de ces points d'ancrage est limité, une formule permet de définir les angles de contact à l'avancée et à la reculée en termes de distribution de taille et de forme de défauts. Mais cette méthode est limitative car elle ne s'applique que si le nombre de défauts reste faible et si l'angle de contact intrinsèque est fini et petit.

Que ce soit pour la rugosité ou l'hétérogénéité, de nombreux modèles existent pour expliquer l'hystérésis de mouillage. Toutefois, dans la réalité, les surfaces ne présentent pas de rugosité ou d'hétérogénéité régulièrement répartie. Et la plupart du temps, les surfaces sont à la fois rugueuses et hétérogènes, nous sommes donc en présence de deux distributions aléatoires.

En plus de la rugosité et de l'hétérogénéité, d'autres phénomènes peuvent occasionner des hystérésis de mouillage : la diffusion et le retournement de fonctions en surface. Ces effets sont surtout spécifiques aux polymères.

#### ► Diffusion

Lorsqu'un liquide apolaire est déposé sur un polymère, le liquide pénètre dans le solide et il y a un phénomène de gonflement. Ce gonflement est d'autant plus important que les paramètres de solubilité du solide et du liquide sont proches.

L'angle de contact au mouillage ne serait pas affecté par ce phénomène de diffusion. Par contre au démouillage, le liquide est en contact avec une surface hétérogène constituée de polymère et de liquide.

La diffusion joue donc un rôle considérable au démouillage, mais ses effets sont difficiles à quantifier aujourd'hui.

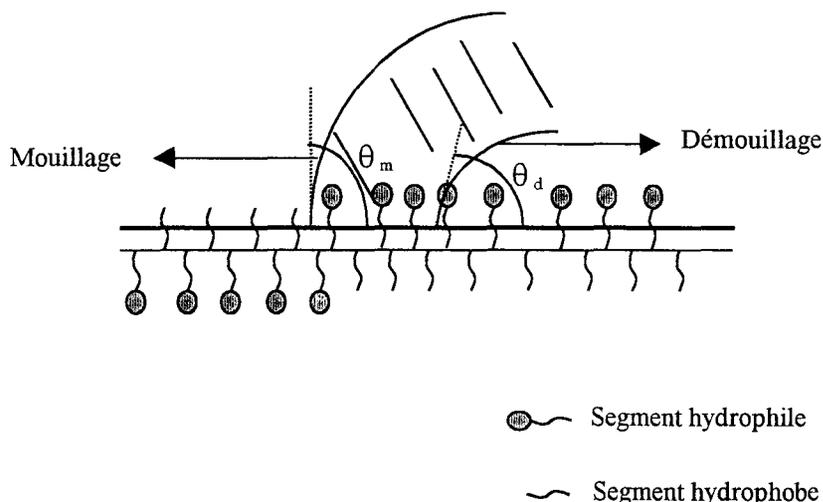
Un autre phénomène propre aux polymères peut également expliquer l'hystérésis de mouillage : la réorientation des fonctions de surface.

#### ► Mobilité et retournement

Schultz [319] et Yasude [320] montrent que le fait d'immerger des matériaux, obtenus par copolymérisation ou polycondensation ainsi que des polymères greffés, pendant des durées variables dans des milieux de différentes polarités (air, eau, alcane) entraîne des variations de la composition chimique de surface et donc de l'énergie de surface. Ces variations s'expliquent par la réorientation des fonctions de surface dont le but est de minimiser la tension interfaciale et d'atteindre un état thermodynamiquement plus stable.

La mobilité des chaînes moléculaires dépend fortement du fait que l'on se trouve en dessous ou au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère. Au-dessous de la transition vitreuse, la cinétique de retournement est trop lente pour affecter la mesure de l'angle de contact et donc n'influe pas sur l'hystérésis de mouillage. Par contre si la mobilité moléculaire est grande, il y a réorientation des fonctions chimiques lors du dépôt d'un liquide [320]. Pour des homopolymères polaires, le même type de comportement a été mis en évidence [319].

Holly et Rejofa [321] modélisent la réorientation des fonctions de surface en fonction de l'environnement.



**Figure I.8** Modèle de réorientation de fonctions à la surface par Holly et Rejofa [321]

D'après ce modèle (figure I.8), lorsqu'un liquide polaire avance sur un solide dont la mobilité moléculaire est importante, il rencontre une surface de faible énergie et forme ainsi un angle de mouillage important. La présence du liquide modifie la surface du solide par un retournement des molécules de surface. Dès lors, lorsque le liquide se retire, la surface n'est plus celle de l'origine et l'angle au dé mouillage est plus faible.

Comme pour les phénomènes de diffusion ou les surfaces de grande rugosité, nous pouvons assimiler les phénomènes de retournement moléculaires à des systèmes hétérogènes où le mouillage se fait sur des surfaces de faible énergie et le dé mouillage sur des surfaces de haute énergie.

Nous venons de voir qu'il existe de nombreux phénomènes qui expliquent la différence entre les angles de contact au mouillage et au dé mouillage. Voyons maintenant comment sont mesurés ces angles de contact sur des surfaces cylindriques.

#### I.4.4 MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT

Les techniques de détermination de l'angle de contact  $\theta$  d'un liquide sur un solide plan sont nombreuses et sont largement décrites dans la littérature [305], [309] et [322]. Nous citerons, la tensiométrie ou méthode de Wilhelmy, la méthode de la goutte posée et l'ascension capillaire.

Le principal problèmes pour ces différentes techniques est la taille du solide et les dimensions des phénomènes de mouillage. En effet, lorsqu'on dépose une goutte de liquide sur une surface cylindrique, la ligne de raccordement entre le liquide et le solide est plus difficilement analysable que sur une surface plane

Nous traiterons en détail seulement la technique de la goutte posée, technique qui sera utilisée pour caractériser les fibres greffées. Le faible diamètre de nos fibres et leur aspect texturé a rendu l'adoption de la méthode de tensiométrie difficile voire impossible. En revanche l'ascension capillaire nécessite une longueur de fil assez importante. La réalisation de cette longueur en fil uniformément greffé n'est pas possible techniquement.

#### ► Méthode de la goutte posée

La mesure de l'angle de contact entre une goutte et une fibre ne peut être réalisée directement. Le calcul de cet angle reste donc la possibilité la plus rigoureuse. En effet, le rayon de courbure du ménisque de la goutte déposée est trop important pour réaliser une mesure directe par le tracé d'une tangente. On a recours à l'outil informatique pour la détermination de l'angle de contact [323,324]. Des programmes ont été réalisés à partir des travaux de Carroll [325] et Yamaki et Katayama [326]. Ces derniers ont établi une relation entre l'angle de contact d'une goutte sur un monofilament, en l'absence d'effets dus à la gravité, et les paramètres du profil du liquide sur la fibre. La détermination de l'angle de contact revient donc à mesurer les dimensions de la goutte, à savoir la hauteur et la longueur ainsi que le diamètre du monofilament.

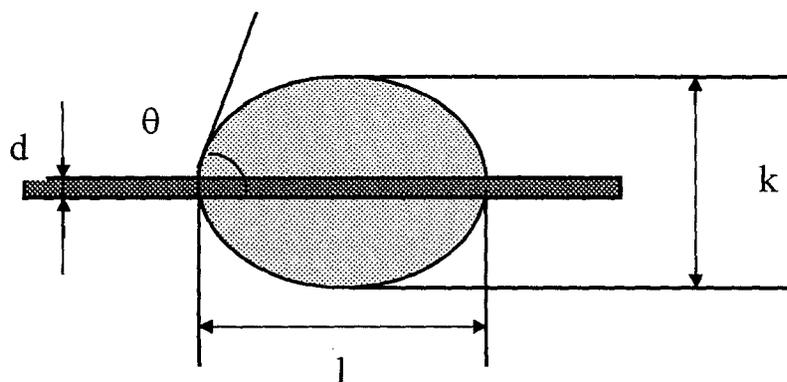
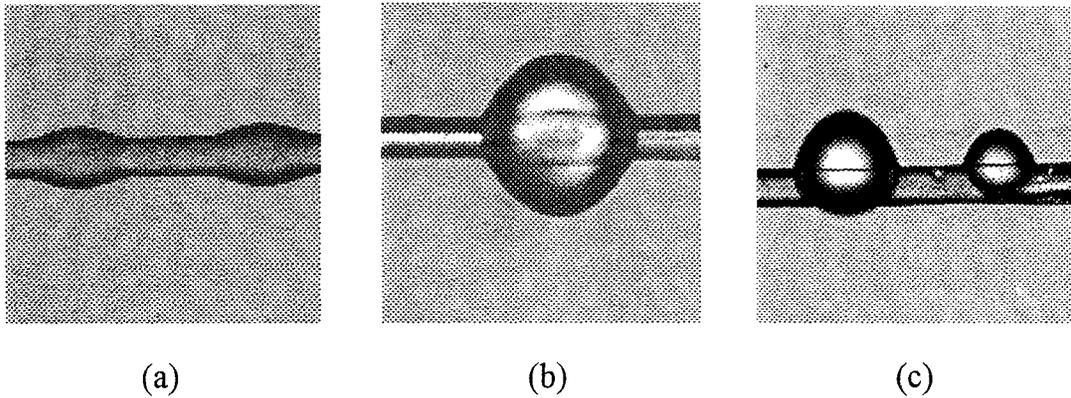


Figure I.9 Méthode de la goutte posée

D'une manière générale, les gouttes sur un monofilament peuvent se présenter de trois manières : mouillage total, mouillage partiel, et non-mouillage (figures a, b, c).



**Figure I.10** Gouttes posées sur un monofilament

F. Brochard [308] a essayé dans ses travaux de lever le paradoxe qu'une surface plate peut être totalement mouillée et non une fibre. Si un liquide déposé à la surface d'une fibre la mouille totalement, et se met sous forme d'une mince gaine entourant sa surface, l'interface liquide-vapeur est supérieure à l'interface solide-liquide. Cette gaine de liquide est instable et se met sous la forme d'un chapelet de goutte ( figure I.10a ). En effet, la surface de la gaine est supérieure à celle du chapelet dès que le rayon de gouttes est supérieur au rayon de la gaine. Ce phénomène est connu sous le nom d'instabilités de Rayleigh. Cependant si le film est microscopique, la différence entre les deux surfaces devient négligeable. On peut donc avoir un mouillage parfait d'un cylindre mais sous la forme d'un film microscopique invisible par les techniques conventionnelles.

La détermination des angles de contact se fait généralement sur des gouttes possédant un axe de symétrie, appelées gouttes axisymétriques (figure I.10b) [327].

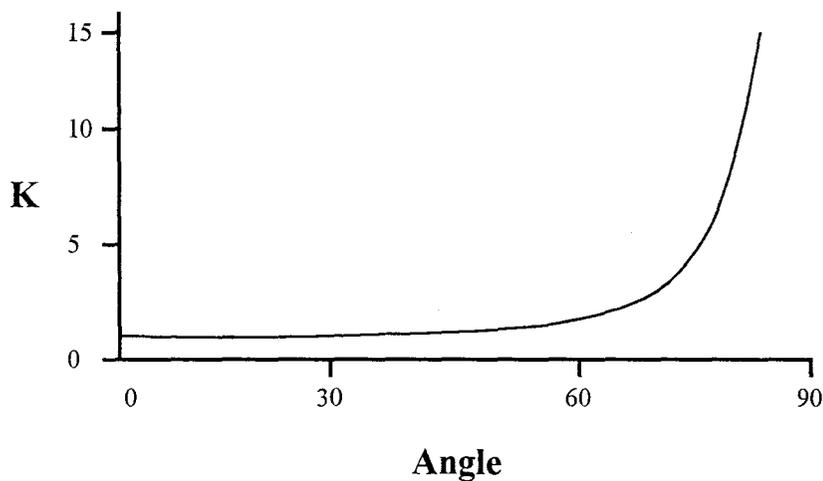
Il est intéressant de signaler que toutes les gouttes posées sur un monofilament ne gardent pas forcément un aspect axisymétrique (figure I.10b) et ce même lorsque les effets de la gravité sont négligeables. Ainsi si l'angle de contact d'une goutte est supérieur à  $90^\circ$ , elle ne peut plus conserver son axisymétrie pour des raisons interfaciales. D. Quéré [328] a montré que la stabilité des gouttes dans la conformation axisymétrique peut être reliée à leurs tailles par le paramètre  $K = k/d$  ( $k$  : hauteur de la goutte,  $d$  : diamètre de la fibre ) en fonction de l'angle  $\theta$ . On peut donc tracer une courbe  $K = f(\theta)$  délimitant deux zones (figure I.11 ).

Cette courbe a pour équation :

$$2K^3 \cdot \cos \theta - 3K^2 + 1 = 0 \tag{I-86}$$

les points qui se trouvent au-dessus de la courbe : les gouttes sont stables dans la conformation axisymétrique,

les points en dessous de la courbe: les gouttes sont métastables dans la conformation axisymétrique.



**Figure I.11** Courbe K en fonction de l'angle de contact

A.Walliser [323] a développé un modèle permettant l'analyse de gouttes non-symétriques (figure I.10c).

## **I.5 CONCLUSION**

Cette étude bibliographique révèle la multitude des travaux dont a fait l'objet les fibres de polyamide et de polyester, tant au niveau des techniques mises en jeu pour les greffer avec une grande variété de monomères qu'au niveau de la caractérisation et la recherche de nouvelles propriétés.

La réaction de greffage s'effectue en même temps que la réaction d'homopolymérisation et les phénomènes entrant en jeu s'avèrent beaucoup plus complexes à étudier. C'est pourquoi ce sont les réactions de greffage qui sont le plus souvent explorées.

Bien que le greffage des fibres textiles apporte parfois des propriétés intéressantes par l'intermédiaire des fonctions portées par le monomère, nous pouvons également estimer à ce que l'état de surface des fibres constitue aussi un facteur important pouvant modifier certaines de leurs propriétés.

Cependant, nous avons vu qu'il y a peu de travaux qui se sont intéressés à quantifier cet aspect. Nous avons donc choisi d'étudier l'évolution de la topographie et du mouillage de fibres greffées, en fonction du taux de greffage et de la nature du greffon.

Dans ce qui suit, nous présenterons les produits utilisés ainsi que les techniques que nous avons employées.

## **CHAPITRE II**

# **PRODUITS ET METHODES EXPERIMENTALES**

## Introduction

Cette deuxième partie a pour objectif de donner une description des produits étudiés : fibres de polyamide 6 6, monomères acryliques, amorceurs, ainsi que les techniques utilisées pour caractériser les fibres de polyamide greffées.

### ● Produits étudiés

Nous allons décrire nos fibres de polyamide 6 6, en particulier leur aspect vu que nous sommes en présence de fibres texturées. En effet, au cours de l'opération de texturation, ces fibres ont non seulement subi un traitement thermique et mécanique, mais aussi un ensimage. Cet ensimage ne sera pas étudié car il sera éliminé lors de la préparation des fibres pour le greffage.

Ensuite, nous définirons les trois monomères acryliques qu'on se propose de greffer à savoir le méthacrylate de méthyle, l'acide méthacrylique et l'acrylamide. Nous donnerons aussi quelques propriétés de leurs homopolymères respectifs.

Nous présenterons après, les différents amorceurs utilisés lors des réactions de greffage : il s'agit du persulfate de sodium pour le greffage du méthacrylate de méthyle, l'eau oxygénée, le peroxyde de benzoyle et le peroxyde de di-tertiobutyle pour le greffage de l'acide méthacrylique et l'acrylamide.

### ● Techniques expérimentales

Dans le but de voir de quelle manière le greffage se manifeste à la surface des fibres de polyamide 6 6, et quelles sont les nouvelles propriétés surfaciques du polyamide greffé, nous avons donc été menés à effectuer une comparaison de la surface du polyamide nue et des fibres greffées à différents taux de greffage, au niveau de la topographie et du mouillage.

La morphologie sera étudiée par une technique de microscopie à sonde locale ou champ proche : la microscopie à force atomique (A.F.M.). La rugosité sera calculée afin d'apprécier le mode de dépôt des greffons à la surface de la fibre et d'aborder l'aspect cinétique du greffage sous un angle différent.

Pour nous rendre compte des modifications de la tension de surface apportées par les greffons et de déterminer la surface de la fibre de polyamide recouverte par les greffons, nous procéderons à une étude du mouillage par la technique de la goutte posée.

Une caractérisation tinctoriale des polymères greffés, suivie de mesures colorimétriques nous permettra d'apprécier la variation du comportement du polyamide 6 6 greffé vis à vis de différents colorants appartenant à des classes différentes. L'importance des solidités des teintures nous amènera à effectuer des essais de solidité au lavage et à la lumière artificielle.

## II.1 PRODUITS

### II.1.1 FIBRES DE POLYAMIDE 6-6

Le polyamide 6 6 est le résultat de la réaction de polycondensation de l'acide adipique ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ ) et l'hexaméthylène diamine ( $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ ). Cette réaction qui s'effectue en présence de méthanol, conduit à la formation d'un sel adipate d'hexaméthylène diammonium encore appelé sel de PA 6 6 : ( $\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}^- \text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3^+$ ). Ce sel qui se présente sous la forme de cristaux blancs est dissous dans l'eau et chauffé en autoclave à  $200^\circ\text{C}$ . A ce stade se réalise une première polycondensation du produit en polymère de poids moléculaire peu élevé, mais dans lequel l'hexaméthylène diamine se trouve entièrement fixée et ne risque plus d'être volatilisé. Après distillation de l'eau, la polycondensation est achevée par chauffage à  $280^\circ\text{C}$  à pression ordinaire, sous atmosphère d'azote pour éviter l'oxydation. Lorsque la polymérisation est terminée, la matière fondue est soit coulée en nappe puis granulée, soit filée directement.

Le filage du polyamide se fait par extrusion de la matière fondue à travers une filière et refroidissement des fils formés à l'air froid. De nos jours, le filage haute vitesse ( $5000 \text{ m/min}$ ) des polymères permet l'obtention d'un fil continu partiellement étiré (fil POY). Ce produit est ensuite étiré complètement et texturé fausse torsion en même temps sur une machine dite d'étirage-texturation.

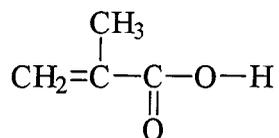
L'aspect macroscopique de ce type de fibre, nous permet de constater l'irrégularité du diamètre, ainsi que la présence de frisure responsable du bon pouvoir couvrant.

Le polyamide 6 6 utilisé dans cette étude, est fabriqué par Du Pont de Nemours. Il se présente sous forme de multifilaments continus composés de 77 monofilaments. La texturation a été effectuée par la société Méditerranéenne de texturation à Sousse (Tunisie).

### II.1.2 MONOMÈRES

Les trois types de monomères acryliques utilisés pour le greffage du polyamide 66, ont été obtenus chez Fluka. Il s'agit du méthacrylate de méthyle, de l'acide méthacrylique et de l'acrylamide. Les deux premiers monomères ont été utilisés après distillation sous pression réduite afin d'éliminer les inhibiteurs de polymérisation. L'acrylamide par contre a été utilisé directement. Nous présenterons dans ce qui suit chacun de ces monomères en donnant leurs formules chimiques ainsi que quelques-unes de leurs propriétés.

### ***II.1.2.1 Acide méthacrylique***



Formule chimique :

Abréviation : **MAA**

Pureté :  $\geq 99\%$

Masse molaire = 86g/mole

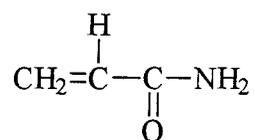
Stabilisé avec  $\sim 0.0025\%$  d'hydroquinone monométhyl éther

Température de fusion 12-16°C

Température d'ébullition 159-161°C.

### ***II.1.2.2. Acrylamide***

Formule chimique :



Abréviation : **AAm**

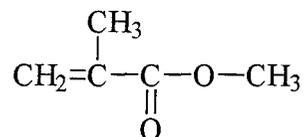
Masse molaire = 71 g / mole

Pureté  $\sim 99\%$

Température d'ébullition 82-85°C.

### ***II.1.2.3 Méthacrylate de méthyle***

Formule chimique :



Abréviation : **MMA**

Pureté :  $\geq 99\%$

Masse molaire = 100 g / mole

Stabilisé avec  $\sim 0.0025\%$  d'hydroquinone

Température d'ébullition 98-100°C.

### **II.1.3 AMORCEURS**

#### ***II.1.3.1 Persulfate de sodium***

Formule :  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

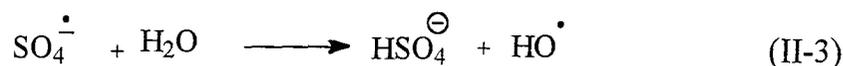
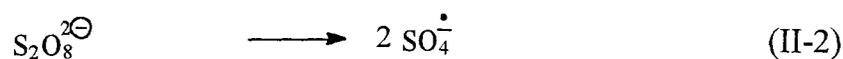
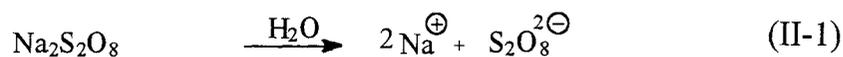
Masse molaire = 238 g / mole

Pureté  $\geq 99,0\%$

Solubilité : 35,8 g par 100 ml d'eau à 20°C

Fabricant : Fluka

Cet amorceur se décompose en milieu aqueux selon les réactions suivantes :



### II.1.3.2 Peroxyde de benzoyle :

Formule :  $(C_6H_5CO)_2O_2$

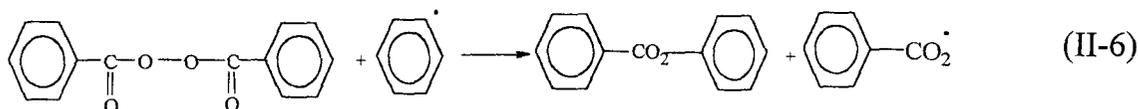
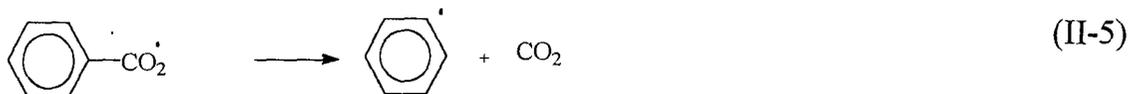
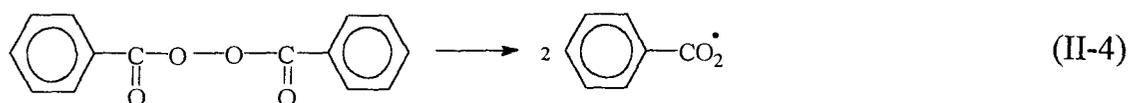
Abréviation :  $Bz_2O_2$  ou POB

Masse molaire = 242 g / mole

Pureté  $\geq 97\%$

Fabricant : Fluka

Le  $Bz_2O_2$  appartient à la famille des diperoxydes ou peroxydes symétriques. C'est un composé relativement instable, qui peut donner naissance à des radicaux libres par dissociation homolytique thermique. Sa décomposition donne les réactions prédominantes suivantes :



### II.1.3.3 Peroxyde de ditertiobutyle :

Formule :  $(C_4H_9)_2O_2$

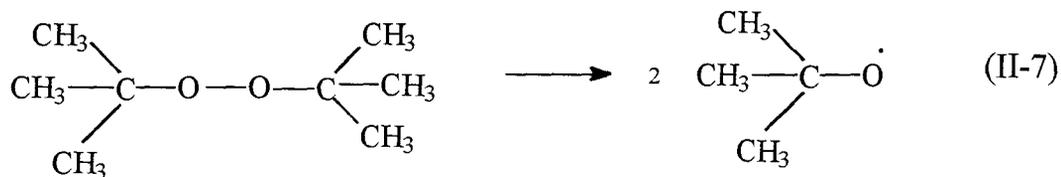
Abréviation :  $tBu_2O_2$

Masse molaire = 146 g / mole

Pureté  $\geq 98\%$

Fabricant : Aldrich

Le  $tBu_2O_2$  est un peroxyde de dialcyle, qui se décompose pour donner des radicaux amorceurs par coupure homolytique thermique :



### ***II.1.3.4 Eau oxygénée :***

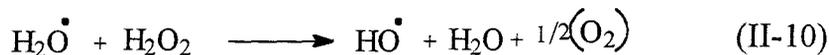
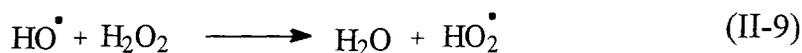
formule :  $\text{H}_2\text{O}_2$

Masse molaire = 34 g / mole

Pureté : eau oxygénée à 35%

Fabricant : Fluka

Les réactions donnant les radicaux libres :



## **II.2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES**

### **II.2.1 MÉTHODES CHIMIQUES**

#### ***II.2.1.1 Préparation des fibres de polyamide***

Comme nous l'avons signalé, les fibres de polyamide subissent un ensimage au moment de la texturation. Cet ensimage, a surtout un rôle protecteur. Afin d'éviter l'effet perturbateur de cet ensimage au cours de la réaction de greffage et d'assurer une bonne imprégnation du polyamide dans le milieu réactionnel, il nous paraissait évident de procéder à un désensimage.

L'extraction de cet ensimage est conduite dans un soxhlet, en utilisant un mélange 50/50 dichlorométhane - éther de pétrole. Cette opération est maintenue 24 heures à raison de 5 à 6 siphonage par heure. Les fibres de polyamide sont ensuite placées à l'étuve pendant 4 heures à 60°C. Les fibres de polyamide sont ainsi prêtes à être greffées.

### **II.2.1.2 Greffage du MAA sur le PA 6-6**

#### **II.2.1.2.1 Mode opératoire**

Dans un erlenmeyer bicol de 100 ml, on dissout x mole de peroxyde de benzoyle dans 50 ml d'un mélange 90/10 eau-benzène. On introduit alors une masse initiale  $M_i$  (g) de PA 6 6 dans le réacteur. La solution est ensuite dégazée pendant 1 heure en barbotant de l'azote. Le réacteur est placé dans un bain-marie thermostaté et le contrôle de la température de la réaction se fait au niveau du milieu réactionnel. On additionne enfin le monomère MAA, et on porte à reflux pendant 2 heures tout en agitant. Après retour à la température ambiante, on procède à la séparation du polyamide greffé et de l'homopolymère PMAA formé.

#### **II.2.1.2.2 Lavage du PA 6-6 greffé**

A la sortie du réacteur, l'échantillon de PA 6-6 greffé contient de l'homopolymère PMAA adsorbé à sa surface. Pour l'éliminer, il faut porter à reflux l'échantillon dans une solution ( 6g de NaCl + 1 g de NaOH dans un litre d'eau ) pendant 2heures. Le nombre d'extractions s'élève à trois, pour s'assurer que tout l'homopolymère adsorbé a été solubilisé. L'échantillon est ensuite séché dans l'étuve à 60°C pendant 4 heures, refroidit à température ambiante dans un dessiccateur contenant  $P_2O_5$  et pesé. Soit  $M_f$  (g) la masse de l'échantillon après greffage.

#### **II.2.1.1.3 Récupération du PMAA**

Vu que la solution qui permet de solvater le PMAA est chargé en sels, la récupération de l'homopolymère formé lors de la réaction du greffage, ne peut pas s'effectuer directement par évaporation du solvant ( NaCl et NaOH contenus dans cette solution faussent les calculs. Pour cette raison on procède de la manière suivante :

➤ Avant lavage, l'échantillon de PA 6 6 greffé est séché puis pesé, soit  $m_1$  sa masse après séchage.

➤ L'échantillon est lavé comme mentionné précédemment, séché et pesé. Soit  $m_2$  sa masse finale

➤ La récupération de l'homopolymère restant dans le milieu réactionnel est réalisée par évaporation. Soit  $m_0$  la masse récupérée.

La masse  $M_h$  (g) de l'homopolymère PMAA est :

$$M_h = ( m_1 - m_2 ) + m_0 \quad (II-11)$$

### ***II.2.1.3 Greffage du AAm sur le PA 6-6***

#### **II.2.1.3.1 Mode opératoire**

Dans un erlenmeyer bicol de 100 ml, on dissous x mole de peroxyde de benzoyle dans 50 ml d'un mélange 90/10 eau-benzène. On introduit alors une masse initiale  $M_i$  (g) de PA 6-6 dans le réacteur. La solution est ensuite dégazée pendant 1 heure en barbotant de l'azote. Le réacteur est placé dans un bain-marie thermostaté et le contrôle de la température de la réaction se fait au niveau du milieu réactionnel. On additionne enfin le monomère AAm, et on porte à reflux tout en agitant. Après retour à la température ambiante, on procède à l'élimination de l'homopolymère PAAm.

#### **II.2.1.3.2 Lavage du PA 6-6 greffé**

A la sortie du réacteur, l'échantillon de PA 6-6 greffé contient de l'homopolymère PAAm adsorbé à sa surface. Pour l'éliminer, il faut porter à reflux l'échantillon dans l'eau pendant 2 heures. Le nombre d'extractions s'élève à trois, pour s'assurer que tout l'homopolymère adsorbé a été solubilisé. L'échantillon est ensuite séché dans l'étuve à 60°C pendant 4 heures, refroidit à température ambiante dans un dessiccateur contenant  $P_2O_5$ , et pesé. Soit  $M_f$  (g) la masse de l'échantillon après greffage.

#### **II.2.1.3.3 Récupération du PAAm**

La récupération du PAAm n'a pu être effectuée car l'homopolymère PAAm et le monomère AAm sont tous deux solubles dans l'eau. Une séparation classique ( avec un non solvant ) n'est donc pas possible. Nous aurions pu séparer le polymère par dialyse et le récupérer par liophilisation, néanmoins cette technique est longue et délicate, nous ne l'avons pas utilisée.

### ***II.2.1.4 Greffage du MMA sur le PA 6-6***

#### **II.2.1.4.1 Mode opératoire**

Dans un erlenmeyer bicol de 100 ml, on dissous x mole de persulfate de sodium dans 50 ml d'un mélange 40/60 eau-méthanol. On introduit alors une masse initiale  $M_i$  (g) de PA 6-6 dans le réacteur. La solution est ensuite dégazée pendant 1 heure en barbotant un gaz d'azote. Le réacteur est placé dans un bain-marie thermostaté et le contrôle de la température de la réaction se fait au niveau du milieu réactionnel. On additionne enfin y mole de monomère MMA, et on porte à reflux pendant 2 heures tout en agitant. Après retour à la température ambiante, on procède à la séparation du polyamide greffé et l'homopolymère PMMA formé.

---

#### II.2.1.4.2 Lavage du PA 6-6 greffé

A la sortie du réacteur, l'échantillon de PA 6-6 greffé contient de l'homopolymère adsorbé à sa surface. Pour l'éliminer, il faut effectuer 3 extractions de 4 heures chacune avec l'acétone (solvant du PMMA). Ces extractions se font au moyen d'un soxhlet à raison de 5 à 6 siphonages par heure. L'échantillon est ensuite séché dans l'étuve à 60°C pendant 4 heures, refroidit à température ambiante dans un dessiccateur contenant P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et pesé. Soit M<sub>f</sub> (g) la masse de l'échantillon après greffage.

#### II.2.1.4.3 Récupération du PMMA

La récupération de l'homopolymère formé lors de la réaction du greffage, consiste à précipiter le PMMA se trouvant dans le bain du greffage et dans l'acétone ayant servi pour l'extraction. La totalité du PMMA sera récupérée, séchée et pesée, soit M<sub>h</sub> (g) cette masse.

#### II.2.1.5 Exploitation des résultats

Dans le but de quantifier les résultats expérimentaux de ces réactions de greffage, nous avons utilisé les grandeurs suivantes :

##### ► Taux de greffage : TG%

Le taux de greffage, exprime la variation de la masse de l'échantillon avant et après greffage. Cette augmentation de masse est due au polymère greffé.

$$TG\% = 100 \times (M_f - M_i) / M_i \quad (II-12)$$

##### ► Taux d'homopolymère : TH%

Le taux d'homopolymère, exprime la masse du monomère qui a été converti en homopolymère. Cette grandeur n'est autre que le rendement de l'homopolymérisation.

$$TH\% = 100 \times M_h / M_m \quad (II-13)$$

M<sub>h</sub> : masse de l'homopolymère

M<sub>m</sub> : masse du monomère introduit dans le réacteur

##### ► Efficacité : E%

L'efficacité exprime la proportion de greffon par rapport à l'ensemble du polymère formé.

---

$$E\% = 100 \times M_g / (M_g + M_h) \quad (\text{II-14})$$

$M_g$  : masse du greffon

► **Taux de conversion : TCV%**

Le taux de conversion exprime le pourcentage du monomère converti en polymère (greffon + homopolymère).

$$\text{TCV}\% = 100 \times (M_g + M_h) / M_m \quad (\text{II-15})$$

► **Taux de conversion en greffon TCG %**

Le taux de conversion en greffon, est une grandeur qui exprime le pourcentage du monomère converti en polymère greffé. Elle correspond en réalité à un rendement de greffage.

$$\text{TCG}\% = 100 \times M_g / M_m \quad (\text{II-16})$$

Cette nouvelle grandeur qui n'est pas utilisée dans la littérature est introduite afin de pouvoir effectuer des comparaisons entre le TH % et le TCG % vue qu'ils possèdent le même dénominateur. En effet, la comparaison entre TH% et TG% ne permet pas de voir clairement la compétition entre la réaction d'homopolymérisation et la réaction de greffage en fonction des conditions opératoires vue que le taux de greffage ne se réfère pas à la quantité de monomère initiale introduite dans le bain.

### ***II.2.1.6 Propriétés tinctoriales et solidités du polyamide greffé***

Afin d'évaluer les nouvelles propriétés tinctoriales du polyamide greffé, et de les comparer à celles du polyamide de départ, nous nous sommes proposés d'effectuer l'étude suivante qui se subdivise en trois parties :

- teinture par différents types de colorants
- mesures colorimétriques
- évaluation des solidités au lavage et à la lumière artificielle.

#### **II.2.1.6.1 Teinture**

Le greffage des échantillons destinés à la teinture, a été effectué sur tricot de maille Jersey. La transformation du fil en tricot nous semblait indispensable pour les mesures colorimétriques ( la surface étant lisse et homogène ce qui permet des mesures reproductibles ) et pour les tests de solidités.

---

Pour ce fait, nous avons préparé plusieurs échantillons greffés avec les trois types de greffons et à différents taux de greffage.

La teinture a été effectuée avec 4 types de colorants appartenant à des classes différentes (dispersé, réactif, métallifère 1/2 et basique)

Toutes les teintures ont été effectuées avec un rapport de bain 1/80. Ce rapport de bain (noté RdB) est le rapport de la masse de la matière en gramme sur le volume du bain en cm<sup>3</sup>. Tous les pourcentages sont exprimés par rapport au poids de la matière.

A chaque type de colorants correspond un procédé de teinture particulier. Nous présenterons dans ce qui suit la composition du bain de teinture, la nature des adjuvants et les propriétés de chaque colorant.

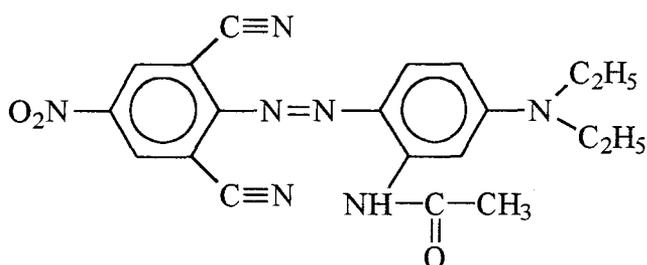
#### ➤ Appareillage

Cette étape de l'étude a été réalisée en utilisant une machine de teinture de laboratoire « AHIBA NUANCE » de chez Datacolor. Cet appareil programmable en temps et en température, permet de teindre plusieurs échantillons à la fois dans les mêmes conditions. Il est en effet composé de douze biberons qui sont fixés sur un carrousel animé par deux types de mouvement : un mouvement de rotation qui est variable et réversible, et un mouvement de translation. Le chauffage est assuré par des lampes à rayonnement infrarouge. Nous nous sommes servis du même appareil pour le contrôle des solidités au lavage.

#### **II.2.1.6.1.1 Teinture par un colorant dispersé**

Les colorants dispersés sont des colorants insolubles, utilisés pour la teinture des fibres synthétiques. Généralement de nature azoïque ou anthraquinonique, ils sont en mesure lors d'une teinture à haute température de diffuser dans les fibres synthétiques qui après refroidissement, y restent piégé.

Le colorant dispersé utilisé dans cette étude, est le SAMARON – BLEU GSL 400 fabriqué par BAYER et de formule chimique :



### Bain de teinture

- RdB = 1 / 80
- Colorant : 3 %
- Ultravon (dispersant) : 1 g / l
- $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( 80 %) : 1,5 %

### Finition

- Rinçage
- Dépouillement
  - Hydrosulfite de soude : 1g / l
  - NaOH (36°Baumé) : 1ml / l
- Ultravon (dispersant) : 1 g / l
- Rinçage
- Neutralisation :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1 ml / l

### Procédé

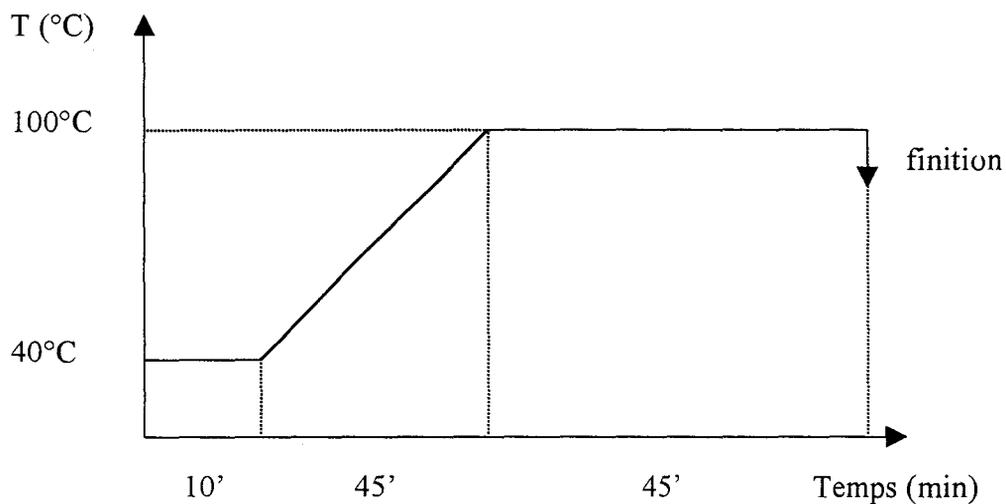


Figure II.1 Marche de teinture pour le colorant dispersé.

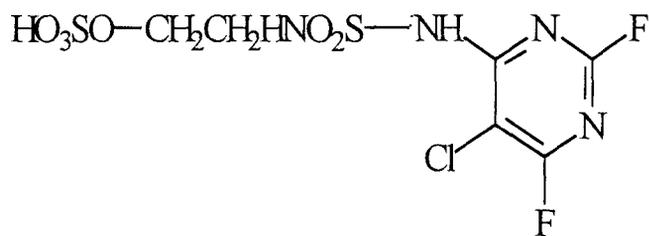
### II.2.1.6.1.2 Teinture par un colorant réactif à froid

Les colorants réactifs sont des colorants solubles dans l'eau. Leurs molécules comportent trois parties :

- une partie chromogène, qui apporte la couleur
- des groupements solubilisants, type  $-\text{SO}_3\text{Na}$
- une partie réactive qui permet la fixation du colorant

Ils sont appelés ainsi, car ils réagissent directement avec la fibre pour former des liaisons covalentes. Ces liaisons covalentes sont à la base des bonnes solidités de ces colorants aux éprouves humides.

Le colorant réactif utilisé ici, est le LEVAFIX BRILLANT RED E-4BA fabriqué par Bayer, et qui appartient à la famille des LEVAFIX EA. Sa formule chimique est la suivante :



#### Bain de teinture

- RdB = 1 / 80
- Colorant : 3 %
- Sandozol KB (mouillant) : 1 ml / l
- 80 g / l NaCl (= X)
- 15 g / l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (= Y)

#### Finition

- Rinçage à 80°C
- Rinçage à froid
- Savonnage :

- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : 1g / l
- Tinovétine JU (savon): 1g / l
- Rinçage
- Neutralisation :
  - $\text{CH}_3\text{COOH}$  (80%) : 1 ml / l
  - Température = 80°C
  - Temps = 15 min

- Rinçage

### Procédé

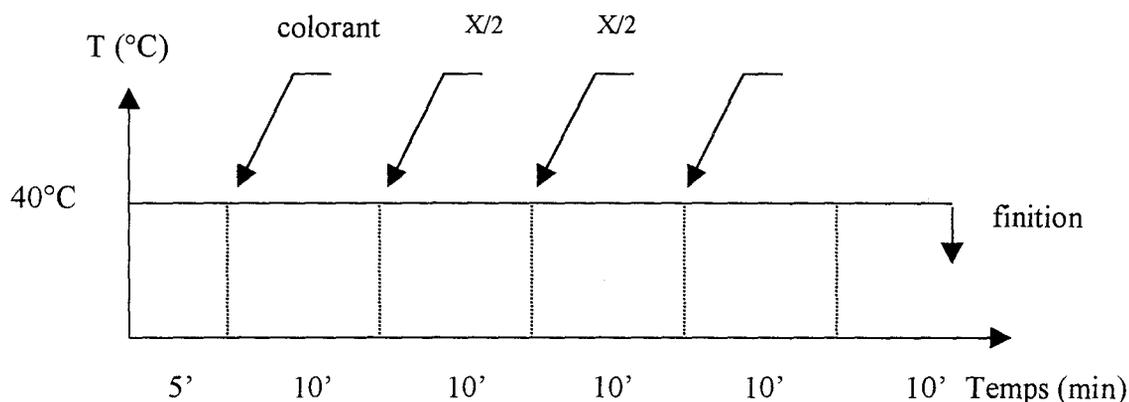
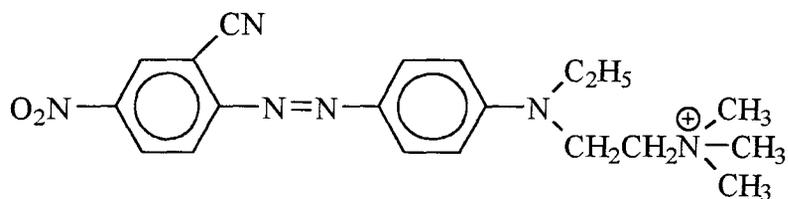


Figure II.2 Marche de teinture pour le colorant réactif.

#### II.2.1.6.1.3 Teinture par un colorant basique

Les colorants basiques sont des colorants solubles dans l'eau, appelés aussi colorants cationiques puisqu'il contiennent un groupement à charge positive responsable de leurs propriétés tinctoriales. Ce sont généralement des anthraquinoniques, des azoïques ou des dérivés de triphényl méthane présent sous forme de sel. Ce type de colorant peut teindre les fibres acryliques, protéiniques et les polyamides mais présentent des solidités lumière très faible.

Le colorant basique utilisé dans cette étude est l'ASTRAZON RED 5 BL 200% de BAYER possédant la formule suivante :



### Bain de teinture

- RdB = 1/80
- Colorant : 3 % pour le PMMA et le PAAm
- Colorant : 6 % pour le PMAA
- CH<sub>3</sub>COOH (80%) : 2 %
- CH<sub>3</sub>COONa : 1,5 %
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 10%

### Procédé

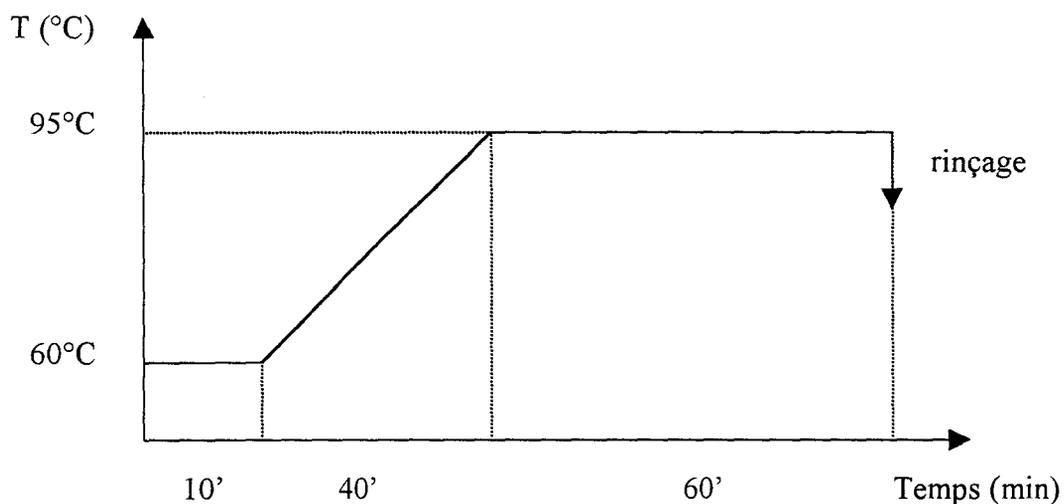


Figure II.3. Marche de teinture pour le colorant basique

#### II.2.1.6.1.4 Teinture par un colorant métallifère 1/2

Les colorants métallifères dérivent des colorants au chrome et constituent de véritables complexes colorant métal. Les colorants métallifères 1/2, sont composés d'un atome de métal pour deux molécules de colorant, ils sont employés en bain légèrement acide ou bain neutre. Ces colorants présentent un caractère légèrement

anionique et se lie aux fibres par des liaisons ioniques et par des liaisons secondaires entre les groupes  $-NH_2$  ou  $-COOH$  et l'atome de métal du colorant.

Ces liaisons conduisent à une solide fixation du colorant sur la fibre ce qui présente un grand intérêt du point de vue solidité.

### Bain de teinture

- Colorant ( ISOLAN ORANGE S – RL ) 3 %
- $CH_3COOH$  (80%) : 1,5 %
- $Na_2SO_4$  : 0,5 %

### Procédé

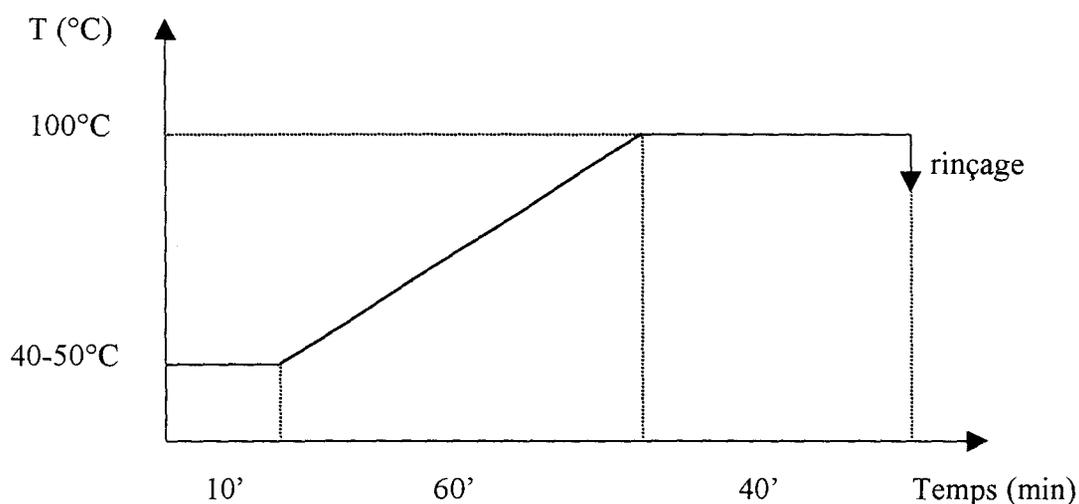


Figure II.4 Marche de teinture pour le colorant Met 1/2

### II.2.1.6.2 Colorimétrie

Dans l'étude colorimétrique nous avons utilisé un spectrocolorimètre (MACBETH COLOR- EYE 3100 ) : qui envoie une lumière blanche (D 65) sur l'échantillon à tester. Il analyse ensuite le spectre réfléchi et affiche comme résultat la réflectance R% et le rapport K / S en fonction de seize longueurs d'ondes comprises entre 400 et 700 nm, ainsi que les coordonnées de la couleur dans l'espace CIELAB.

R : exprime la quantité du spectre lumineux réfléchi par l'échantillon.

K / S : exprime l'apport coloristique du colorant sur l'échantillon.

La loi de KUBELKA-MUNK [329] permet de relier la réflectance R de

l'éprouvette teinte et la quantité du colorant présent sur la fibre

$$K / S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{II-17})$$

$$\text{D'après [329]} \quad \text{R.C} = \frac{\Sigma K / S (\text{greffé})}{\Sigma K / S (\text{PA 6 - 6})} \quad (\text{II-18})$$

R.C: exprime l'intensité de couleur apportée à l'échantillon greffé par rapport à l'échantillon initial de polyamide 6-6.

### **II.2.1.6.3 Solidités**

Par solidité de teinture et impression, on entend leur résistance aux divers facteurs d'altération auxquels les textiles peuvent être exposés au cours de leur fabrication et au cours de leur utilisation ultérieure.

La dégradation et le dégorgement sur des tissus témoins sont évalués comme indice de solidité.

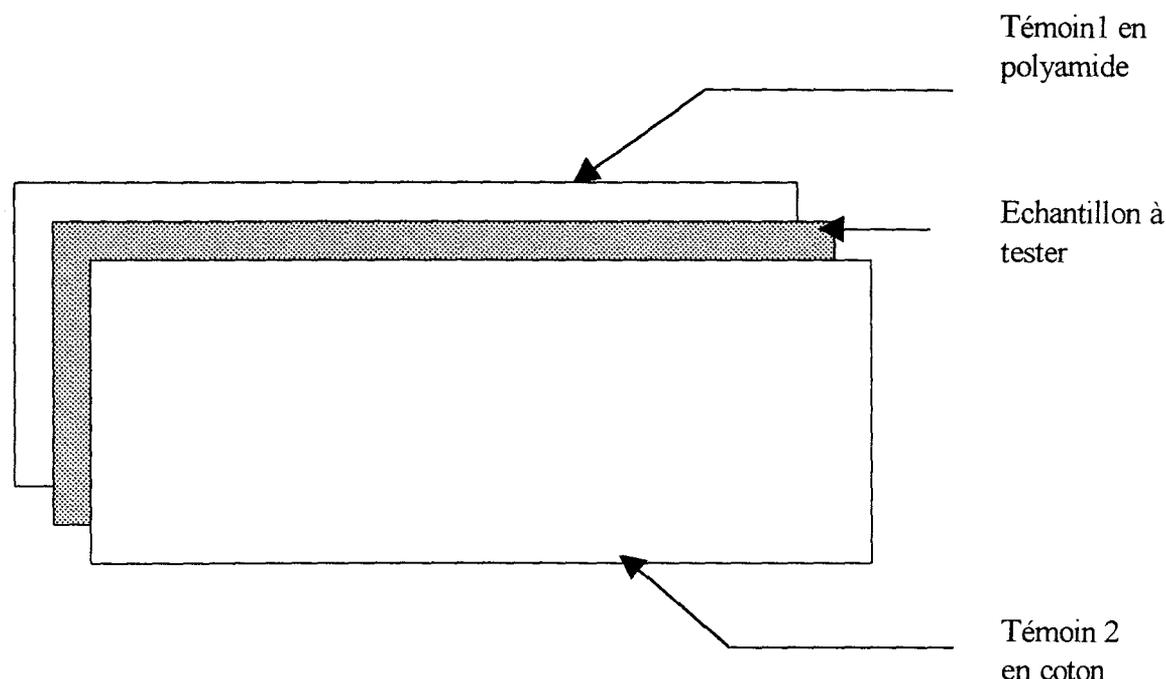
Chaque méthode ne concerne, dans la plupart des cas, que la solidité à un seul facteur d'altération. Dans cette étude nous nous sommes intéressés seulement aux solidités au lavage et à la lumière artificielle.

#### **II.2.1.6.3.1 Solidités au lavage NF G 07-200**

La présente norme fixe les conditions pour déterminer la résistance des teintures sur les textiles de toute nature sous forme d'étoffe ou de fils à l'action des lavages courants ( Ménagers ou industriels). Le traitement se fait par agitation mécanique, pendant une durée fixée, dans une solution de lavage de composition donnée, à une température déterminée. L'éprouvette du textile à examiner est maintenue en contact avec des tissus témoins de caractéristiques spécifiées ( figure II.5.). Après rinçage et séchage de l'éprouvette traitée, on fait une appréciation visuelle de la dégradation de la coloration à l'aide de l'échelle de gris de dégradation, et du dégorgement à l'aide de l'échelle de gris de dégorgement ( NF G 07- 011).

#### **►Préparation des éprouvettes composés**

L'éprouvette à tester de dimensions 100 mm × 40 mm est placée entre deux témoins monofibres blancs de même dimensions ( témoin 1 en polyamide, et le témoin 2 en coton ) cousus le long des quatre cotés.



**Figure II.5** Eprouvette composé pour l'essai de solidité au lavage.

► **conditions opératoires**

L'ensemble échantillon et témoins blancs est placé dans un récipient contenant 150 ml d'eau et 0,6 g de détergent ECE ( détergent normalisé fabriqué par HENKEL KgaA ). Le récipient est ensuite fixé sur la roue de l'appareil et animé d'un mouvement de rotation pendant 30 minutes à 50°C.

A l'issue du lavage, l'éprouvette composé est décousue des trois cotés, ensuite rincé deux fois à l'eau distillée froide puis 10 minutes à l'eau froide. Le séchage se fait à l'air à une température ne dépassant pas 60°C. L'éprouvette est placée de manière que les trois parties ne soient en contact que par une couture le long du petit coté. On procède donc à l'évaluation des solidités.

► **Evaluation des solidités**

► **Dégradation**

L'évaluation de la dégradation consiste à comparer l'écart visuel entre la teinture initiale et la teinture dégradée, avec les divers degrés de l'échelle de gris ( figure II.6)

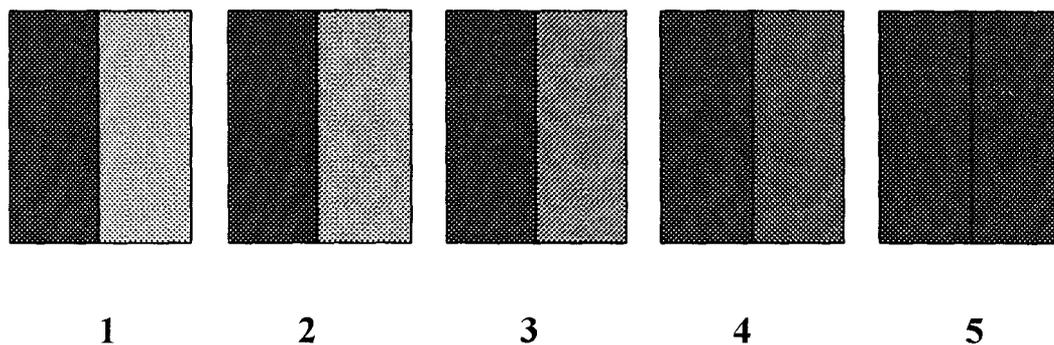


Figure II.6 Echelle de gris de dégradation.

En effet, l'indice de solidité de l'éprouvette est le numéro de l'échelle de gris présentant un contraste équivalent à celui qui est observé entre l'étoffe originale et l'éprouvette traitée ; si ce dernier est jugé plus proche du contraste imaginaire, situé à mi-chemin entre deux contrastes représentés par des degrés successifs, que l'un ou l'autre de ces deux contrastes on attribue à l'éprouvette un indice intermédiaire, par exemple 4-5 ou 2-3. L'indice 5 n'est attribué que lorsqu'il n'y a aucune différence entre l'éprouvette essayée et l'étoffe originale.

► **Dégorgement**

L'évaluation du dégorgement consiste à comparer l'écart visuel entre le tissu témoin original et celui qui a été soumis à l'essai, avec les divers degrés de l'échelle de gris de dégorgement ( figure II.7.).

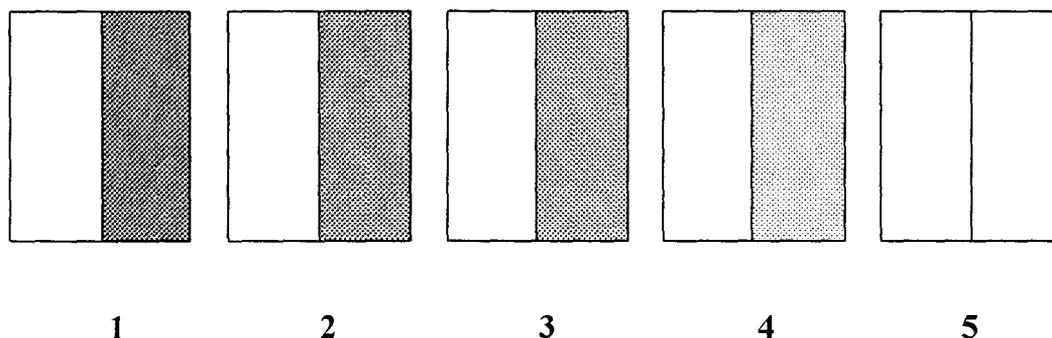


Figure II.7 Echelle de gris de dégorgement.

L'indice 5 est n'est attribué que lorsqu'il n'y a aucune différence entre le tissu témoin original et le témoin traité.

**II.2.1.6.3.2 Solidités à la lumière artificielle NF G 07- 067 ( en concordance technique avec la norme 105-B02 )**

Ce test a pour objectif de fixer une méthode de détermination de la résistance des teintures sous l'action d'une source de lumière artificielle ( lampe à arc au xénon)

qui imite parfaitement la lumière solaire avec une intensité très importante. Ceci permet de raccourcir les temps d'exposition.

Cet essai qui s'effectue sur un XENOTEST, à comme principe d'exposer une éprouvette du textile à examiner à la lumière artificielle pendant 108 heures, à côté d'une gamme normalisé d'étalons matérialisés par huit teintures bleues sur laine. L'appréciation visuelle de la solidité se fait par comparaison de la dégradation de la coloration de l'éprouvette avec celles des étalons bleus ( référence NF G 07- 012 ).

Les solidités lumière sont cotées de 1 à 8. L'indice 1 est attribué à la plus mauvaise solidité, l'indice 8 à la meilleure solidité.

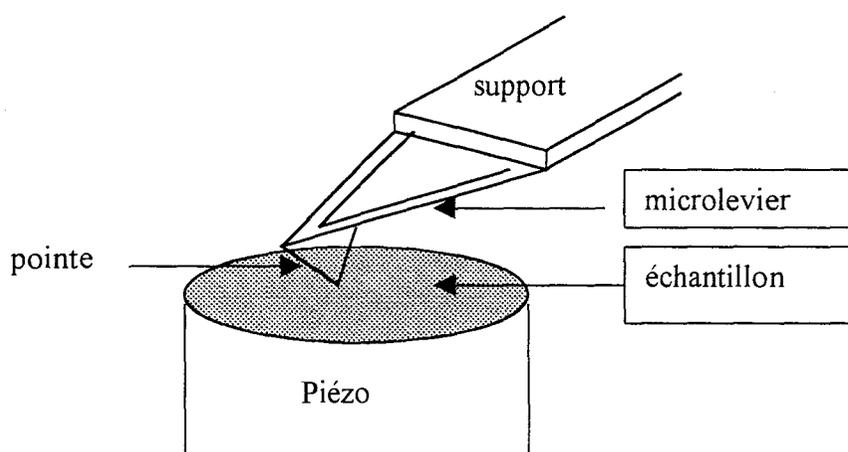
## II.2.2 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

### II.2.2.1 Etude de la topographie

#### II.2.2.1.1 Principe du microscope à force atomique ( AFM)

Le microscope à force atomique a été développé récemment par Binnig et al en 1986 [330] à partir du microscope à effet tunnel (STM) pour observer la morphologie de surface des matériaux. Il permet de réaliser des images topographiques de surface à haute résolution sur des matériaux conducteurs ou isolants (le STM était limité aux conducteurs ), avec un champ de vision de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns.

L'AFM est sensible à la force d'interaction créées par une micropointe fixée au bout d'un petit levier flexible lorsqu'elle est amenée près de la surface (figure II.8).



**Figure II.8** Les forces entre la pointe et l'échantillon courbent le microlevier de raideur  $k$

Ces forces attractives ou répulsives courbent le levier de raideur  $k$  avec une déflexion  $Z$  proportionnelle à leurs intensités, tel que  $F = k.Z$ .

Le calcul exact de cette interaction est délicat, néanmoins, il résulte nécessairement de sommes de forces intermoléculaires répulsives à courte portée. L'allure de courbes représentatives du potentiel et de la force d'interaction pointe-surface en fonction de la distance son similaires à celles existant entre deux atomes. La force d'interaction tracée sur la figure II.10, est obtenue par dérivation d'un potentiel de type Lennard-Jones en  $-1/r^6 + 1/r^{12}$  (équation I-69). En  $r_0$ , la force est nulle, le potentiel est au minimum, le système est stable. Selon les domaines de distances dans lesquels on travaille, on définit plusieurs modes d'AFM :

Si  $r < r_0$  : la force est répulsive, l'AFM est dite en mode contact ou répulsif.

Si  $r > r_1$  : la force est attractive et diminue en intensité, on utilise l'AFM en mode résonnant.

Un mode dit " tapping mode " ou mode contact intermittent, opère dans une large gamme de distances.

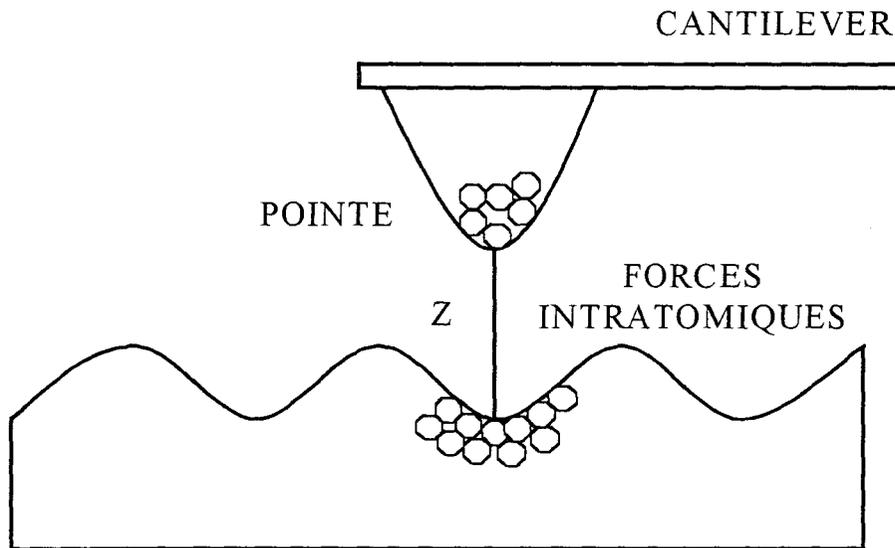
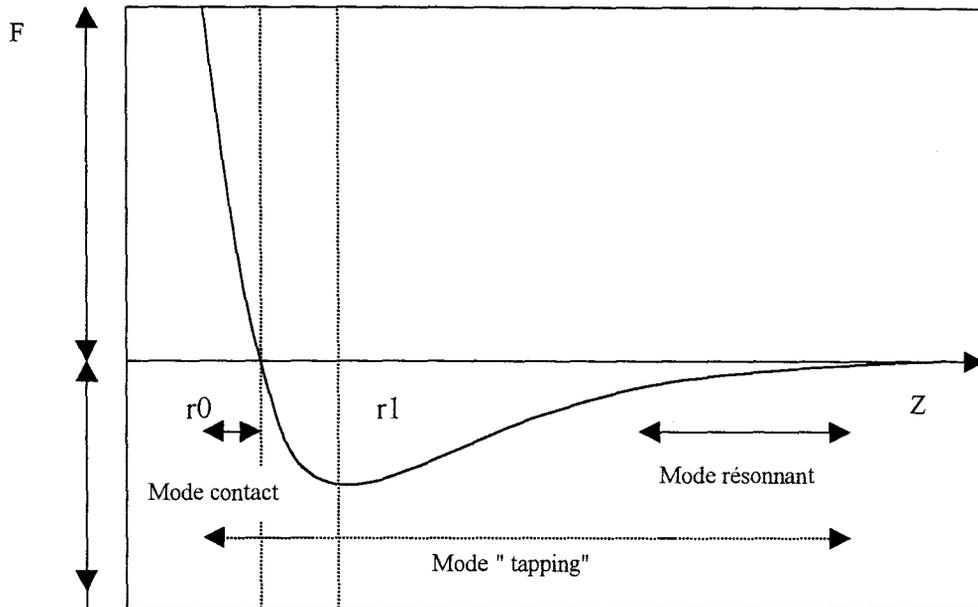


Figure II.9 Interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon



**Figure II.10** Forces d'interaction entre deux atomes

Dans les domaines attractifs et répulsifs, le gradient de la force peut être utilisé pour monitorer toute variation de distance pointe-surface. Regardons de plus près les deux modes fondamentaux d'utilisation de l'AFM.

➤ **Mode attractif :**

On utilise la force attractive de Van der Waals de valeurs très faibles ( $10^{-10}$  –  $10^{-11}$  N) ce qui garantit une mesure non destructive. Mais comme la pointe est assez loin de la surface, il y a perte de résolution. De plus, le microscope doit pouvoir utiliser un mode de détection interférométrique.

➤ **Mode répulsif :**

Ce mode est aussi appelé mode contact, car la pointe et la surface sont en contact par leurs nuages électroniques. La force appliquée est plus forte, typiquement de l'ordre de  $10^{-8}$  N et varie très vite avec la distance. C'est dans ce mode de fonctionnement que la résolution atomique est possible avec l'AFM, et c'est celui qui est le couramment utilisé. C'est le mode avec lequel nous avons réalisé l'étude de la topographie des fibres greffées.

Pour réaliser une image topographique tridimensionnelle d'un échantillon, il faut enregistrer la déflexion du microlevier, c'est à dire le mouvement vertical de la pointe, en fonction de la position horizontale ( $x$  et  $y$ ) de l'échantillon donnée par le système de balayage piézo-électrique. Notre AFM utilise une méthode optique (figure

II.11) pour mesurer cette déflexion [331]. Cette méthode consiste avec un miroir, à diriger un rayon laser en direction du dos de la pointe où il se réfléchit pour aller frapper un détecteur à deux photodiodes A et B. Initialement, le faisceau laser est positionné sur le détecteur  $I_A - I_B = 0$ . Avec le balayage de l'échantillon, le spot laser dévie s'il y a une irrégularité de surface ( bosse ou creux ) ce qui génère un signal d'erreur ( $I_A - I_B \neq 0$  ). Ce signal permet de réaliser l'image topographique.

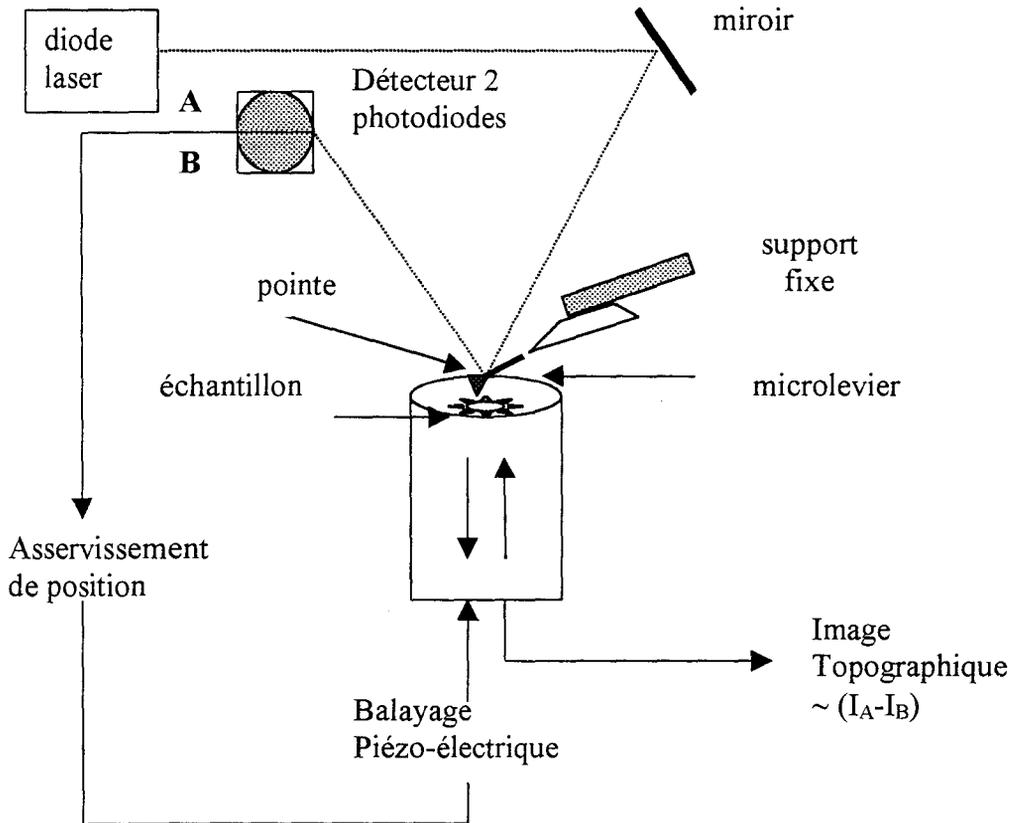


Figure II.11 Principe de fonctionnement de l'AFM, contrôle de déflexion du microlevier par la méthode de levier optique

Deux géométries sont possibles pour imager la surface à partir de ce signal :

➔ **Mode à hauteur constante (mode non asservi) :**

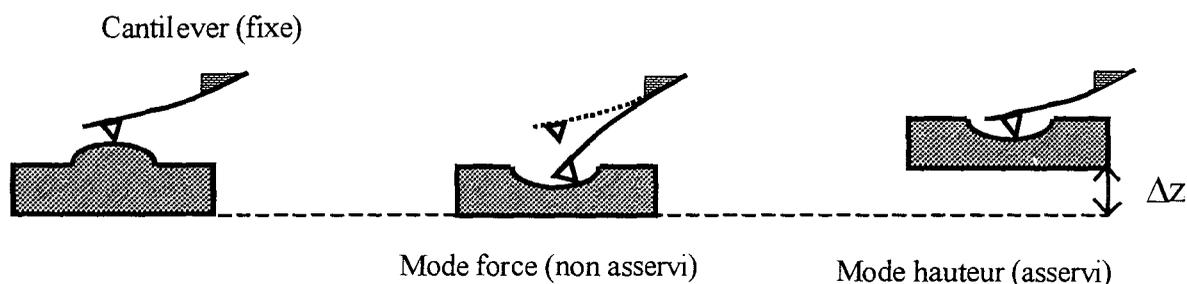
L'image topographique est directement réalisée avec le signal d'erreur, ce qui donne une mesure directe des déflexions du microlevier. Ce mode de fonctionnement se limite au cas des surfaces très peu rugueuses et celles étudiées à une très petite échelle.

### ↳ Mode à force constante (mode asservi) :

L'erreur due à la déviation du laser est utilisée par la boucle d'asservissement pour maintenir constante la déflexion du microlevier, donc la force de contact ( entre la pointe et l'échantillon ) qui s'exerce sur ce dernier, en modulant la tension verticale du balayage piézo-électrique. Cette tension permet de réaliser l'image topographique de l'échantillon étudié.

En pratique, la deuxième géométrie est technologiquement plus simple, et est généralement adoptée. Cette géométrie est représentée sur la figure II.11 : la partie supérieure inclut le système de détection et la sonde, et la partie inférieure est constituée du tube piézo-électrique où repose l'échantillon. Une boucle d'asservissement relie le déplacement en  $z$  du piézo-électrique à la valeur donnée par la sonde. Un système électronique et informatique contrôle la boucle d'asservissement, commande les tensions appliquées au piézo-électrique, et permet l'acquisition des données jusqu'à l'obtention de l'image.

Ces deux modes sont illustrés dans le cas de l'AFM par la figure II.12. En règle générale, le mode asservi est préférable, surtout dans le cas de surfaces rugueuses, afin d'éviter l'endommagement des pointes.



**Figure II.12** Position du levier AFM dans les deux modes

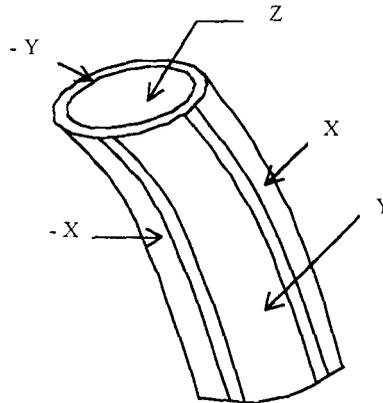
Afin d'éviter des dérives techniques dues aux excitations vibratoires externes ou aux différences de dilatation entre les matériaux, des systèmes de mesures spécifiques ont été conçus ( piézotube, pointe, ...). De plus ce n'est pas le microlevier qui balaye la surface de l'échantillon, mais c'est l'inverse. En effet l'échantillon est déplacé sous le microlevier et ceci afin d'éviter une excitation mécanique de ce dernier.

#### II.2.2.1.2 Le système de positionnement

Le système de positionnement doit être capable, pour faire la résolution atomique, de déplacer l'échantillon avec une précision de l'ordre du centième de nanomètre dans les trois directions de l'espace. Sa tension d'alimentation est contrôlée verticalement par l'asservissement de la déflexion du microlevier et horizontalement

par le générateur de balayage.

La plupart de ces systèmes utilisent les céramiques piézo-électriques. Elles se déforment quasi-proportionnellement à la différence de potentiel qui lui est appliquée et de manière reproductible avec une précision de l'ordre du millième de nanomètre.



**Figure II.13** Piézetube fait de 5 électrodes piézo-électriques

Pour l'utilisation courante, Binnig et Smith [332] ont développé des tubes piézo-électriques mobiles dans les trois directions sur plusieurs dizaines de microns sans guidage mécanique. L'encombrement s'en trouve réduit ainsi que la précision en déplacement (hystérésis). Leur principe consiste à appliquer sélectivement et judicieusement des différences de potentiels aux cinq électrodes piézo-électriques constituant le piézetube.

### II.2.2.1.3 Le microlevier à pointe intégrée

#### ►Caractéristiques de la pointe

Pour atteindre une résolution inférieure au nanomètre, la pointe doit être suffisamment dure pour rester dans le domaine des déformations élastiques réversibles et comporter, e, théorie, un seul atome à son extrémité centré sur l'axe, ce qui est difficilement réalisable de manière contrôlée [333].

#### ►Caractéristiques du levier

Le levier assure le maintien de la pointe en contact avec la surface de l'échantillon. La fréquence propre  $F_r$  du levier doit être aussi haute que possible pour qu'il soit peu sensible aux vibrations de l'environnement et au balayage piézo-électrique en x et y. La fréquence propre " $F_r$ " du microlevier est donné par :

$$Fr = 1/2\pi (k/m)^{1/2} \quad (\text{II-19})$$

k et m sont respectivement la constante de raideur verticale et la masse du microlevier.

- **Cas d'un levier rectangulaire**

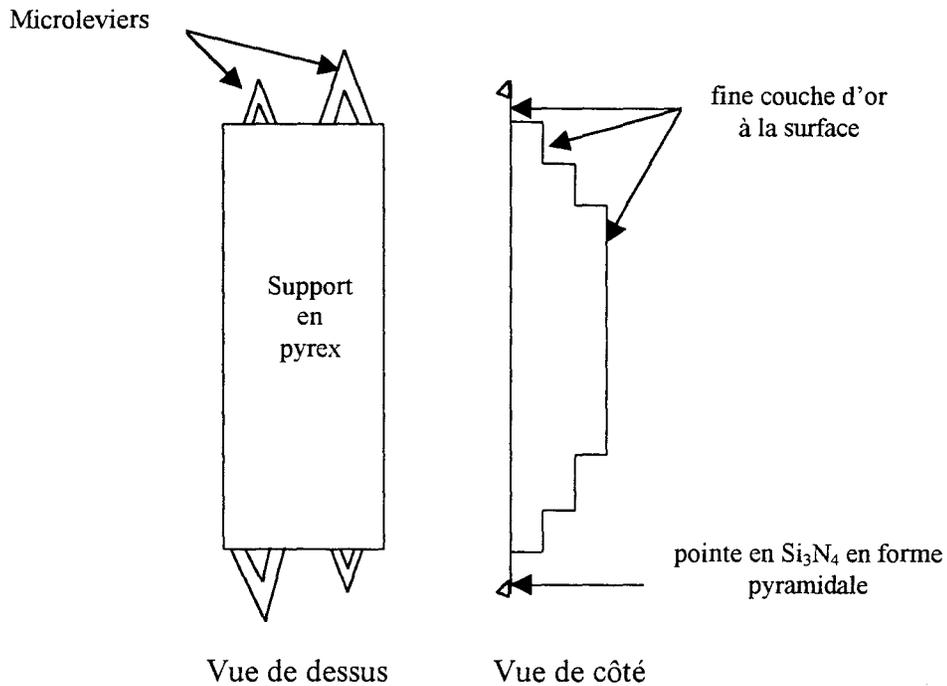
$$k = Et^3w/4L^3 \quad (\text{II-20})$$

E, t, w et L sont respectivement le module d'élasticité, l'épaisseur, la largeur et la longueur du levier

- **Cas d'un levier avec une géométrie en V**

Pour une géométrie en "V" à plus grande raideur latérale, le calcul montre que la raideur verticale est équivalente à deux leviers rectangulaires en parallèle [334]. La fréquence de résonance devant être élevée et la raideur faible, la masse sera forcément très petite ( $\approx 10^{-12}$  kg).

La solution est la miniaturisation du levier (d'où l'appellation microlevier). Il est toujours possible de réaliser de petits leviers à partir de lames très fines, de fils métalliques [335] ou de fibres de quelques micron de diamètre [336]. Cependant les caractéristiques de la pointe sont aléatoires et pas contrôlables. Les techniques du micro-usinage du silicium ont permis de réaliser des microleviers en série avec des caractéristiques prédéfinies et reproductibles [337]. Les plus utilisés aujourd'hui sont les microlevier en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dans notre étude, nous avons utilisé des microleviers à pointe pyramidale intégrée en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



**Figure II.14** Représentation schématique des microleviers d'AFM

On dispose pour notre étude des supports de microleviers, comportant chacun 4 microleviers en forme de " V ", de caractéristiques mécaniques différentes et connues (figure II.14). Ils ont tous la même épaisseur ( $0,55 \mu\text{m}$ ) ; la longueur des leviers est de  $115$  ou  $193 \mu\text{m}$ , et la largeur de  $122$  ou  $205 \mu\text{m}$ , ce qui donne une raideur propre à chaque microlevier (voir tableau II.1)

MICROLEVIER	Raideur k en N/m	Raideur k en N/m
$115 \mu\text{m}$ en longueur	0,38	0,58
$193 \mu\text{m}$ en longueur	0,06	0,12

**Tableau II.1** Caractéristiques des microleviers

Deux microleviers identiques diffèrent néanmoins par les tolérances de fabrication ; seule la mesure des raideurs propres à chaque microlevier garantit d'excellentes valeurs.

#### II.2.2.1.4 Mode contact et courbe de force

La figure II.15 montre la déflexion du levier ( $\Delta z$ ), en fonction de la distance pointe-surface ( $z$ ), lors de l'approche (trait continu ABCDE) ou lors de l'éloignement (trait pointillé (E'D'C'B'A')). Cette courbe présente une hystérésis. Cette hystérésis est interprétée par l'existence d'une force d'adhésion qui peut être due, en partie, à la formation d'un ménisque d'eau entre la pointe et la surface.

Loin de la surface (trajet AB), la force d'interaction est très faible, le levier ne se réfléchit quasiment pas jusqu'à une certaine distance où une instabilité se produit. Il se fléchit alors brutalement (entre B et C) : c'est le saut au contact. Le "contact" est établi (point C) ; le levier est étiré. Si on continue à s'approcher le levier se fléchit proportionnellement à la distance (partie à  $45^\circ$  de la courbe, trajet CE). Il passe continûment d'une position étirée (CD) à une position comprimée (DE). Au retour, le levier repasse par les mêmes positions (E'D'), puis il dépasse la position correspondant au "saut de contact" (D'C'). La région D'C'B' définit le pic d'adhésion. Le levier est étiré jusqu'au moment où sa tension est suffisamment importante pour équilibrer la force de capillarité (point C'). Il perd alors le contact avec la surface ; il n'est plus soumis à aucune force et retrouve son état de repos (partie B'A').

La visualisation de cette courbe lors d'une expérience AFM est très utile. Elle nous permet notamment de fixer le point de fonctionnement (figure II.15), c'est à dire la valeur de la déflexion choisie pour l'asservissement. Il serait intéressant de travailler au point C' puisque la force d'interaction y est nulle, mais ce point est très instable. En effet, de faibles fluctuations autour de ce point peuvent conduire à ce que le levier perde le contact de la surface, et dans ce cas, l'asservissement n'est pas capable de retrouver la position du contact. Même si la stabilité du point C' est fortement dépendante de la surface, on est le plus souvent obligé de travailler au voisinage de D'. En conséquence, les forces d'interaction pointe-surface liées à l'adhésion seront toujours relativement importantes. La déflexion relative à la force d'adhésion est égale à B'C' qui est égale à BB' (pente  $45^\circ$ ). Les constantes de raideur étant de l'ordre de 1N/m, cela conduit généralement à des forces de l'ordre de  $10^{-7}$ N.

De telles valeurs impliquent des effets de balayage ou l'endommagement des surfaces fragiles. Pour minimiser les interactions, une solution est de travailler en milieu liquide. Lorsque le levier et la surface sont immergées, la partie de l'hystérésis liée aux forces capillaires n'existe plus et l'adhésion est alors réduite. La valeur des forces d'interaction est de l'ordre de  $10^{-9}$ N au lieu de  $10^{-7}$ N [338].

Par ailleurs la profondeur du pic d'adhésion traduit l'intensité de la force de capillarité. Cette force est proportionnelle au rayon de courbure. Pour une surface

donnée, un pic d'adhésion anormalement grand témoignera d'une pointe à grand rayon de courbure, et donc vraisemblablement cassée. Par ailleurs, pour une pointe de rayon de courbure fixé, si la constante de raideur est grande (levier dur), sa sensibilité au champ de force attractif diminue, ce qui engendre un saut au contact plus faible, mais aussi un pic d'adhésion plus faible puisque la déflexion à fournir pour vaincre la force d'adhésion est moins grande.

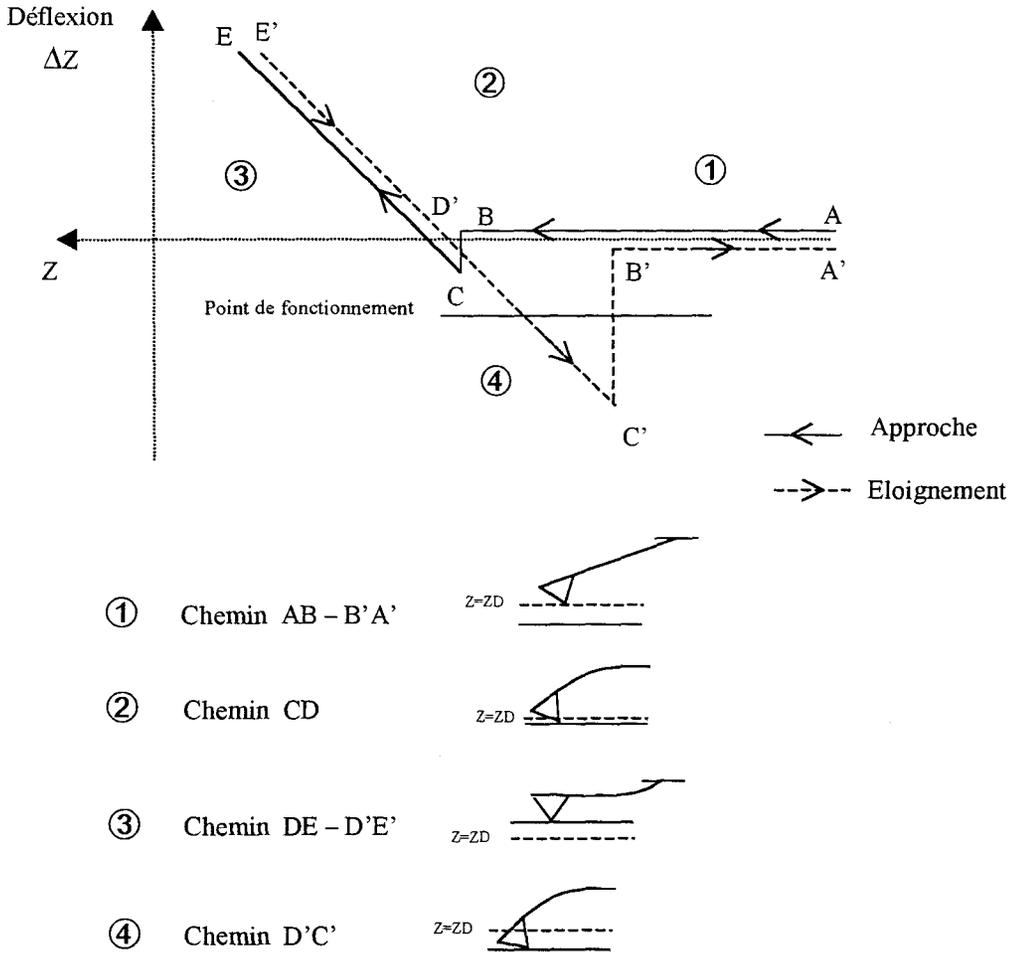
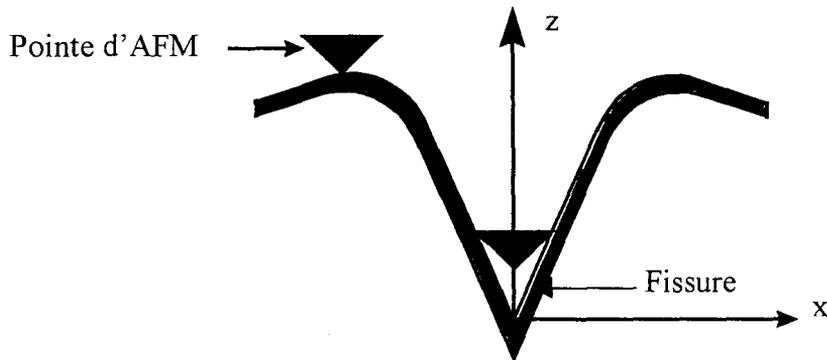


Figure II.15 Courbe d'AFM

### II.2.2.1.5 Influence de la géométrie de la pointe sur la topographie de surface

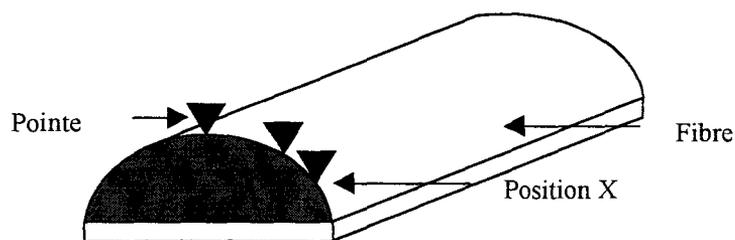
Pour montrer l'effet de la pointe sur une géométrie à grande dimension, nous prendrons le cas le plus général d'une fissure. Elle pose à la fois le problème de gauchissement et celui de l'accessibilité de la pointe au fond de cavité. Nous comprenons aisément que la pointe ne peut pas suivre la totalité du contour de la fissure puisque ses dimensions l'empêchent d'aller au fond de la cavité (figure II.16)



**Figure II.16** Profil type d'une fissure ne permettant pas l'accès de la pointe au fond de la cavité.

Dans le cas d'une fibre étudiée, la géométrie cylindrique de celle-ci fait que sur les cotés de la fibre (position X de la figure II.17), il y a non-adhérence de la pointe d'AFM sur les bosses existantes. Il y a donc perte de contact et l'image topographique restituée n'est pas bonne.

Pour éviter ces problèmes, les images topographiques sont réalisées à l'extrémité haute de la fibre, où la courbure est moins importante.



**Figure II.17** Différentes positions de la pointe sur une fibre

### II.2.2.1.6 Mode opératoire

Les échantillons de polyamide greffés sont placées sur le piézo-électrique. Elles y sont fixées par l'intermédiaire d'un ruban adhésif "double face". La force de calibrage est alors effectuée. L'image est réalisée lorsque les balayages aller et retour de la pointe se superposent. Une fois l'image topographique enregistrée, nous pouvons y effectuer différents traitements : mesure de la taille des aspérités ou mesure de la

rugosité. Regardons un peu plus en détail cette dernière analyse.

➤ **Mesure de la rugosité**

Cette analyse va permettre de calculer la rugosité de l'échantillon. Des comparaisons entre différents échantillons pourront être réalisées.

Nous avons choisi de mesurer le Ra pour effectuer nos comparaisons. Cette rugosité moyenne se calcule de la manière suivante :

$$Ra = \frac{1}{Lx, Ly} \iint_{Lx, Ly} f(x, y) dx dy \quad (II-21)$$

$f(x,y)$  est la surface moyenne

Lx et Ly sont les dimensions de la surface choisies pour le calcul de la rugosité.

**II.2.2.2 Mesures des angles de contact par la technique de la goutte posée**

La mesure de l'angle de contact entre une goutte et une fibre ne peut être réalisée directement. Le calcul de cet angle reste donc la possibilité la plus rigoureuse. En effet, le rayon de courbure du ménisque de la goutte déposée est trop important pour réaliser une mesure directe par le tracé d'une tangente. Mais avant de donner le principe que nous avons utilisé pour déterminer l'angle de contact d'une goutte sur une fibre, revenons sur la forme du ménisque. Cette forme est déterminée par l'équilibre des forces interfaciales et hydrostatiques entre les phases liquides et gazeuses. C'est l'équation de Laplace qui est à la base du calcul du profil d'une goutte sur une fibre :

$$P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{r} \quad (II-22)$$

Dans le cas de gouttes de faible taille, c'est à dire quand l'effet de la gravité est négligeable, la condition d'équilibre est telle que la différence de pression à l'interface est constante.

$$\Delta P = \gamma \left[ \frac{1}{R1} - \frac{1}{R2} \right] = \text{constante} \quad (II-23)$$

**II.2.2.2.1 Principe**

Un programme informatique élaboré dans notre laboratoire [324] permet de calculer l'angle de contact  $\theta$  par dichotomie à partir des équations suivantes

---

développés par Yamaki et Katayama [326].

$$\text{Equation } \alpha : \quad d^2y/dx^2 = -C \left[ 1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right]^{3/2} + \frac{\left[ 1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right]}{x} \quad (\text{II-24})$$

$$\text{Equation } \beta : \quad Y_i = Y_{i-1} + \left[ \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=x_{i-1}} \right] \Delta x \quad (\text{II-25})$$

$$\text{Equation } \chi : \quad \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=x_i} = \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=x_{i-1}} + \Delta x \left( \frac{d^2y}{dx^2} \right)_{x=x_{i-1}} \quad (\text{II-26})$$

Les équations  $\beta$  et  $\chi$  représentent une relation de récurrence sur  $y$  et  $x$  où  $dy/dx$  est la tangente de l'angle de contact  $\theta$ .

On fait donc la saisie du diamètre  $d$  du monofilament, de la longueur  $l$  de la goutte et de la hauteur  $k$  de la goutte. Le programme calcule  $K = k/d$  et  $L = 2l/d$  afin d'avoir un diamètre unitaire.

Le programme fixe alors une constante  $C$  et une valeur de  $\tan \theta$  arbitraires. Une première dichotomie permet d'aboutir à une valeur voisine de  $L$  en faisant varier  $C$ . Le programme compare alors le  $K$  correspondant à la valeur de  $L$  calculée et le  $K$  réel de la goutte. Il change ensuite la tangente de l'angle de contact afin de se rapprocher du  $K$  réel lors d'une seconde dichotomie. Le programme effectue une répétition de ces deux opérations jusqu'à obtenir un  $L$  et un  $K$  calculés proches des dimensions mesurées de la goutte.

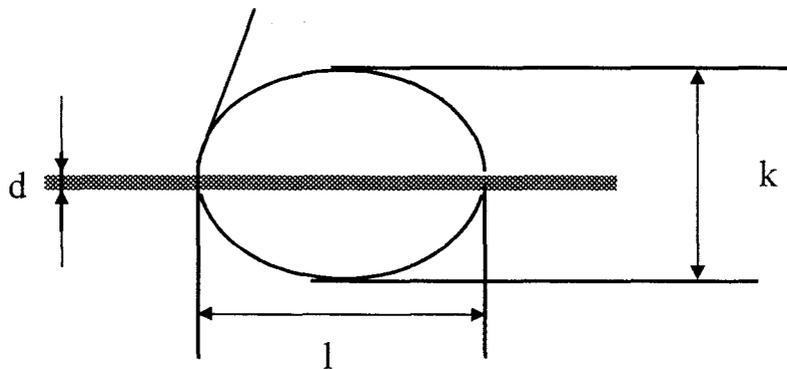


Figure II.18 Dimensions d'une goutte

### II.2.2.2 Appareillage

Un support en forme de "U" sur lequel est fixé le monofilament mouillé est placé sous l'objectif ( $\times 20$ ) d'un microscope optique. Ce dernier est relié à un moniteur par l'intermédiaire d'une caméra et un logiciel de traitement d'image PCSCOPE connecté au moniteur permet d'enregistrer l'image. On mesure alors  $l$ ,  $d$  et  $k$  de l'image de la goutte.

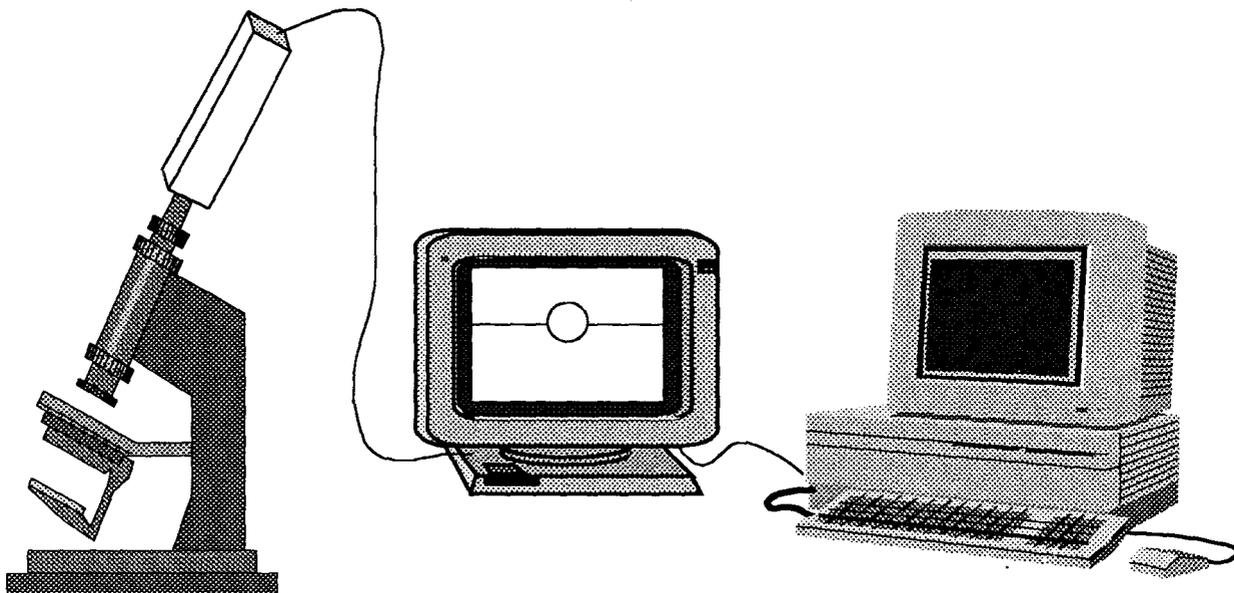


Figure II.19 Appareillage de mesure de la taille des gouttes

### II.2.2.3 Mode opératoire

Chaque fil de PA6-6 est constitué de 77 monofilaments. Ainsi pour la mesure des dimensions des gouttes, on prélève un filament, que l'on tend et colle sur le support en "U".

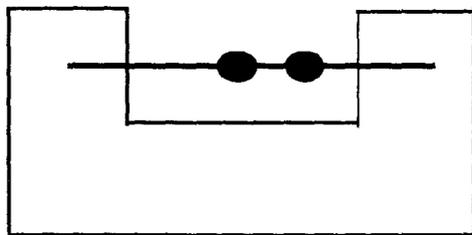


Figure II.20 Monofilament fixé sur un support en U

Ensuite on dépose un liquide étalon de tension de surface connue, et nous réalisons des mesures des angles de contact au démoillage (à la reculée).

## **CHAPITRE III**

# **CARACTERISATION PHYSICO- CHIMIQUE ET MORPHOLOGIQUE**

## Introduction

Nous sommes dans le cadre de greffage radicalaire de monomères acryliques sur des fibres de polyamide 6-6. Des amorceurs radicalaires sont utilisés pour activer la fibre et permettre aux monomères d'être greffés. Le but est d'étudier les transformations que subit la fibre après le greffage chimique. Il faut donc observer le développement des greffons au niveau de la fibre et étudier les propriétés surfaciques pour des échantillons différents (greffons différents et taux de greffages croissants)

Cette partie porte sur l'étude des fibres de polyamide nues et greffées. Nous allons étudier les fibres suivantes :

- la fibre nue désensimé (PA(0))
- cinq fibres greffées avec l'acide méthacrylique (fibres MAA)
- quatre fibres greffées avec l'acrylamide (fibres AAm)
- cinq fibres greffées avec le méthacrylate de méthyle (fibres MMA).

Dans un premier temps nous étudierons le mouillage de ces différentes fibres en les mettant en contact avec des liquides test : huile minérale et glycérol. Nous utiliserons la technique de la goutte posée pour déterminer les angles de contact à la reculée. Ceci nous donne accès aux dispersions des angles selon le type de greffon et le taux de greffage, ainsi qu'aux variations d'angles de contact en fonction du taux de greffage pour chaque type de greffons.

Ces variations seront interprétées en termes d'hétérogénéité chimique et de taux de recouvrement de la surface du polyamide en fonction du taux de greffage

Dans un deuxième temps, nous étudierons la morphologie de ces fibres par microscopie à force atomique afin d'apprécier l'évolution de l'état de surface de ces fibres à des taux de greffage croissants. Nous calculerons également la rugosité des surfaces analysées pour quantifier cette évolution. Cette observation à petite échelle nous permettra de mieux voir le mode de dépôt des greffons à la surface des fibres afin d'avoir une nouvelle approche de l'aspect cinétique de la réaction de greffage sur fibres.

► **Codification**

Pour plus de commodités, nous avons choisi de donner des codes à nos fibres, objets de cette étude. Nous avons regroupé ces codes et leurs significations dans le tableau III.1. suivant :

Code	Signification
PA (0)	Fibre de polyamide nue désensimée
MAA (2,5)	Fibre de polyamide greffée avec 2,5% d'acide méthacrylique
MAA (10,3)	Fibre de polyamide greffée avec 10,3% d'acide méthacrylique
MAA (16,5)	Fibre de polyamide greffée avec 16,5% d'acide méthacrylique
MAA (46,4)	Fibre de polyamide greffée avec 46,4% d'acide méthacrylique
MAA (79,8)	Fibre de polyamide greffée avec 79,8% d'acide méthacrylique
AAM (3,6)	Fibre de polyamide greffée avec 3,6% d'acrylamide
AAM (7,3)	Fibre de polyamide greffée avec 7,3% d'acrylamide
AAM (37)	Fibre de polyamide greffée avec 42% d'acrylamide
AAM (78)	Fibre de polyamide greffée avec 78% d'acrylamide
MMA (2,9)	Fibre de polyamide greffée avec 2,9% de méthacrylate de méthyle
MMA (8,5)	Fibre de polyamide greffée avec 8,5% de méthacrylate de méthyle
MMA (12,7)	Fibre de polyamide greffée avec 12,7% de méthacrylate de méthyle
MMA (39,3)	Fibre de polyamide greffée avec 39,3% de méthacrylate de méthyle
MMA (83,3)	Fibre de polyamide greffée avec 83,3% de méthacrylate de méthyle

**Tableau III.1** Codification des fibres étudiées

### III.1 MOUILLAGE

La mesure de l'angle de contact est sensible à la composition de surface du solide analysé. Nous allons étudier le comportement de nos fibres au démoillage avec l'huile minérale et le glycérol. Nous analyserons ainsi la variation des angles de contact en fonction de la nature du greffon et du taux de greffage. Dans le tableau III.2, nous donnons les caractéristiques des liquides test utilisés.

	$\gamma_l$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_l^d$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_l^p$ (mN.m <sup>-1</sup> )
Glycérol	63,4	37,0	26,4
Huile minérale	30,2	30,2	0,0

Tableau III.2 Caractéristiques des liquides utilisés

#### III.1.1 HUILE MINERALE

Quelque soit la fibre, des gouttes apparaissent mais leurs caractéristiques correspondent à des angles de contact faibles voire nuls. En effet, nous pouvons dire que malgré la présence de gouttes liquides, les fibres sont totalement mouillées [308]

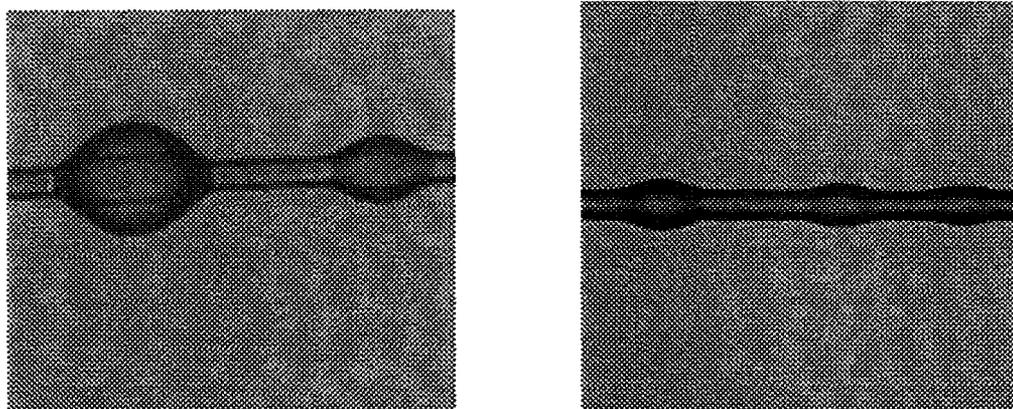
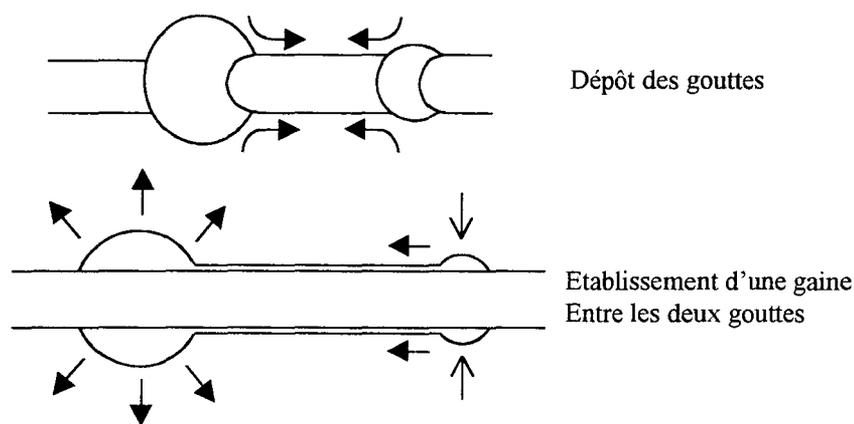


Figure III.1 Images de gouttes d'huile minérale sur une fibre de polyamide nue

Les travaux de J.M. Di Meglio [339] ont expliqué la présence d'un tel phénomène. En fait, l'auteur a mis en évidence le déversement d'une petite goutte dans une grosse goutte voisine. Ce phénomène est appelé phagocytage d'une petite goutte dans une grosse goutte qui prend le nom de "goutte cannibale"



**Figure III.2** Goutte cannibale

Selon la loi de Laplace, nous savons que la pression à l'intérieur d'une petite goutte est plus importante que celle de l'intérieur d'une grosse goutte. Si le liquide mouille totalement la fibre, une gaine microscopique va s'établir entre les deux gouttes. La petite goutte va alors se déverser dans la grosse goutte afin de minimiser l'énergie du système. Cependant, la cinétique de ce phénomène est très lente de 12 à 24 heures, le liquide utilisé doit donc être très peu volatil.

Les expériences ont été réalisées sur toutes les fibres présentées dans le tableau III.2. en utilisant l'huile minérale comme liquide test. Nous pouvons conclure que ces fibres sont totalement mouillées. La mesure de ces angles n'a pas d'intérêt, car toutes les fibres se comportent pratiquement de la même manière, ce qui ne nous permet pas de les différencier aisément.

### III.1.2 GLYCEROL

Contrairement à l'huile minérale, le glycérol a une tension de surface élevées avec une composante polaire représentant environ 40% de la valeur totale de sa tension de surface. Les valeurs d'angle de contact seront plus grandes. Les variations d'angle de contact pour une catégorie de fibres donnée seront interprétées surtout en terme d'hétérogénéité chimique (composition de surface en fonction du taux de greffage).

Nous avons effectué avec le glycérol des mesures d'angles de contact sur trois monofilaments différents pour chaque fibre. Au lieu de donner une valeur d'angle de contact moyen, nous avons préféré représenter nos résultats sous forme d'histogramme. Ces histogrammes sont réalisés en comptant le nombre de mesure (fréquence) dans chaque classe angulaire. Les intervalles des classes angulaires peuvent varier d'un cas à l'autre pour permettre une lecture aisée de nos graphes.

### III.1.2.1 Fibre de polyamide 6-6 nue : PA(0)

Cette fibre représente une grande distribution angulaire avec le glycérol. Sur la figure III.3., nous remarquons que les angles de contact s'étalent sur une plage de  $20^\circ$  avec une grande fréquence autour de  $41-47^\circ$  et une valeur moyenne de  $45,08^\circ$ . L'hétérogénéité de cette fibre est essentiellement attribuée (si nous considérons que l'ensimage a été parfaitement éliminé) à l'aspect de la fibre. En effet, comme nous l'avons déjà indiqué, nous sommes en présence de fibres texturées, donc présentant une section irrégulière surtout au niveau des zones ayant subi des contraintes mécaniques.

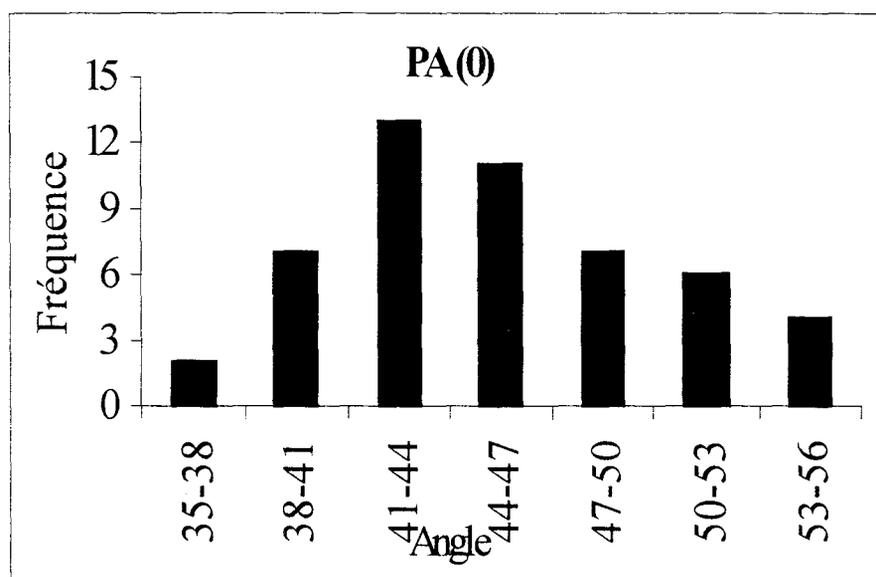


Figure III.3 Histogramme de démoillage des filaments de la fibre PA(0)

Au microscope optique on constate une nette variation du diamètre due à la texturation. Ceci nous a conduit à sélectionner des gouttes localisées sur des diamètres constants afin de minimiser l'erreur de mesure. Il est à signaler, que l'on observe à côté des gouttes axisymétriques, des gouttes non axisymétriques comme nous pouvons le constater dans la figure III.4 :

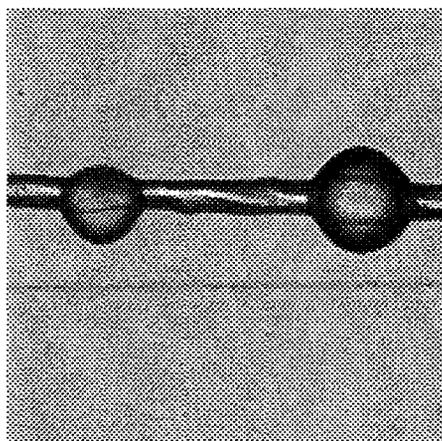


Image (a)

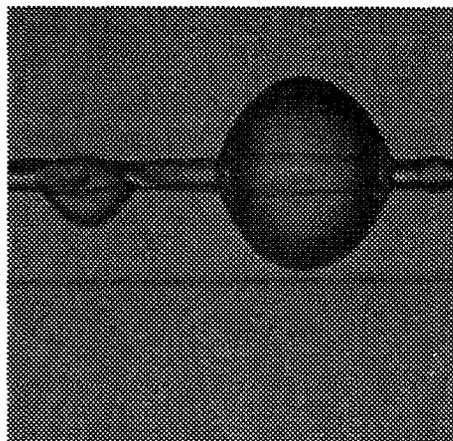


Image (b)

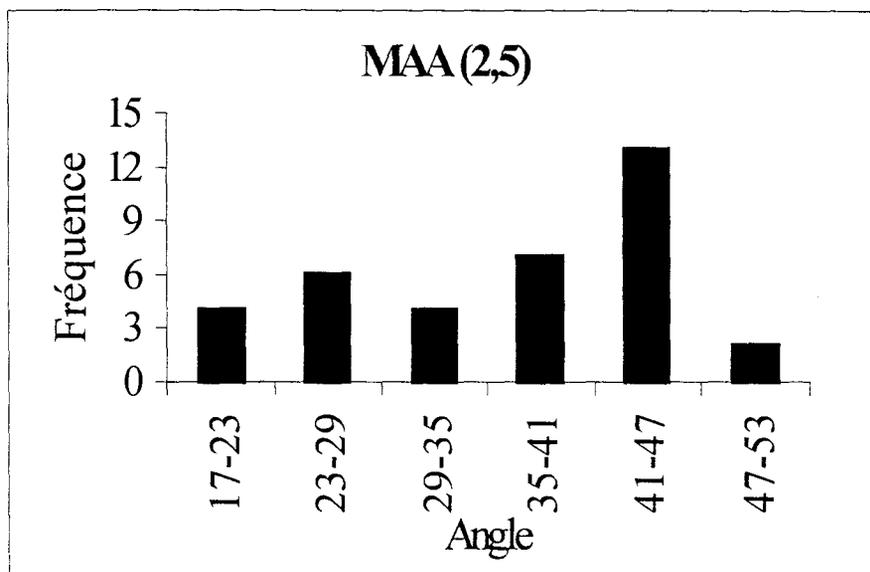
**Figure III.4** Gouttes axisymétriques et non axisymétriques

### ***III.1.2.2 Fibres greffées avec l'acide méthacrylique***

#### **III.1.2.2.1 Etude de la distribution angulaire**

##### **➤ fibre MAA(2,5)**

La fibre MAA(2,5), nous fournit un histogramme possédant une dispersion angulaire beaucoup plus étalée que celle de la fibre PA (0). En effet, les valeurs des angles de contact appartiennent à un intervalle de 17-53° avec une valeur moyenne de 36,38°. Nous pouvons attribuer la diminution de la valeur moyenne de l'angle de contact à l'apparition d'une nouvelle classe d'angles de contact relative à des angles mouillants (angles faibles). Si nous regardons de plus près cet histogramme, nous remarquons qu'il y a en fait une double distribution. Une première distribution rappelant celle de la fibre PA(0), avec une importante fréquence autour de 41-47°, et une deuxième distribution d'angles plus faibles avec une grande fréquence autour de 23-29°.



**Figure III.5** Histogramme de démouillage des filaments de la fibre MAA(2,5)

Cette double distribution nous permet de dire que la fibre est partiellement recouverte de poly(acide méthacrylique) vue la présence d'angles de contact de l'ordre de  $45^\circ$  relatifs au polyamide nu. En effet, le fait de greffer l'acide méthacrylique à 2,5% sur le polyamide, a modifié la surface de la fibre et a créé une hétérogénéité chimique.

Contrairement au polyamide, le poly(acide méthacrylique) a une surface de haute énergie et forme un angle de contact à la reculé avec le glycérol de l'ordre de  $12^\circ$ . Nous pensons donc que l'apparition d'angles de contact de faibles valeurs pour la fibre MAA(2,5), est due à la présence de défauts de haute énergie. Ces constatations sont en accord avec les travaux de R.E. Johnson et R.H. Dettre [316].

#### ► fibre MAA(10,3)

L'étude du mouillage de la fibre MAA(10,3) nous a permis d'obtenir un histogramme (figure III.6) ayant une distribution plus étroite par rapport à la fibre MAA(2,5), d'allure gaussienne et centré autour de la classe 12-15°. La valeur moyenne de ces angles est de  $14,53^\circ$ .

Nous pouvons remarquer par rapport à la fibre précédente l'absence totale d'angles de valeurs élevés ce qui nous permet de dire que la surface de la fibre est devenue chimiquement plus homogène. On peut donc penser à ce que la surface de la fibre est probablement devenue recouverte par le poly(acide méthacrylique), pour un taux de greffage de l'ordre de 10%.

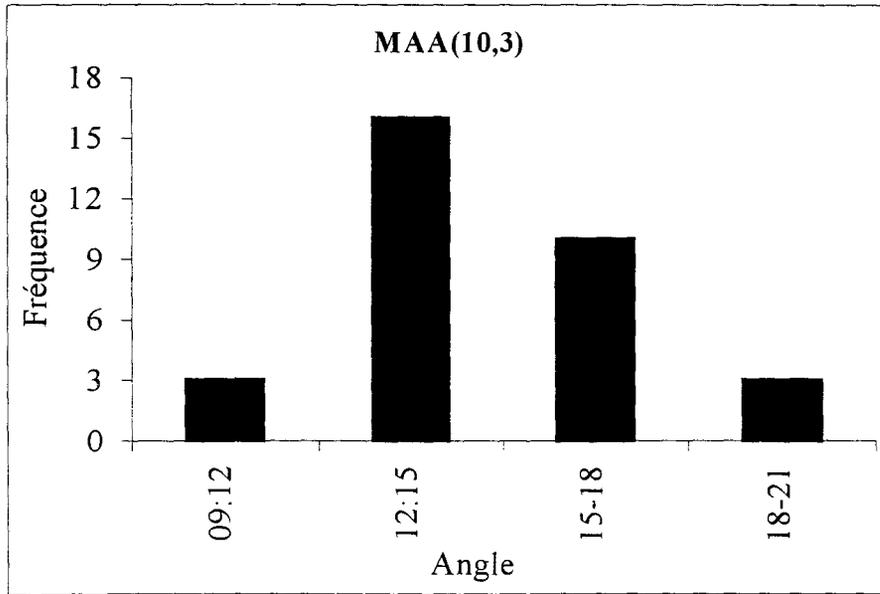


Figure III.6 Histogramme de démouillage des filaments de la fibre MMA(10,3)

➤ fibre MAA(16,5)

L'histogramme de la fibre MAA(16,5) a la même allure gaussienne, et quasiment la même distribution des angles que celui de la fibre MAA(10,3) (figure III.7).

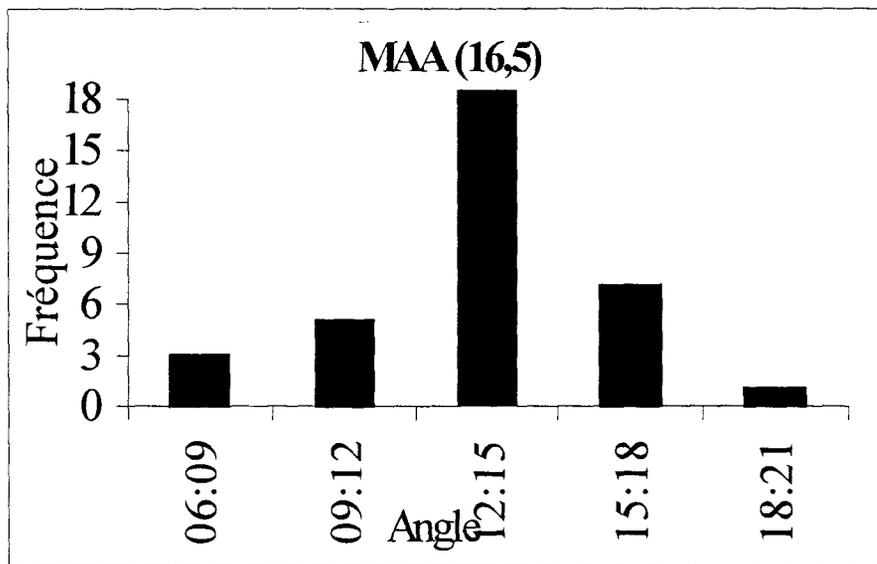


Figure III.7 Histogramme de démouillage des filaments de la fibre MMA(16,5)

La moyenne des angles de contact à la reculée étant de  $13,34^\circ$ . En passant d'un taux de greffage de 10 % à 16 %, la surface n'a pas été modifiée chimiquement (même distributions et même valeurs moyennes).

Ceci nous permet de confirmer que les surfaces des fibres MAA(10,3) et MMA(16,5) sont de même nature donc totalement recouvertes de greffon poly(acide méthacrylique), hypothèse que nous avons avancée dans le cas de la fibre MAA(10,3).

► fibres MAA(46,4) et MAA(79,8)

La figure III.8 et la figure III.9 représentent les histogrammes des angles de contact des fibres MAA(46,4) et MAA(79,8), respectivement.

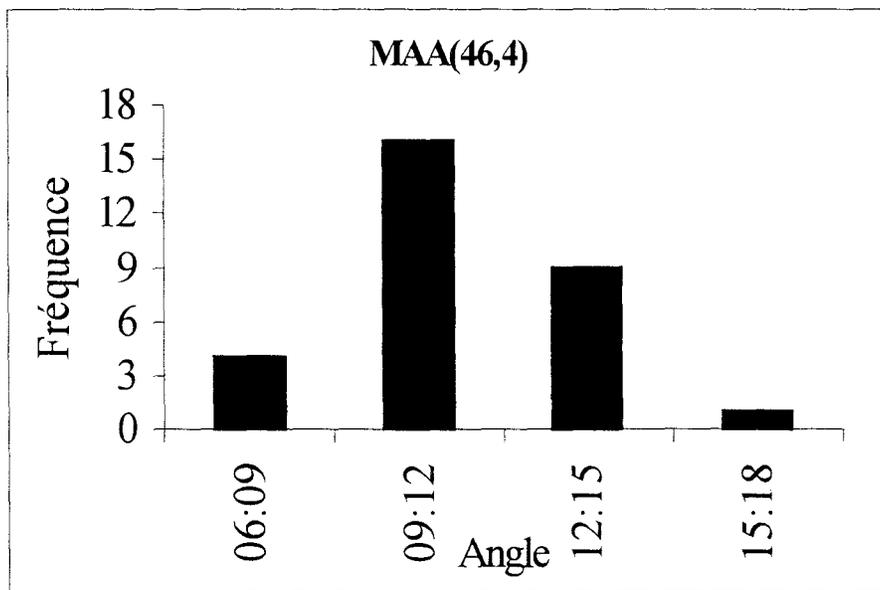


Figure III.8 Histogramme de démoillage des filaments de la fibre MMA(46,4)

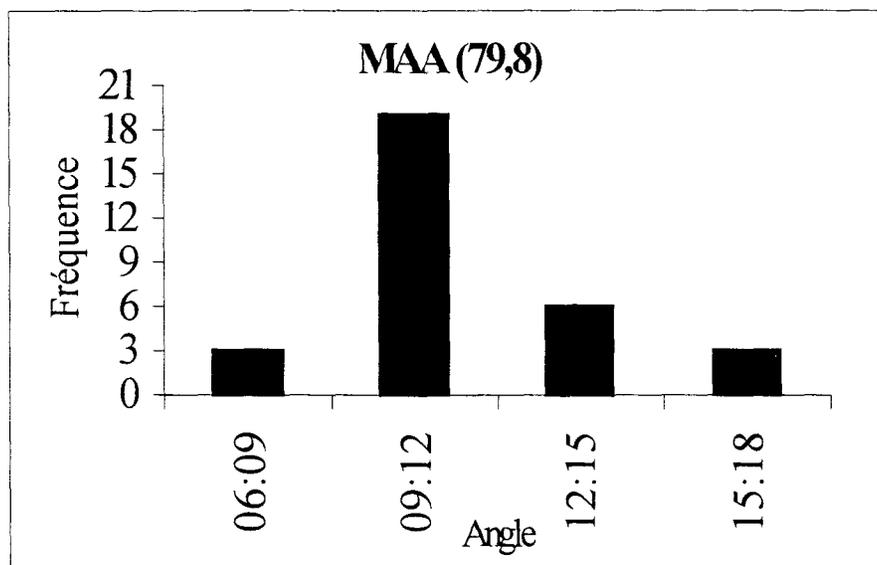


Figure III.9 Histogramme de démoillage des filaments de la fibre MAA(79,8)

La comparaison de ces deux histogrammes, ne nous montre aucune différence notable. En effet les deux fibres se sont comportées de la même manière vis à vis du glycérol. On peut dire qu'il s'agit de deux fibres totalement recouvertes de poly(acide méthacrylique) et qu'au fur et à mesure que le taux de greffage augmente, le greffon se dépose en couches plus épaisses et la surface de la fibre ne subit aucune modification chimique. L'angle moyen pour ces deux fibres est resté quasiment constant : 11,53° pour MAA(46,4) et 11,66° pour MAA(79,8)

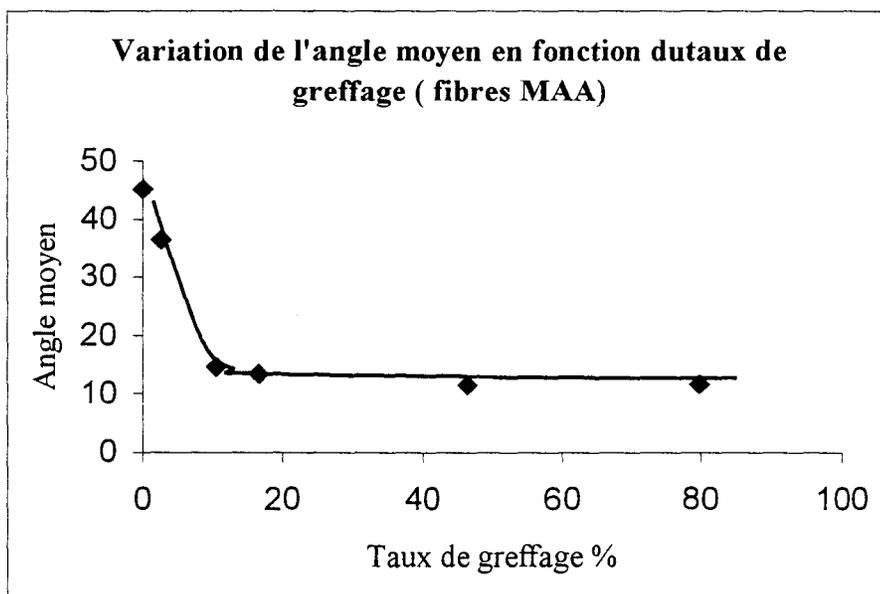
**III.1.2.2.2 Etude de la variation de l'angle moyen en fonction du taux de greffage.**

Les valeurs moyennes  $\theta_m$  des angles de contact de chaque distribution des fibres MAA, sont données dans le tableau III.3.

Fibre	PA(0)	MAA(2,5)	MAA(10,3)	MAA(16,5)	MAA(46,4)	MAA(79,8)
$\theta_m$	45,08	36,38	14,53	13,34	11,53	11,66

**Tableau III.3** Angles de reculée des fibres MAA avec du glycérol.

La variation de  $\theta_m$  en fonction du taux de greffage nous donne la figure suivante (figure III.10)



**Figure III.10** Variation de  $\theta_m$  en fonction du taux de greffage

Cette figure nous montre une variation de l'angle de contact en deux phases. Une phase où nous pouvons constater une baisse drastique de  $\theta_m$ , qui commence à se sentir dès les faibles taux de greffage et jusqu'à un taux de greffage de l'ordre de 10%. Et une deuxième phase caractérisée par un palier, où l'angle  $\theta_m$  reste constant. Ainsi, nous pouvons dire qu'à partir d'un certain taux de greffage, la surface du polyamide est totalement recouverte de poly(acide méthacrylique) et chimiquement homogène (distribution angulaire étroite à partir de la fibre MAA(10,3)). A des taux de greffage plus élevés, la couche de greffon devient plus importante, le diamètre des fibres augmente [Annexe I], sans modification chimique notable de la surface.

En appliquant la relation de Cassie [314] pour notre cas, en supposant que le polyamide nue a une surface de basse énergie avec un angle de contact intrinsèque de l'ordre de  $45^\circ$  et que la surface du poly( acide méthacrylique) a une surface de haute énergie, avec un angle de contact intrinsèque de l'ordre de  $11,5^\circ$  nous pouvons calculer les fractions de surface occupées par le polyamide et le poly(acide méthacrylique).

Ces résultats sont présentés dans le tableau III.4 :

Fibre	PA(0)	MAA(2,5)	MAA(10,3)	MAA(16,5)	MAA(46,4)	MAA(79,8)
$\theta_m$	45,08°	36,38°	14,53°	13,34°	11,53°	11,66°
Fraction de PA X(PA)	1	0,359	0,044	0,025	0	0
Fraction de greffon X(MAA)	0	0,671	0,956	0,974	1	1

Tableau III.4 Fractions de surface occupées par le polyamide et le poly(acide méthacrylique)

### III.1.2.3 Fibres greffées avec l'acrylamide

#### III.1.2.3.1 Etude de la distribution angulaire

##### ► fibre AAm (3,6)

La fibre AAm (3,6) présente un histogramme assez étalé (figure III.11). Les valeurs des angles de contact varient dans un intervalle de  $30^\circ$  entre  $12^\circ$  et  $42^\circ$ . Cette large distribution ne montre pas la présence d'une double distribution comme dans le cas de la fibre MAA(2,5) mais présente une grande population d'angles, de faibles valeurs (angles mouillants).

Comme le polyacrylamide est un polymère ayant une surface de haute énergie, il a donc créé des défauts au niveau de la fibre de polyamide induisant ainsi un déplacement des angles vers les faibles valeurs. La valeur moyenne est passé de  $45,08^\circ$  pour la fibre PA (0) à  $22,03^\circ$  pour la fibre AAm (3,6).

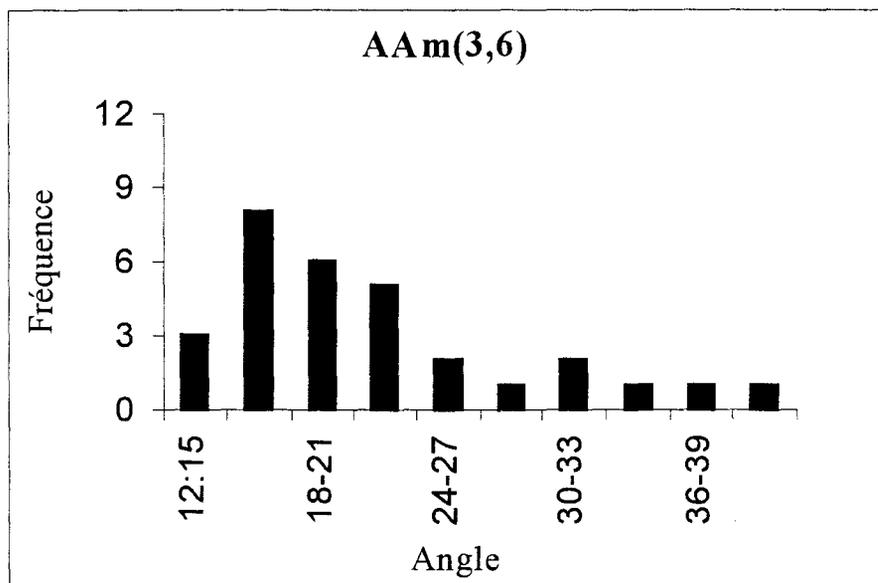


Figure III.11 Histogramme de démouillage des filaments de la fibre AAm(3,6)

##### ► fibre AAm(7,3)

La distribution des angles de contact de la fibre AAm(7,3) est d'allure gaussienne et centrée autour de la classe  $18-21^\circ$  (figure III.12). La dispersion est moins étalée que dans le cas de la fibre AAm(3,6) parce que la surface est devenue moins hétérogène à la suite de l'augmentation du taux de greffage. Ainsi, on peut penser à ce que la surface est devenue pratiquement recouverte de greffon polyacrylamide. La valeur moyenne des angles a diminué de  $1,3^\circ$  seulement pour une différence de taux de greffage de 3,7%.

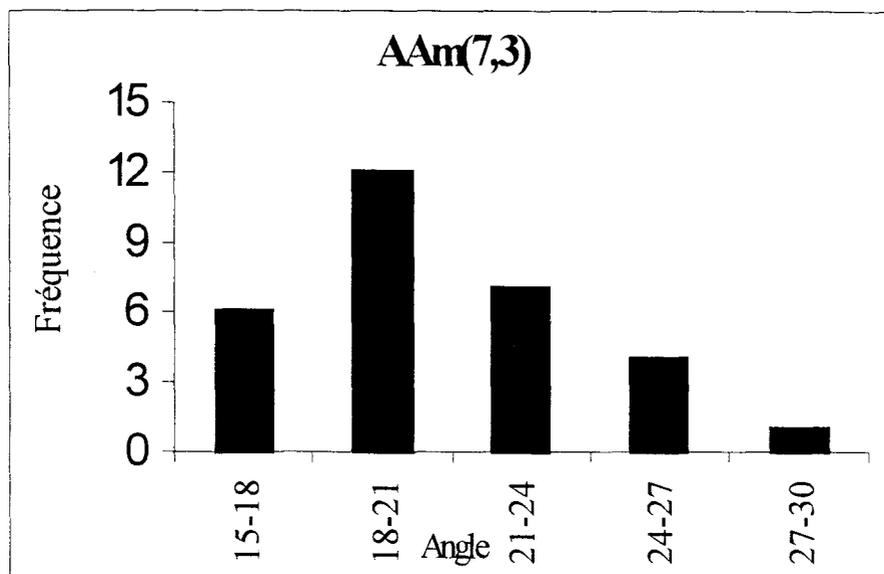


Figure III.12 Histogramme de démouillage des filaments de la fibre AAm(7,3)

► fibres AAm(37) et AAm(78)

L'étude du mouillage des fibres AAm(37) et AAm(78), nous permet de constater un comportement quasiment identique de ces deux fibres. Nous pouvons en effet noter que les histogrammes relatifs à ces deux fibres présentent la même allure. Le fait de passer d'un taux de greffage de 37% à 78% ne modifie pas la composition chimique de la surface et donc les valeurs des angles de contact. Les valeurs moyennes des angles de contact de ces fibres sont respectivement  $17,46^\circ$  et  $17,10^\circ$ .

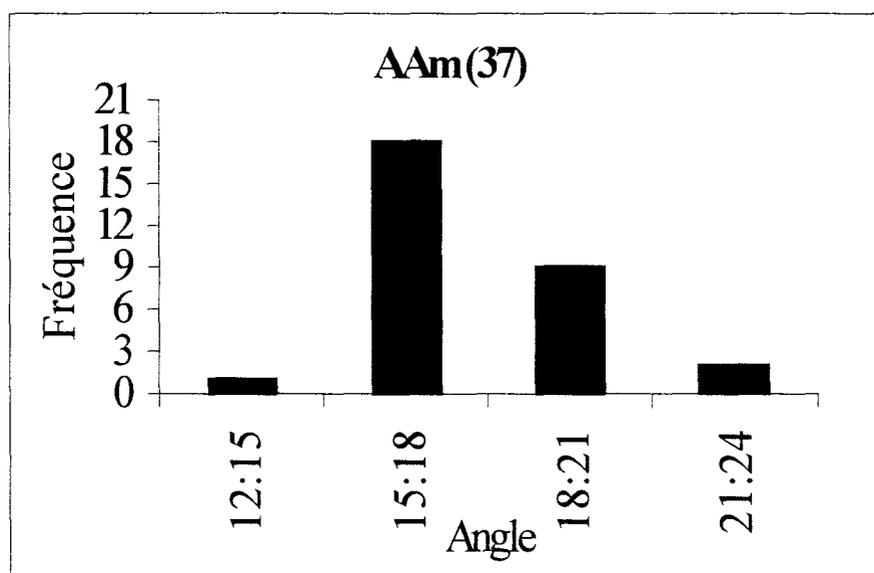


Figure III.13 Histogramme de démouillage des filaments de la fibre AAm(37)

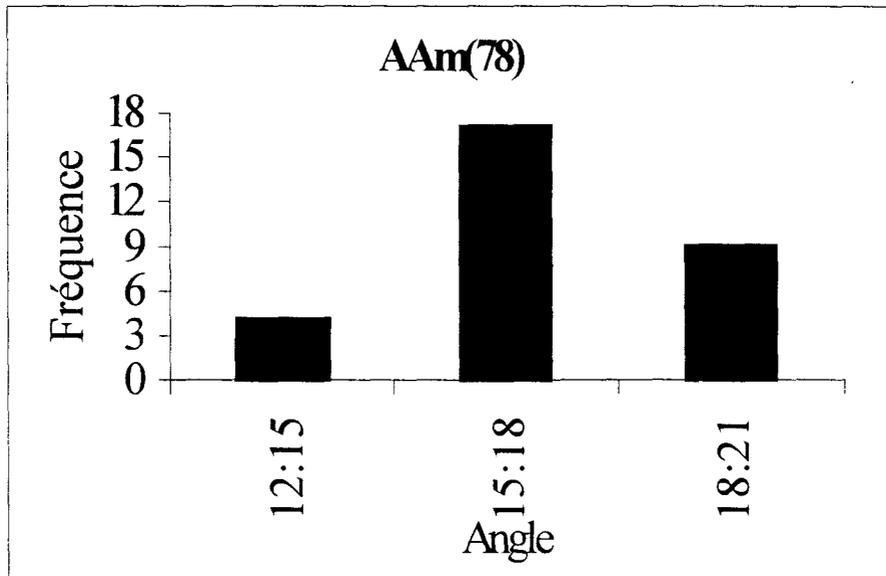


Figure III.14 Histogramme de démouillage des filaments de la fibre AAm(78)

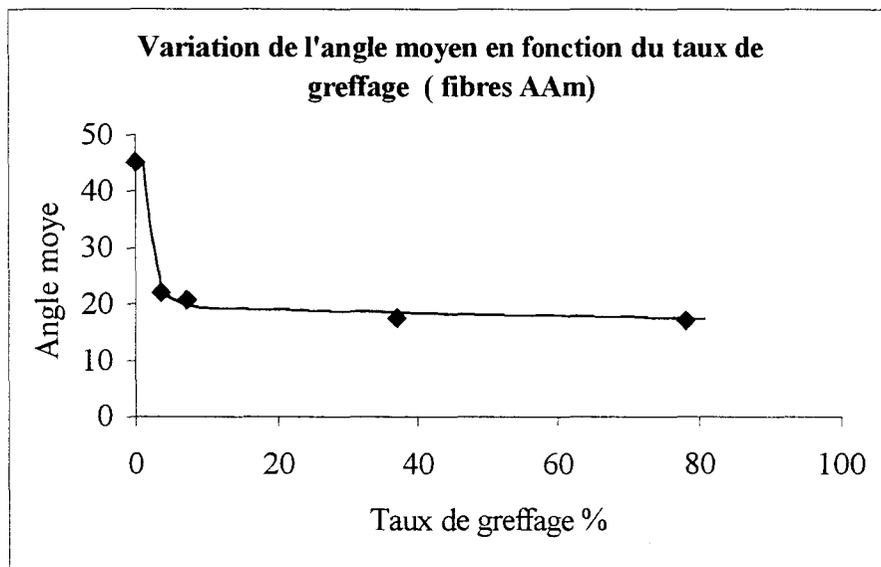
**III.1.2.3.2 Etude de la variation de l'angle moyen en fonction du taux de greffage.**

Les valeurs moyennes des angles de contact de chaque distribution des fibres AAm sont données dans le tableau III.5.

Fibre	PA(0)	AAm (3,6)	AAm (7,3)	AAm (37)	AAm (78)
$\theta_m$	45,08°	22,03°	20,73°	17,46°	17,10°

Tableau III.5 Angles de reculée des fibres AAm avec du glycérol.

La variation de  $\theta_m$  en fonction du taux de greffage nous donne la figure suivante (figure III.15).



**Figure III.15** Variation de  $\theta_m$  en fonction du taux de greffage

L'étude de mouillage des fibres de polyamide greffées avec l'acrylamide nous donne une courbe qui a la même allure que celle avec l'acide méthacrylique. Nous observons dans ce cas une baisse de l'angle de contact plus intense que dans le cas de l'acide méthacrylique ce qui peut être expliqué par le fait que le polyacrylamide a un pouvoir couvrant plus important que celui du poly(acide méthacrylique). Une incompatibilité moins accrue entre le polyamide et le polyacrylamide, pourrai être à l'origine de ce comportement. En effet, ces deux polymères contiennent des groupements fonctionnels semblables ce qui augmente leur affinité et améliore le pouvoir couvrant du polyacrylamide.

En appliquant la relation de Cassie pour les fibres AAm, en supposant que le polyamide nue à une surface de basse énergie avec un angle de contact intrinsèque de l'ordre de  $45^\circ$  et que la surface du polyacrylamide est une surface de haute énergie, avec un angle de contact intrinsèque de l'ordre de  $17,5^\circ$ , nous pouvons calculer les fractions de surface occupées par le polyamide et le polyacrylamide. Ces résultats sont présentés dans le tableau (III.6).

Fibre	PA(0)	AAm (3,6)	AAm(7,3)	AAm(37)	AAm(78)
$\theta_m$	45,08°	22,03°	20,73°	17,46°	17,10°
Fraction de PA X(PA)	1	0,108	0,075	0	0
Fraction de greffon X(AAm)	0	0,892	0,925	1	1

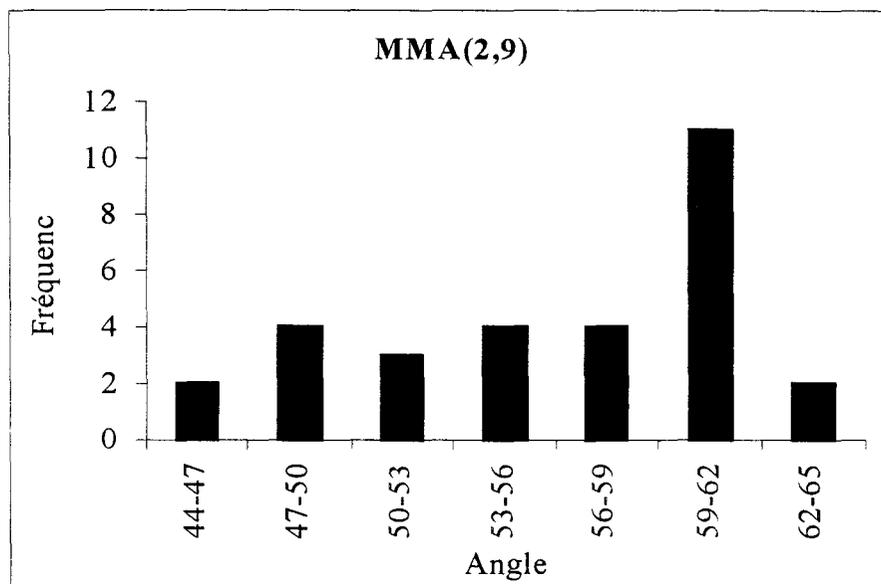
Tableau III.6 Fractions de surface occupée par le polyamide et le polyacrylamide

### III.1.2.4 Fibres greffées avec le méthacrylate de méthyle (fibres MMA)

#### III.1.2.4.1 Etude de la distribution angulaire

##### > fibre MMA(2,9)

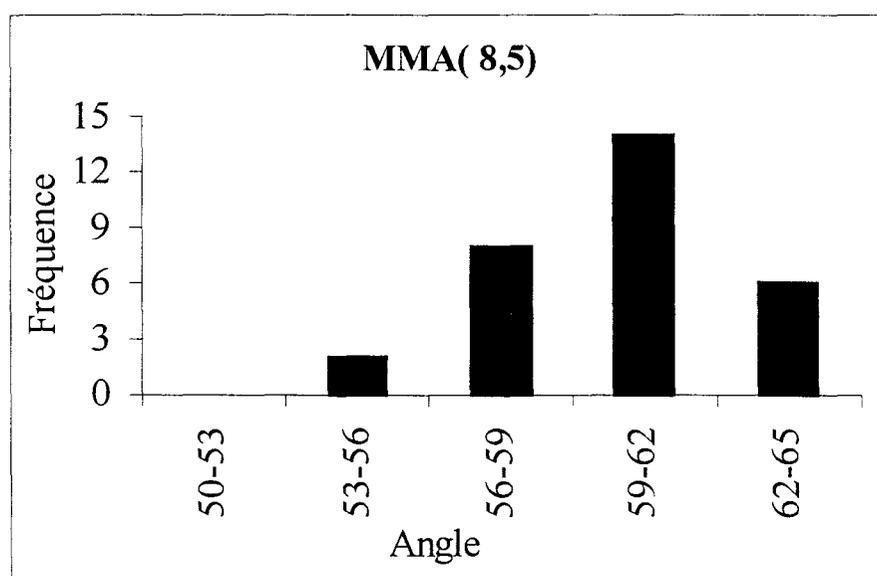
Contrairement aux greffons poly(acide méthacrylique) et polyacrylamide, le poly (méthacrylate de méthyle) a une énergie de surface plus basse que celle du polyamide. Le greffage à faible taux, a aussi provoqué une hétérogénéité chimique sur la surface de la fibre. Cette perturbation s'est manifestée par la présence d'angles de contact de valeurs élevées (non mouillant) provoquant ainsi une distribution angulaire large. En effet, nous pouvons remarquer que les angles varient entre 44° et 65° avec une fréquence importante autour de 59-62°. La valeur moyenne des angles mesurés est de 56,16° contre 45,08° dans le cas de la fibre PA(0).



**Figure III.16** Histogramme de démouillage des filaments de la fibre MMA(2,9)

► fibre MMA(8,5)

La distribution des angles de contact de la fibre MMA(8,5), est d'allure gaussienne et centré autour de la classe 59-62°. Par ailleurs on peut constater que la distribution est devenue moins large par rapport à la fibre MMA(2,9). Il est probable que la surface est devenue majoritairement, voire entièrement recouverte de poly(méthacrylate de méthyle). La valeur moyenne est passé de 56,16° pour la fibre MMA(2,9) à 60,03° dans le cas de la fibre MMA(8,5).



**Figure III.17** Histogramme de démouillage des filaments de la fibre MMA(8,5)

➤ fibre MMA(12,7)

Cette fibre s'est comportée d'une manière quasi-similaire que la fibre MMA(8,5) vis à vis du glycérol. La valeur moyenne des angles est de  $61,3^\circ$  contre  $60,03^\circ$  pour la fibre MMA (8,5).

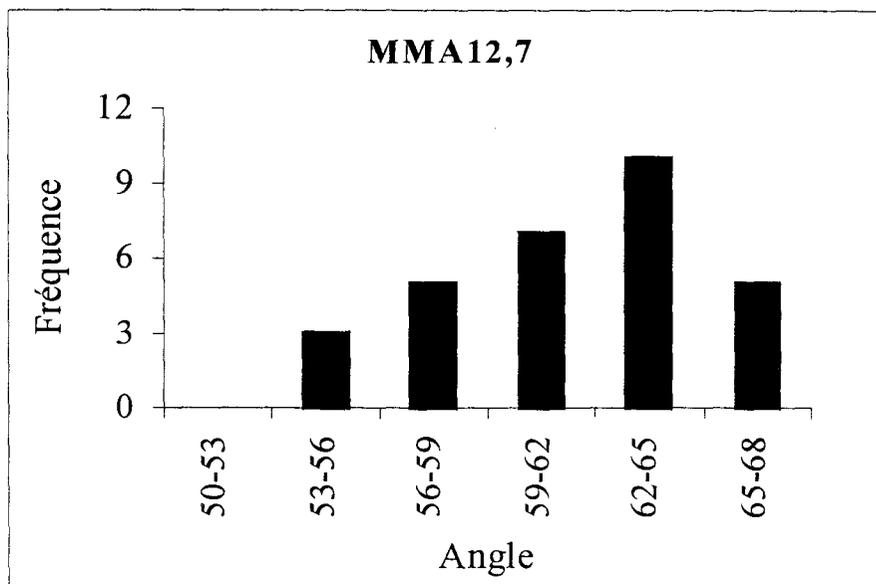


Figure III.18. Histogramme de démouillage des filaments de la fibre MMA(12,7)

➤ fibres MMA(39,3) et MMA(83,3)

Les deux fibres MMA(39,3) et MMA(83,3) présentent la même allure et la même distribution des histogrammes. Malgré une différence de l'ordre de 45% en taux de greffage, la surface n'a pas subi une modification chimique en passant d'un taux de greffage de 39% à 83%. Les valeurs moyennes de ces deux fibres sont de  $61,86^\circ$  et  $62,6^\circ$  respectivement.

➤ fibres MMA(39,3) et MMA(83,3)

Les deux fibres MMA(39,3) et MMA(83,3) présentent la même allure et la même distribution des histogrammes. Malgré une différence de l'ordre de 45% en taux de greffage, la surface n'a pas subi une modification chimique en passant d'un taux de greffage de 39% à 83%. Les valeurs moyennes de ces deux fibres sont de  $61,86^\circ$  et  $62,6^\circ$  respectivement.

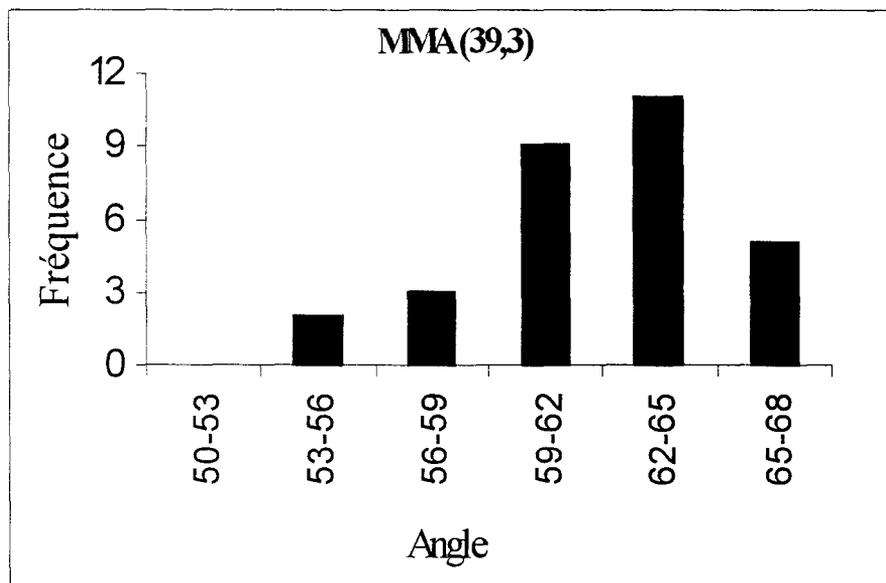


Figure III.19 Histogramme de démouillage des filaments de la fibre MMA(39,3)

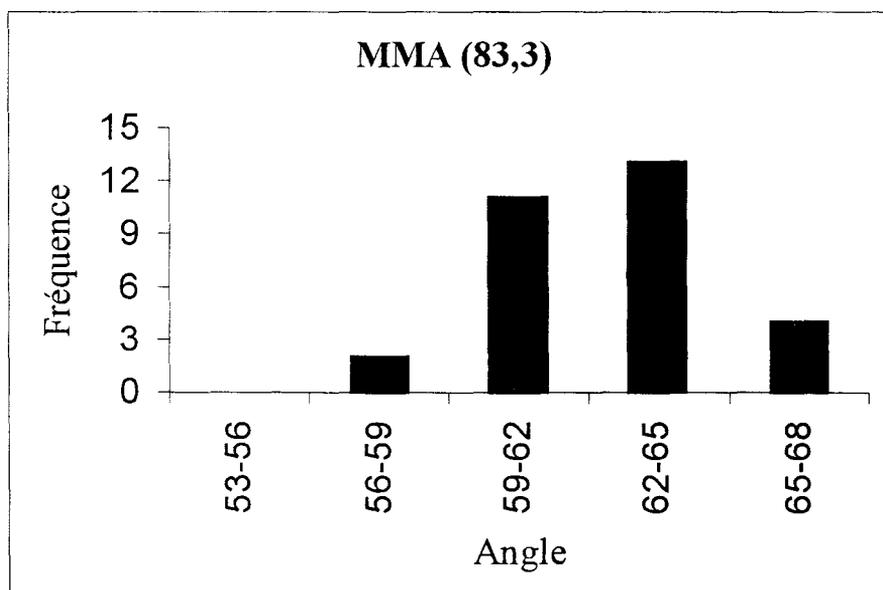


Figure III.20 Histogramme de démouillage des filaments de la fibre MMA(83,3)

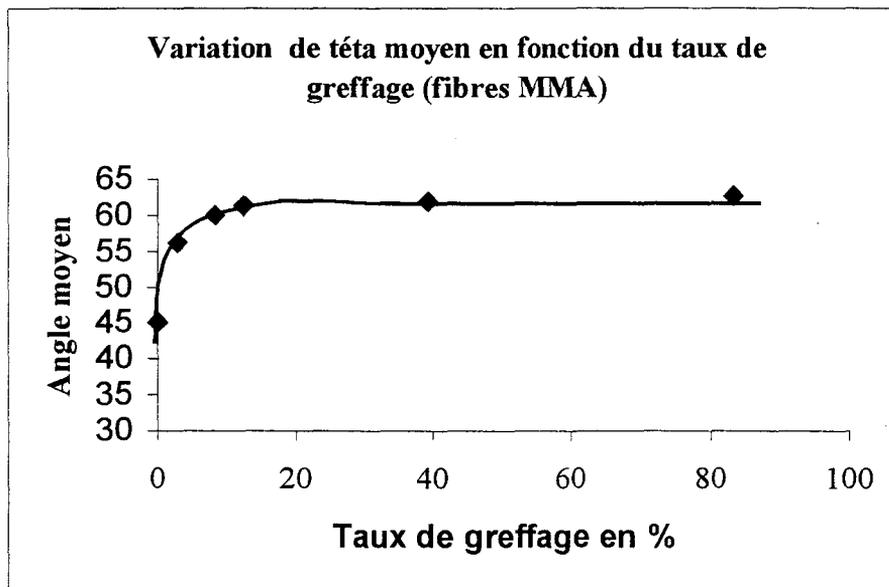
**III.1.2.4 Etude de la variation de l'angle moyen en fonction du taux de greffage.**

Les valeurs moyennes des angles de contact de chaque distribution des fibres MMA, sont données dans le tableau (III.7)

Fibre	PA(0)	MMA(2,9)	MMA(8,5)	MMA(12,7)	MMA(39,3)	MMA(83,3)
$\theta_m$	45,08°	56,16°	60,03°	61,3°	61,86°	62,3°

**Tableau III.7** Angles de reculée des fibres MMA avec le glycérol.

La variation de  $\theta_m$  en fonction du taux de greffage nous donne la figure suivante (Figure III.21).



**Figure III.21** Variation de  $\theta_m$  en fonction du taux de greffage

Cette figure nous montre aussi une variation de l'angle de contact en deux phases. Une phase où nous pouvons constater une augmentation de  $\theta_m$ , qui commence à partir des faibles taux de greffage et jusqu'à un taux de greffage de l'ordre de 10%. Et une deuxième phase caractérisée par un palier, où l'angle  $\theta_m$  reste constant. De même nous pouvons dire qu'à partir d'un certain taux de greffage, la surface du polyamide est totalement recouverte de poly(méthacrylate de méthyle) et chimiquement homogène (distribution angulaire étroite à partir de la fibre MMA(8,5)).

La relation de Cassie appliquée dans le cas des fibres MMA, en supposant que le polyamide nue à une surface de haute énergie avec un angle de contact intrinsèque de l'ordre de 45° et que la surface du poly(méthacrylate de méthyle) à une surface de basse énergie, avec un angle de contact intrinsèque de l'ordre de 62°, nous permet de calculer les fractions de surface occupées par le polyamide et le poly (méthacrylate de méthyle). Ces résultats sont présentés dans le tableau III.8.

Fibre	PA(0)	MMA(2,9)	MMA(8,5)	MMA(12,7)	MMA(39,3)	MMA(83,3)
$\theta_m$	45,08°	56,16°	60,03°	61,3°	61,86°	62,6°
Fraction de PA X(PA)	1	0,367	0,126	0,045	0	0
Fraction de greffon X(MMA)	0	0,633	0,874	0,955	1	1

**Tableau III.8** Fractions de surface occupées par le polyamide et le poly (méthacrylate de méthyle)

## III.2 TOPOGRAPHIE

Dans le but de voir de quelle manière s'effectue le greffage sur la surface des fibres de polyamide, nous avons étudié par imagerie AFM la morphologie de ces fibres. Nous avons examiné des fibres greffées avec trois types de greffons et à différents taux de greffage afin d'apprécier l'évolution de la topographie.

### III.2.1.FIBRE DE POLYAMIDE 6 6 NUE ( PA(0))

La fibre nue (figures III.22 et III.23) a une structure lisse. Les images topographiques de la fibre PA(0), confirment les mêmes types d'observations effectuées par microscopie optique où nous avons pu constater une section irrégulière de la fibre.. La section de la fibre n'est pas constamment circulaire, elle comporte des aplatissements répartis d'une manière aléatoire tout le long de la fibre et qui sont dus essentiellement à l'opération de texturation.

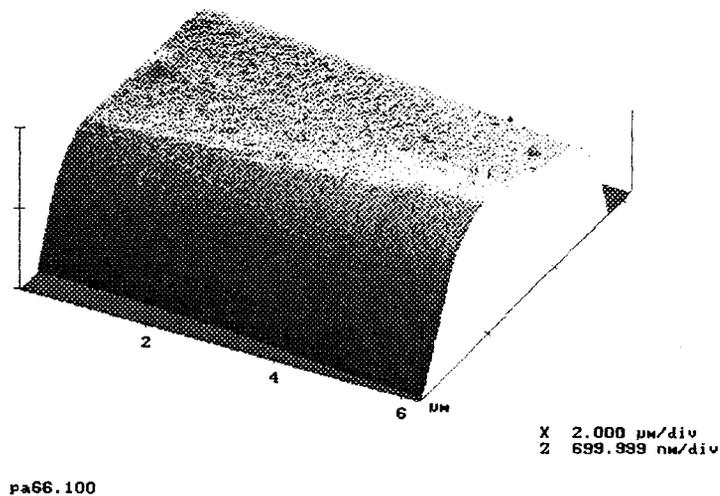


Figure III.22 Image 1 de la fibre PA(0)

Nous avons pu constater en effectuant des sections transversales successives de la fibre PA(0), qu'on peut passer de la section circulaire à la section aplatie dans un intervalle de quelques micromètres

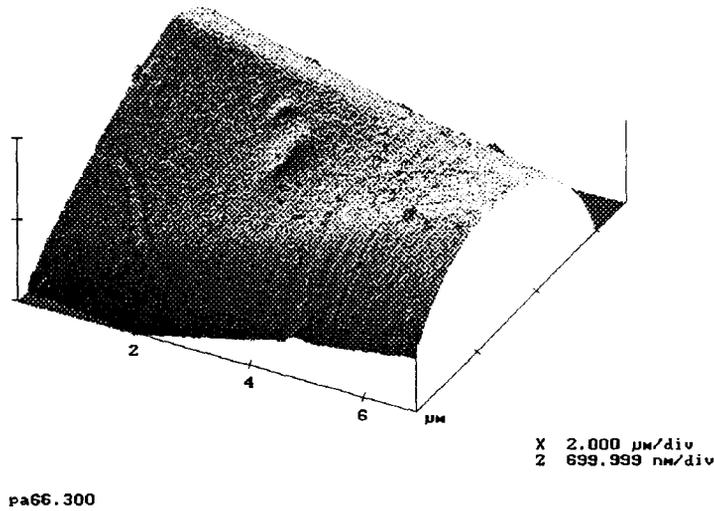


Figure III.23 Image 2 de la fibre PA(0)

L'analyse de la rugosité de ces deux surfaces nous donne une valeur moyenne de  $R_a = 6,716 \text{ nm}$ , la dispersion des valeurs de  $R_a$  se trouve à l'intérieur d'un intervalle de [4,147- 11,24]

La section transversale (figure III.24) de la fibre nous montre bien que la surface est lisse et que la section n'est pas toujours circulaire.

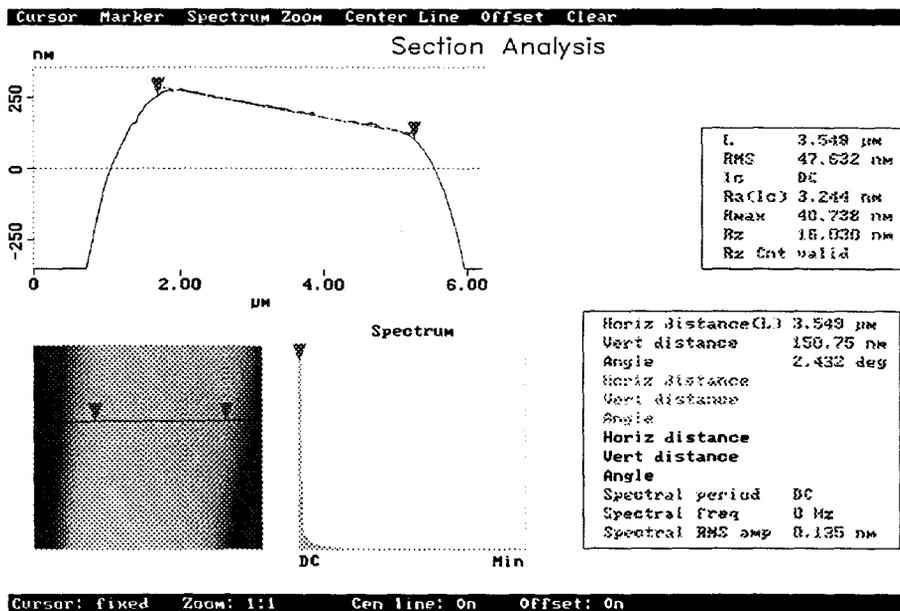


Figure III.24 Section transversale de la fibre PA(0)

### III.2.2 FIBRES GREFFEES AVEC L'ACIDE METHACRYLIQUE

#### > fibre MAA (2,5)

La fibre MAA (2,5), présente une surface rugueuse comparée à celle de la fibre PA(0). Sur cette image (figure III.25) nous observons l'apparition de petits îlots de greffon, à la surface de la fibre.

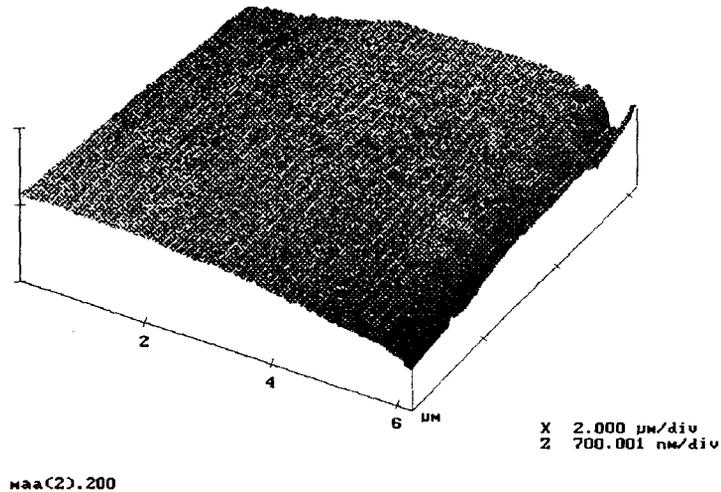


Figure III.25 Fibre MAA (2,5)

La mesure de la rugosité Ra de cette surface, nous donne une valeur moyenne de 10,286 nm pour une dispersion des valeurs se trouvant à l'intérieur d'un intervalle de [7,312-11,873] nm.

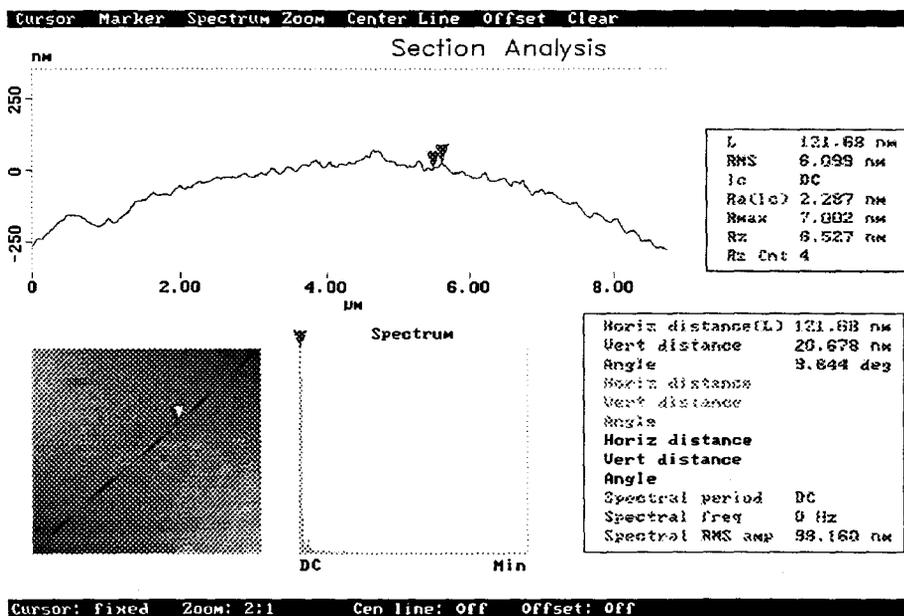


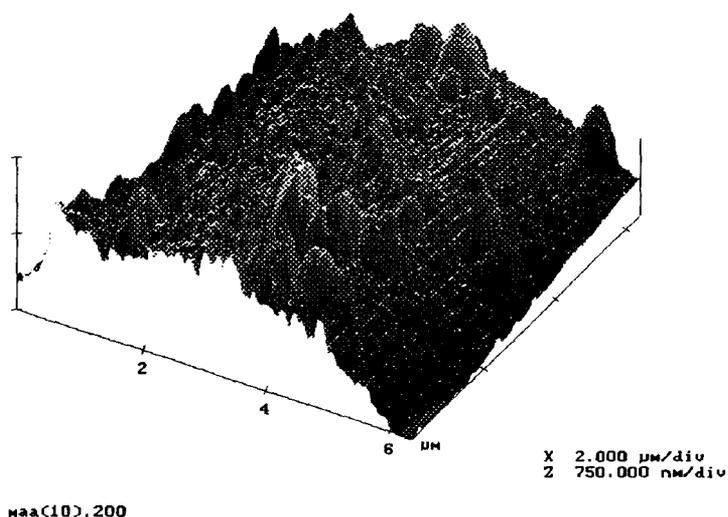
Figure III.26 Section transversale de la fibre MAA (2,5)

### ► fibre MAA (10,3)

La surface de fibre MMA (10,3) présente des îlots de dimensions très importantes (figure III.27). Il s'agit donc d'une croissance des petits îlots observés dans le cas de la fibre MAA (2,5) avec apparition de nouveaux petits îlots. La morphologie de cette fibre nous montre que le greffon ne s'étale pas sur la fibre, par contre, il se dépose en îlots répartis d'une manière aléatoire sur la surface de la fibre. Nous pouvons donc avancer l'hypothèse de la croissance par îlots des greffons. Toutefois, ces îlots se dirigent perpendiculairement à la surface de la fibre, en s'orientant le plus éloigné possible de cette surface. Ce phénomène peut être expliqué deux manières :

Le greffon poly (acide méthacrylique) est incompatible avec le polyamide 6 6. Une fois la première molécule de monomère est greffée, la propagation de la chaîne du greffon, et donc la croissance des îlots se fera perpendiculairement à la surface de la fibre afin de minimiser la surface de contact entre le polyamide et le poly(acide méthacrylique).

Lors de la propagation de la chaîne latérale, le poly(acide méthacrylique) manifera une plus forte affinité vers le milieu réactionnel, vu la présence de son propre homopolymère, qui se forme en même temps que le greffage.



**Figure III.27** Fibre MAA(10,3)

La rugosité de la fibre MAA(10,3) est environ 10 fois plus élevée que celle de la fibre nue. La valeur moyenne de la rugosité de cette surface est de 70,452 nm pour une dispersion des valeurs de Ra se trouvant à l'intérieur d'un intervalle de [40,895-128,712] nm.

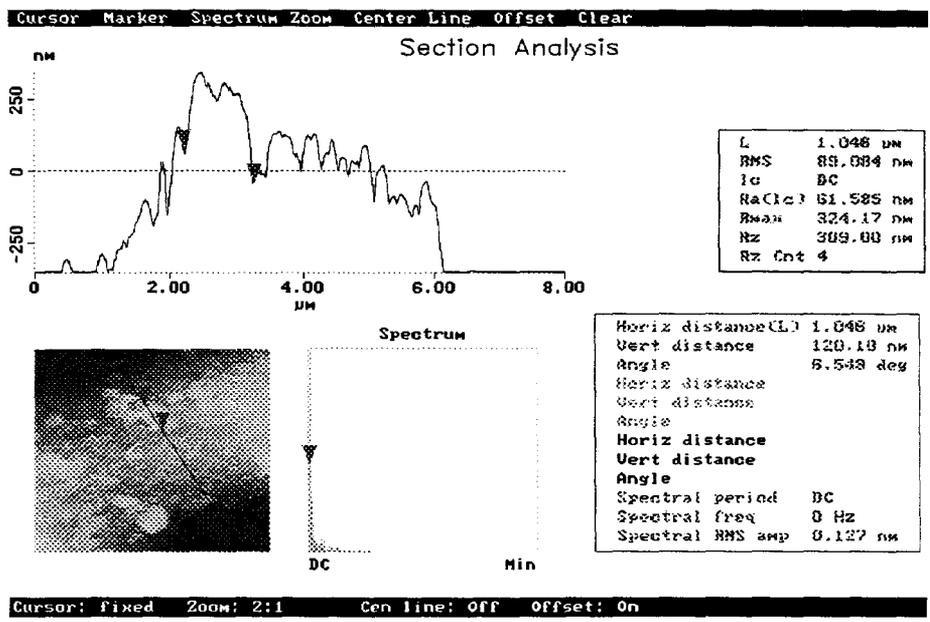


Figure III.28 Section transversale de la fibre MAA (10,3)

➤ fibre MAA (16,5)

A un taux de greffage de 16,5%, la surface est moins rugueuse comparée à la fibre MAA(10,3). Nous observons sur cette fibre (figure III.29) une diminution de la taille des grandes bosses observées sur la fibre MAA (10,3) en présence toujours des petites bosses.

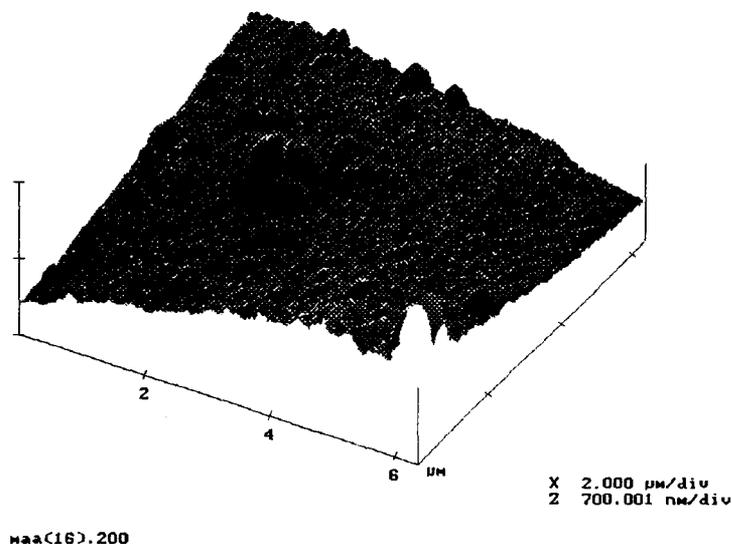


Figure III.29 fibre MAA(16,5)

La moyenne des valeurs de Ra de cette surface est de 27,835 nm pour une dispersion des valeurs se trouvant à l'intérieur d'un intervalle de [20,781-37,025] nm.

La diminution de la taille des grandes bosses par rapport à la fibre MMA (10,3), est attribuée à un remplissage des creux par le poly (acide méthacrylique) provoquant un nivellement de la surface de la fibre.

Comme nous l'avons pu le constater en mouillage, la surface du polyamide est totalement recouverte à des taux de greffage de l'ordre de 10 %. En effet, à partir de ce taux de greffage, la croissance s'effectue sans direction privilégiée, du fait que l'hétérogénéité entre le polyamide et le greffon est sensiblement affaiblit. La chaîne de poly(acide méthacrylique) en croissance ne manifestera alors aucune affinité particulière pour le milieu réactionnel vu que la surface de la fibre est devenue recouverte de poly(acide méthacrylique).

Le fait de couvrir complètement la surface de la fibre réduit sensiblement la réactivité du polyamide, et nous pensons qu'il est très probable qu'à des taux de greffage dépassant 10-15 %, la réaction de greffage s'effectue essentiellement sur le greffon déjà déposé. Si nous considérons que cette hypothèse est vraie, le greffon aura certainement une structure ramifiée, voire même réticulée. La propagation des structures ramifiées s'effectue généralement dans les trois directions de l'espace. Ce type de propagation pourrait aussi expliquer la diminution de la taille des bosses et le nivellement de la surface de la fibre.

Pour vérifier cette hypothèse, et afin de mettre en évidence la structure réticulée du greffon nous avons effectué des essais de solubilisations du poly(acide méthacrylique) sous ses deux formes : greffé et homopolymère. [Annexe II].

Les résultats nous montrent que contrairement à l'homopolymère qui est toujours soluble quelque soit le degré d'avancement de la réaction, le poly(acide méthacrylique) résultant du greffage montre quant à lui un taux d'insoluble à partir des taux de greffage supérieurs à 10 %.

➤ **fibre MAA (46,4)**

Même à un taux de greffage de 46,4 %, des îlots persistent (figure III.30) Nous pouvons aussi constater sur les bords de cette image des zones relativement lisses.

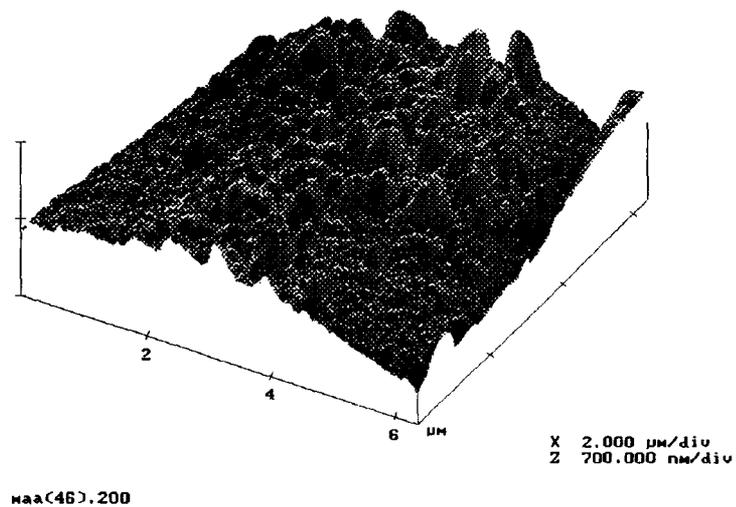


Figure III.30 fibre MAA(46,4)

Cette surface a une rugosité moyenne Ra de 46,188 nm pour une dispersion des valeurs de Ra appartenant à l'intervalle [25,433-63,800] nm.

➤ fibre MAA (79,8)

Sur la figure III.31, la surface du filament ne présente pas d'îlots comme dans le cas des fibres précédentes. Nous observons une surface lisse sans aspérités apparente.

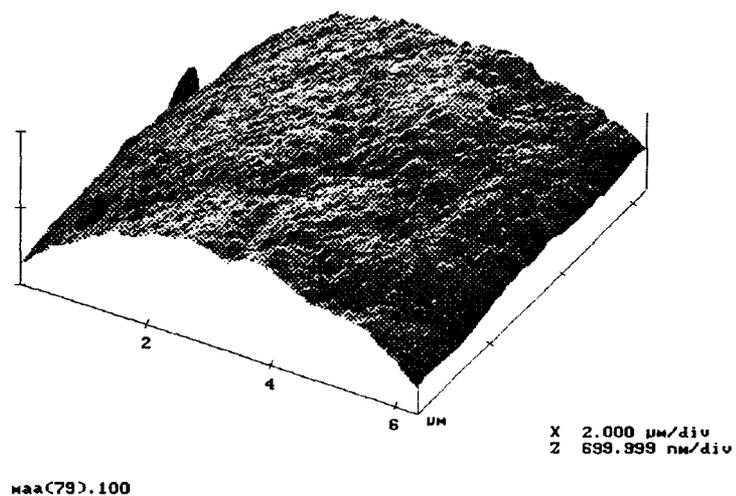


Figure III.31 fibre MAA(79,8)

La moyenne des valeurs de Ra de cette surface est de 24,177 nm contre 46,188 nm pour la fibre MAA (46,4). La dispersion des valeurs de Ra appartient à l'intervalle [17,904-32,443] nm.

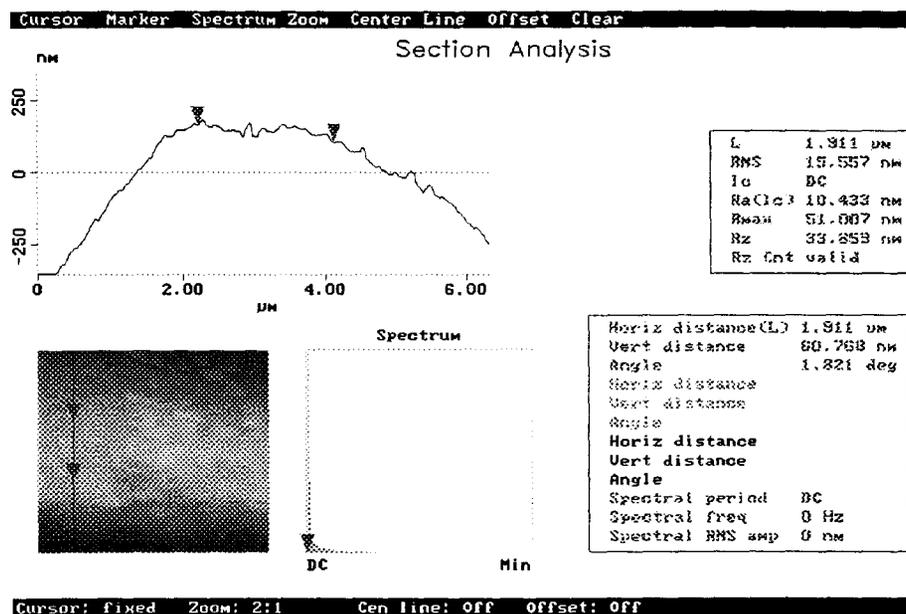


Figure III.32 Coupe transversale de la fibre MAA(79,8)

Nous avons donc étudié l'évolution de la topographie de surfaces greffées avec le l'acide méthacrylique à différents taux de greffages. Nous avons noté une variation considérable de l'état de surface en fonction du taux de greffage. Nous passons maintenant à une deuxième série de fibres greffées par l'acrylamide afin de voir ce qui se passe au niveau de la morphologie.

### III.2.3 FIBRES GREFFÉES AVEC L'ACRYLAMIDE

#### ➤ fibre AAm(3,6)

A un taux de greffage de 3,6 %, il apparaît des bosses qui correspondent au greffon polyacrylamide (figure III.33). Nous retrouvons en effet la même morphologie que la fibre MAA (2,5). De la même manière, on constate que le greffage de l'acrylamide sur le polyamide s'effectue par îlots qui se forment à partir des faibles taux de greffage. Cette constatation est a priori valable quelle que soit la nature du monomère utilisé.

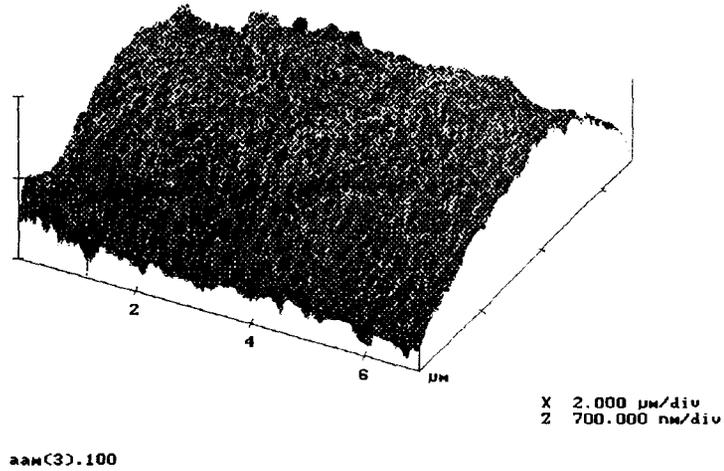


Figure III.33 Fibre AAm (3,6)

La moyenne des valeurs de Ra de cette surface est de 58,954 nm pour une dispersion des valeurs se trouvant à l'intérieur d'un intervalle de [31,815-68,699] nm.

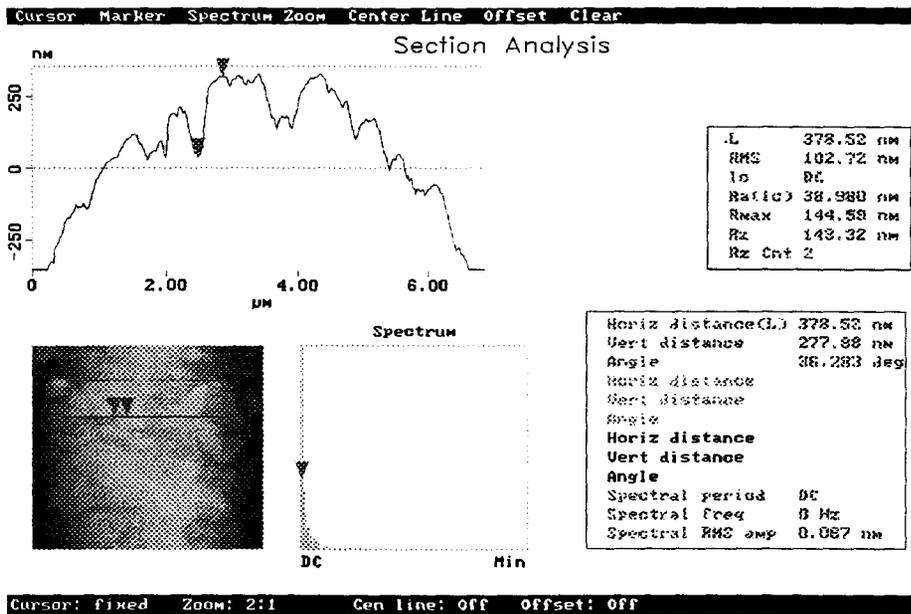
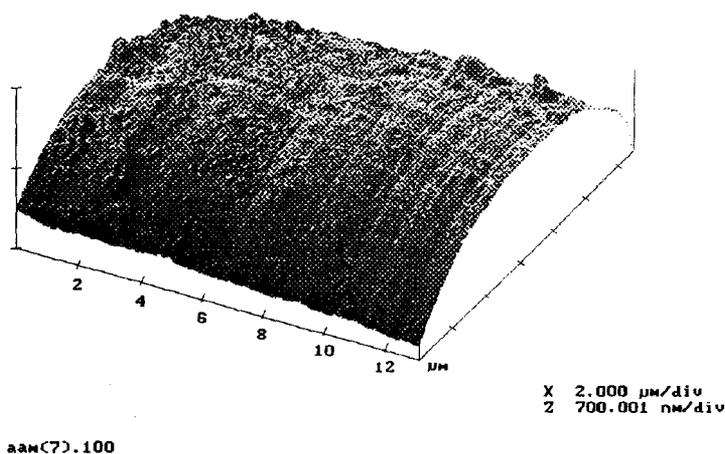


Figure III.34 Section transversale de la fibre AAm (3,6)

**► fibre AAm(7,3)**

Alors que pour dans le cas des fibres MAA, et à un taux de greffage de l'ordre de 10%, nous avons observé des îlots de tailles importantes, nous constatons ici, la disparition rapide de ces îlots par un remplissage des creux donnant lieu à une surface relativement lisse (figure III.35). Ce phénomène est probablement dû au fait que le greffon polyacrylamide, ayant une structure chimique qui est proche de celle du polyamide 6 6, notamment au niveau des groupements fonctionnels, ne manifeste pas une incompatibilité aussi marquée qu'avec le poly (acide méthacrylique). De ce fait, la croissance du greffon polyacrylamide se fera sans affinité particulière par rapport aux deux espèces présentes dans le système (fibres recouvertes à ~ 90% de polyacrylamide et le polyacrylamide sous forme d'homopolymère dans le milieu réactionnel). On peut aussi penser comme dans le cas des fibres MAA, à une croissance ramifiée des greffons favorisant ainsi un remplissage rapide des creux.



**Figure III.35** Fibre AAm (7,3)

La moyenne des valeurs de Ra de cette surface est de 14,496 nm pour une dispersion des valeurs se trouvant à l'intérieur d'un intervalle de [6,055-30,52] nm.

La figure III.36 qui représente la section transversale de cette fibre, nous permet de constater que la surface est lisse.

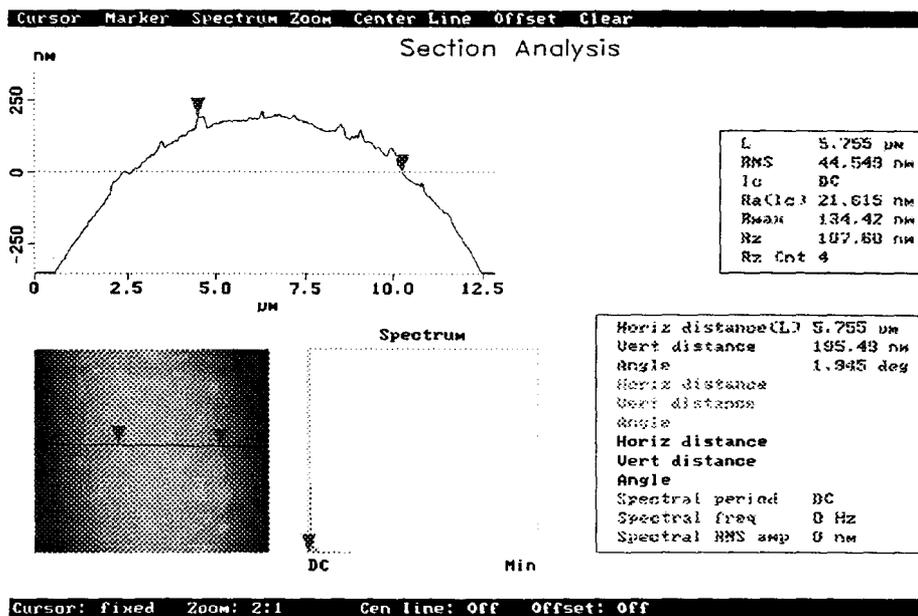


Figure III.36 Section transversale de la fibre AAm (7,3)

➤ fibre AAm(37)

Entre la fibre AAm(7,3) et la fibre AAm(37), il n'y a pas une différence notable au niveau de la morphologie. La surface reste lisse (figure III.37) pour une différence de taux de greffage de 30 %. On assiste donc à un greffage sans direction préférentielle à partir des taux de greffage de l'ordre de 7%.

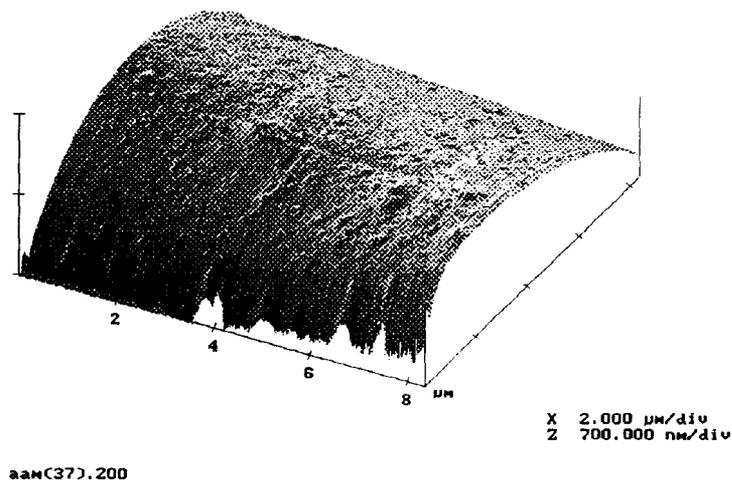


Figure III.37 Fibre AAm (37)

La moyenne des valeurs de Ra de cette surface est de 9,612 nm pour une dispersion des valeurs de Ra se trouvant à l'intérieur de l'intervalle [6,469-12,833] nm.

► fibre AAm(78)

La surface de la fibre AAm(78) (figure III.38) reste identique à la surface des fibres AAm(7,3) et AAm(37). En effet, on peut considérer que la surface est lisse, sans aspérité particulière.

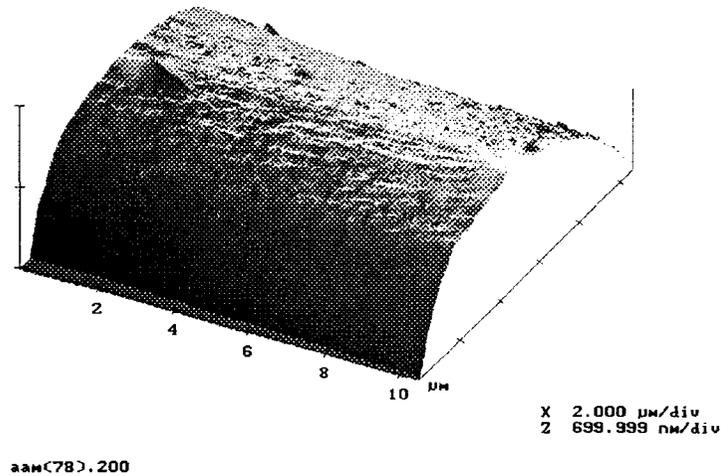


Figure III.38 Fibre AAm (79,8)

La moyenne des valeurs de Ra de cette surface est de 6,886 nm pour une dispersion se trouvant à l'intérieur de l'intervalle [4,100-11,634] nm.

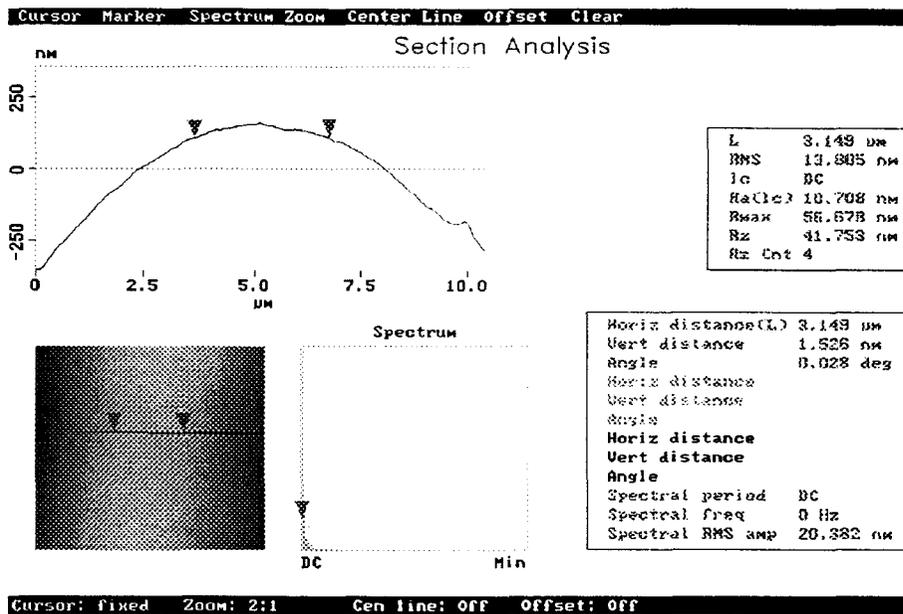


Figure III.39 Section transversale de la fibre AAm (79,8)

### III.2.4 FIBRES GREFFEE AVEC LE METHACRYLATE DE METHYLE

Nous allons maintenant étudier la série des fibres MMA. Il s'agit seulement de vérifier si l'évolution topographique en fonction du taux de greffage se passe de la même manière, dans le cas où le méthacrylate de méthyle est utilisé.

➤ fibre MMA (2,9)

Le poly (méthacrylate de méthyle) se dépose sur la surface de la fibre de polyamide par îlots comme dans le cas du poly (acide méthacrylique) et du polyacrylamide. En effet, la surface de la fibre (figure III.40) est devenue très rugueuse comparée à la fibre nue pour seulement 2,9 % de taux de greffage. La mesure de la rugosité Ra de cette surface nous donne une valeur moyenne de  $Ra = 46,127 \text{ nm}$ , pour une dispersion des valeurs Ra appartenant à l'intervalle  $[16,208-76,602]$ .

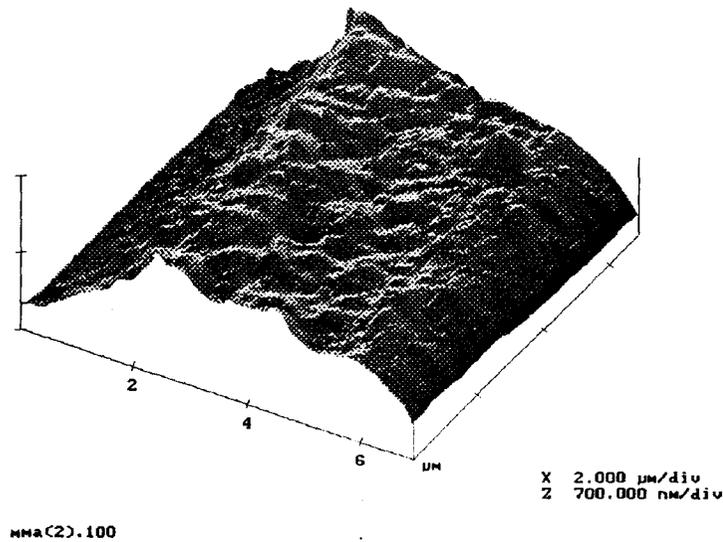


Figure III.40 Fibre MMA (2,9)

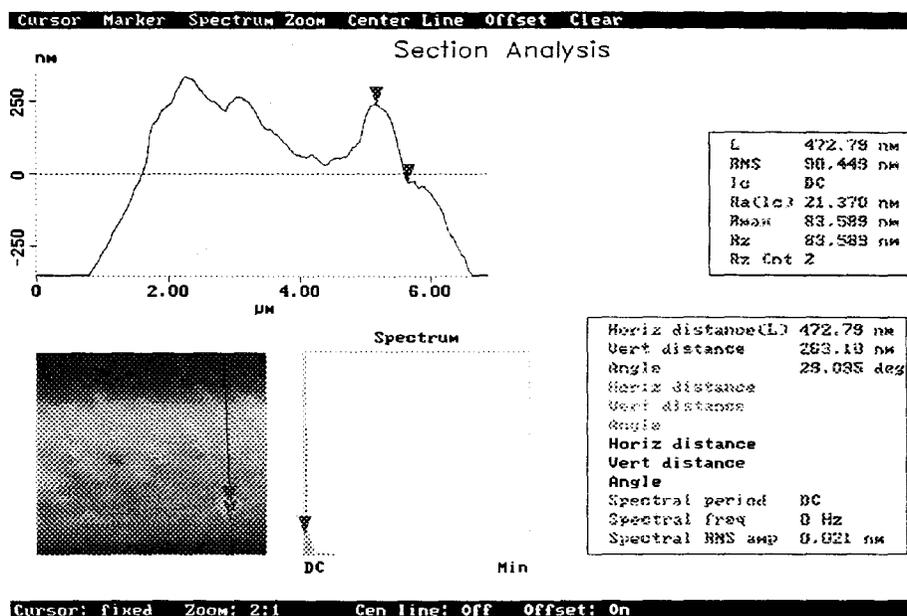


Figure III.41 Section transversale de la fibre MMA(2,9)

➤ fibre MMA (8,5)

Les images captées pour la fibre MMA (8,5) présentent toutes le même aspect. En effet, nous observons sur la surface de la fibre (figure III.42) des îlots beaucoup plus nombreux en les comparant avec les îlots de la fibre MMA(2,9). La croissance des chaînes greffées est en effet irrégulière pour des taux de greffage faibles. On peut penser qu'à un taux de greffage de l'ordre de 10 %, il y a eu remplissage des creux et développement de nouvelles bosses.

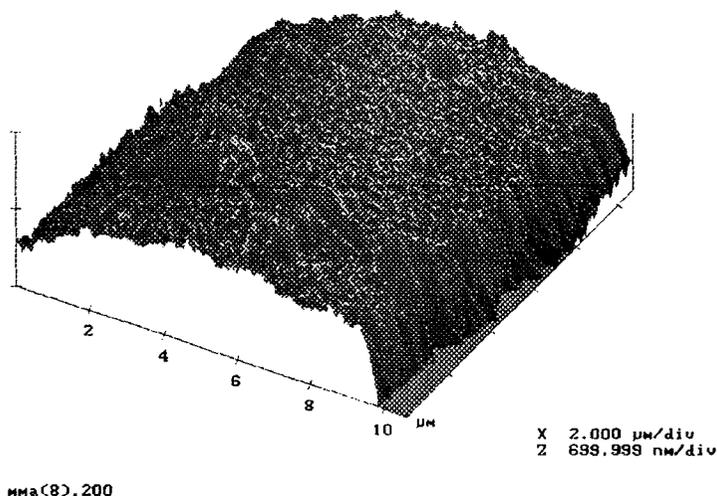


Figure III.42 Fibre MMA (8,5)

Le calcul statistique effectué sur plusieurs mesures de la rugosité Ra de cette surface, nous donne une valeur moyenne de Ra = 39,881 nm dans une de dispersion limitée par l'intervalle [24,928-103,245] nm.

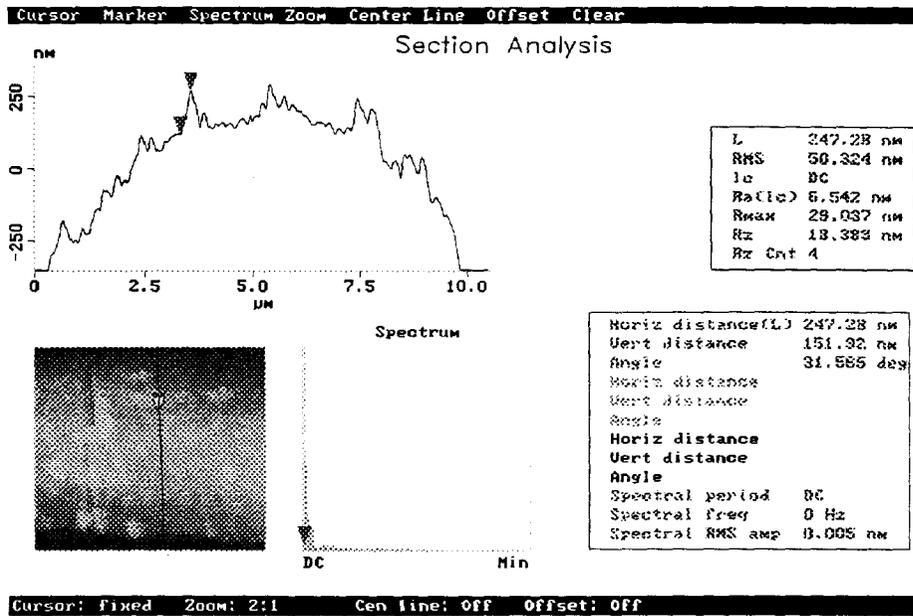


Figure III.43 Section transversale de la fibre MMA (8,5)

➤ fibre MMA (12,7)

La fibre MMA(12,7) montre le développement d'îlots de taille très importante en présence toujours de petits îlots (figure III.44). Ceci confirme l'hypothèse de croissance par îlots.

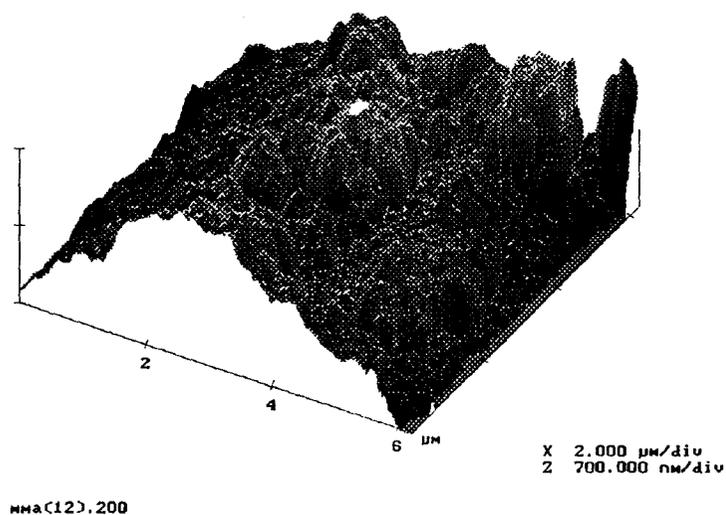


Figure III.44 Fibre MMA (12,7)

La moyenne des valeurs de Ra de cette surface est de 99,445 nm pour une dispersion appartenant à l'intervalle [71,907-132,789] nm.

➤ fibre MMA (39,3)

La fibre MMA (39,3), nous permet d'observer la présence deux types de zones :

- Dans la zone 1 (figure III.45) de cette fibre nous pouvons noter l'absence totale d'îlots, la surface est parfaitement lisse à l'exception d'une empreinte qui semble être la pointe d'un îlot à peine recouverte. En effet, le taux de greffage étant élevé, la surface du polyamide étant recouverte d'une couche plus importante de greffon, la direction de croissance de ces îlots peu se faire donc sans tenir compte d'une affinité particulière du greffon vers le milieu réactionnel. La croissance se fait donc dans les différentes directions de l'espace avec une forte probabilité de ramification voire même de réticulation.

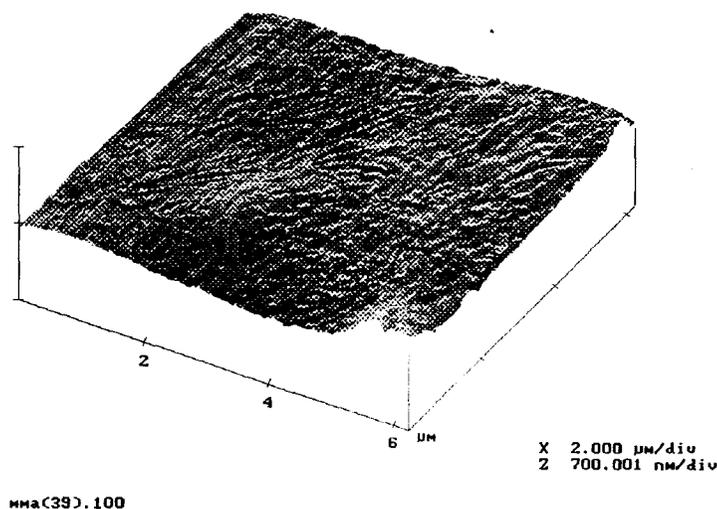
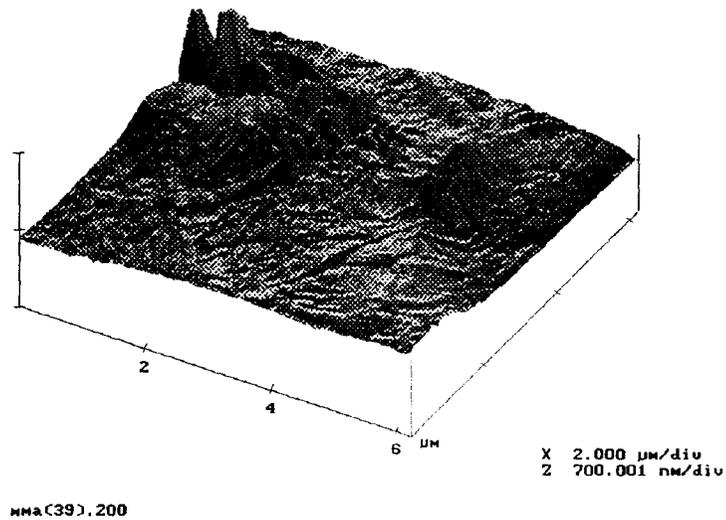


Figure III.45 Zone 1 de la fibre MMA (39,3)

La surface de la figure III.45 a une rugosité moyenne de 13,016 nm pour une dispersion comprise dans l'intervalle [9,291-20,365] nm

- Le deuxième cas de figure qui correspond à un deuxième type de zones de la même fibre (figure III.46), nous permet d'observer une surface majoritairement lisse, avec des empreintes dues aux bosses recouvertes comme dans la zone 1. Par contre nous pouvons aussi voir les pointes de quelques îlots probablement de hauteur assez importante, qui n'ont pas été encore couverts par le poly(méthacrylate de méthyle).

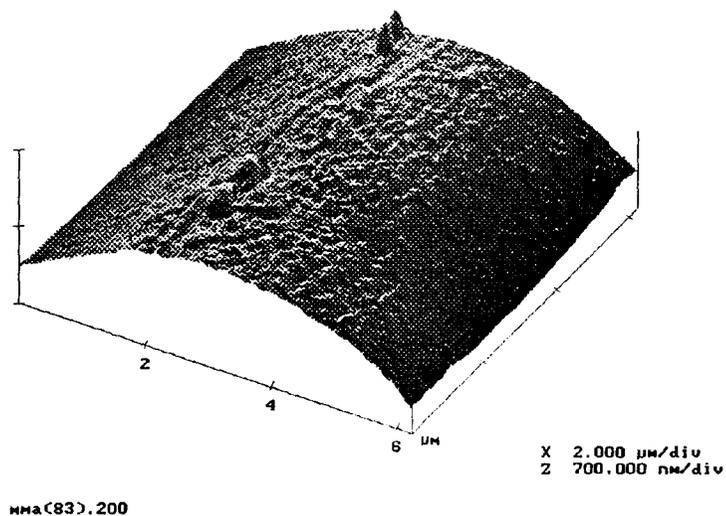


**Figure III.46** Zone 2 de la fibre MMA (39,3)

Cette surface a une rugosité moyenne Ra de 31,384 nm qui est plus élevée que celle de la zone 1 de la même fibre. La dispersion des valeurs de Ra est comprise dans l'intervalle [5,987- 91,155] nm.

➤ **fibre MMA (83,3)**

L'aspect topographique de la fibre MMA(83,3) est en fait attendu, vu l'évolution qu'on venait de voir. On assiste donc à une surface parfaitement lisse avec la présence de quelques petits défauts (figure III.47).



**Figure III.47** Image 1 de la fibre MMA (83,3)

La moyenne des valeurs de Ra de cette surface est de 25,534 nm pour une dispersion des valeurs se trouvant à l'intérieur de l'intervalle [15,074-48,862] nm.

Une deuxième image captée (figure III.48) sur une autre fibre de même nature, nous a permis de confirmer ces constatations.

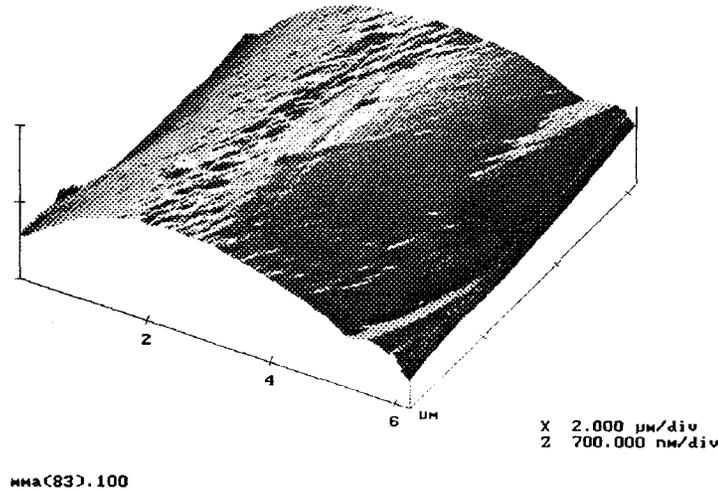


Figure III.48 Image 2 de la fibre MMA (83,3)

La moyenne des valeurs de Ra de cette surface est de 19,718 nm pour une dispersion des valeurs se trouvant à l'intérieur d'un intervalle de [13,043-25,264] nm.

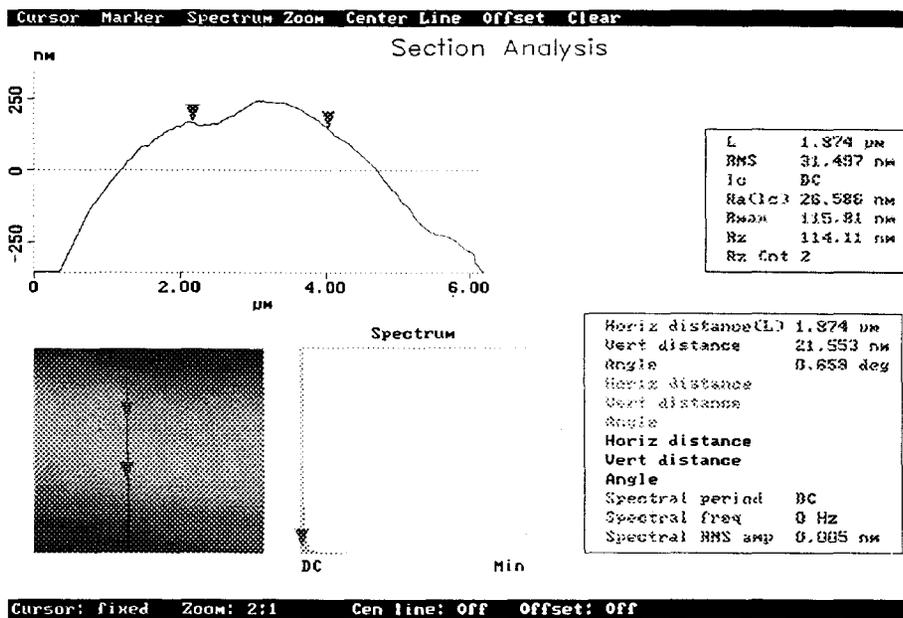


Figure III.49 Section transversale de la fibre MMA (83,3)

### III.3 CONCLUSION

D'après cette étude, nous pouvons dire que le greffage induit pour de faibles taux de greffage une hétérogénéité chimique au niveau de la surface du polyamide. La mesure d'angle de contact nous permet de constater que cette hétérogénéité disparaît dès que la surface devient recouverte de greffon. Indépendamment de la nature du monomère, nous pouvons dire que pour des taux de greffage de l'ordre de 10-15 %, la surface de polyamide n'est plus accessible, et le greffage s'effectue pour des taux de greffage supérieurs sur le greffon enveloppant la surface de la fibre. Une structure ramifiée du greffon est une hypothèse plausible. Nous devons donc considérer deux phases pour la réaction de greffage :

- une première phase où le greffage s'effectue sur le polyamide jusqu'à saturation de la fibre par le greffon.
- une deuxième phase où le greffage ne peut s'effectuer que sur le greffon déposé au cours de la première phase.

En effet, le fait de considérer cette deuxième phase pourrait expliquer l'obtention des taux de greffage élevés.

En AFM, nous avons observé une même évolution de la surface des fibres en fonction du taux de greffage indépendamment de la nature du monomère. De même nous devons ici considérer deux modes de dépôts du greffon à la surface de la fibre.

- un dépôt par îlots sur la surface du polyamide, relatif à la première phase de greffage ce qui provoque une nette augmentation de la rugosité.
- un dépôt en "couche", où le greffon se dépose latéralement à la surface de la fibre, tout au long de la deuxième phase de greffage ce qui diminue la rugosité de la surface.

## **CHAPITRE IV**

# **SYNTHESE DES FIBRES GREFFEES**

## Introduction

Nous nous sommes intéressés dans le troisième chapitre à l'étude de quinze fibres : la fibre nue, cinq fibres greffées par l'acide méthacrylique, quatre fibres greffées par l'acrylamide et cinq fibres greffées par le méthacrylate de méthyle. De ces fibres nous avons fait l'analyse de la topographie et du mouillage. Nous allons maintenant voir les méthodes de préparation de ces fibres et les facteurs qui affectent le rendement du greffage.

Nous sommes dans le cadre de réactions sur polymères. Il s'agit d'une polymérisation radicalaire d'un monomère en présence d'un polymère à l'état de fibres. Bien évidemment, à part la formation d'un copolymère greffé, résultant de la réaction entre le monomère et le polymère à l'état de multifilaments suite à un amorçage chimique, il se forme simultanément de l'homopolymère.

Par ailleurs ces deux réactions, de greffage et d'homopolymérisation sont toujours en compétition et les conditions opératoires ne sont pas sans effet sur l'une comme sur l'autre. C'est pour cette raison qu'on se propose d'étudier dans ce quatrième chapitre, l'influence de la variation des différents paramètres sur le rendement de chacune d'elles.

Nous ferons varier la température, la concentration du monomère, la concentration de l'amorceur, la nature du milieu réactionnel et la durée de la réaction pour chaque type de monomère.

Dans le cas du greffage de l'acide méthacrylique et de l'acrylamide, nous comparerons trois types d'amorceurs à savoir, l'eau oxygénée, le peroxyde de benzoyle, et le peroxyde de di-tertiobutyle dans différents milieux solvants.

Le greffage du méthacrylate de méthyle est effectué en utilisant le persulfate de sodium comme amorceur radicalaire.

Afin de mieux quantifier la compétition entre la réaction de greffage et la réaction d'homopolymérisation, nous déterminerons principalement deux grandeurs, à savoir, le taux de conversion en greffon (TCG %) et le taux d'homopolymère (TH %), qui correspondent en fait à des rendements de greffage et d'homopolymérisation respectivement. L'efficacité (E %) et le taux de conversion (TCV %) seront également déterminés.

Avant d'entamer l'étude principale, nous avons effectué un ensemble d'expériences pour se rapprocher des conditions qui permettent tout d'abord au greffage d'avoir lieu. Ensuite, nous avons établi une étude préliminaire qui a comme objet de déterminer les valeurs optimales des différents paramètres étudiés, et permettant d'obtenir des taux de greffage élevés.

---

Cette étude a pour but de chercher l'optimum d'un paramètre que nous ferons varier en gardant fixe dans un premier temps et d'une façon aléatoire les autres paramètres. Cet optimum sera pris en considération lors de la recherche de l'optimum du deuxième paramètre. Ces deux valeurs optimales seront ainsi fixées lors de la variation du troisième paramètre et ainsi de suite...

Finalement, toute cette étude sera refaite en prenant en considération l'ensemble de valeurs optimales obtenues de telle sorte que lors de l'étude de l'influence d'un paramètre, tous les autres paramètres fixes correspondent à des optimums alors qu'au début ces valeurs étaient fixées d'une manière aléatoire.

## IV.1 GREFFAGE DE L'ACIDE MÉTHACRYLIQUE

### IV.1.1 ÉTUDE PRÉLIMINAIRE

A partir de l'étude préliminaire du greffage de l'acide méthacrylique, nous avons dégagé l'ensemble des résultats suivants, qui correspondent à des meilleurs rendements en greffage.

➤ En comparant les trois amorceurs dans différents mélanges 90 / 10 (eau / solvants), le  $Bz_2O_2$  donne le meilleur TCG% lorsqu'il est utilisé dans un mélange (90 / 10) eau / benzène quel que soit la concentration de l'amorceur utilisée.

➤ La température optimale est de 85°C, indépendamment de la nature de l'amorceur.

➤ L'optimum de TCG% est obtenu pour des concentrations en amorceurs différentes. Ces concentrations sont regroupées dans le tableau IV.1. :

Amorceur	$Bz_2O_2$	$tBu_2O_2$	$H_2O_2$
[A] en mole / l	0,006	0,01	0,003

**Tableau IV.1** Concentrations optimales des trois amorceurs

➤ Il n'est pas nécessaire de conduire la réaction à des durées supérieures à 150 minutes puisque le TCG% reste constant pour des durées supérieures.

➤ Il ne faut pas dépasser une concentration de 0,5 M en monomère. Une concentration supérieure en acide méthacrylique provoque la dégradation de la fibre bien que le TCG % est plus important.

### IV.1.2 CHOIX DU COUPLE AMORCEUR / SOLVANT ET DE LA TEMPÉRATURE.

La présente étude tiendra compte des résultats de l'étude précédente, dans la mesure où l'on fait varier un seul paramètre à la fois, en gardant constant les autres paramètres obtenus à partir de l'étude préliminaire.

#### *IV.1.2.1 Choix du couple amorceur / solvant*

On se propose dans cette partie de comparer trois amorceurs appartenant à la même famille. Ces amorceurs sont inefficaces dans l'eau pure. Cependant, nous avons constaté qu'en présence de solvants organiques, des rendements de greffage appréciables ont été obtenus.

Ainsi,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Bz}_2\text{O}_2$  et  $\text{tBu}_2\text{O}_2$  seront testés dans des milieux eau/solvant (90/10), en utilisant l'acétone, l'hexane, le toluène et le benzène. Nous mesurons pour cela seulement le TCG %. Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure IV.1:

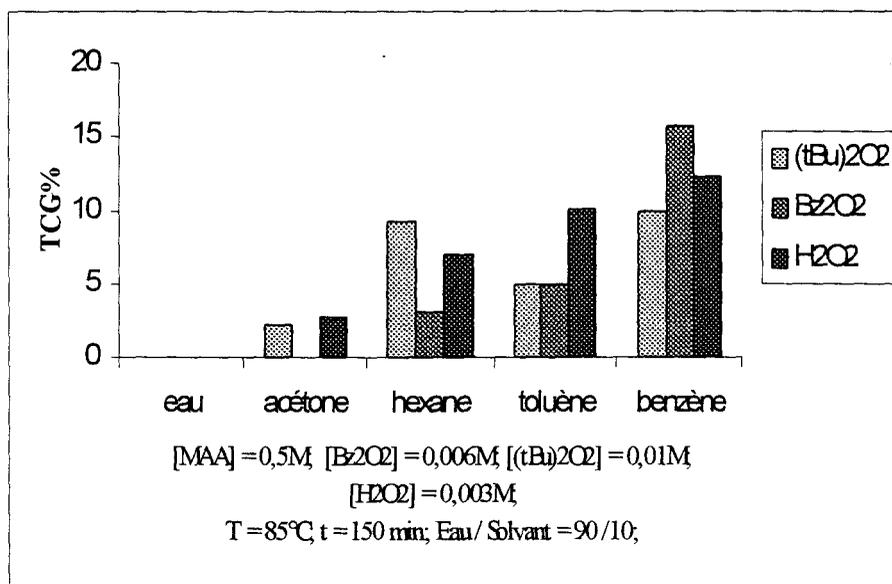


Figure IV.1 Etude comparative des trois amorceurs dans différents milieux solvants

Ces histogrammes nous montrent que le benzène constitue le meilleur milieu solvant pour ces trois amorceurs, en particulier lorsqu'il est associé avec le peroxyde de benzoyle. C'est donc ce couple  $\text{Bz}_2\text{O}_2$  / benzène qui sera maintenu lors du greffage de l'acide méthacrylique.

#### IV.1.2.2 Détermination de la concentration de l'amorceur

Lors de la comparaison des trois amorceurs, nous avons utilisé des concentrations différentes qui correspondent en fait à des concentrations optimales pour chacun d'eux.

Nous ferons maintenant varier ces concentrations (figure IV.2) pour vérifier les résultats obtenus lors de l'étude préliminaire.

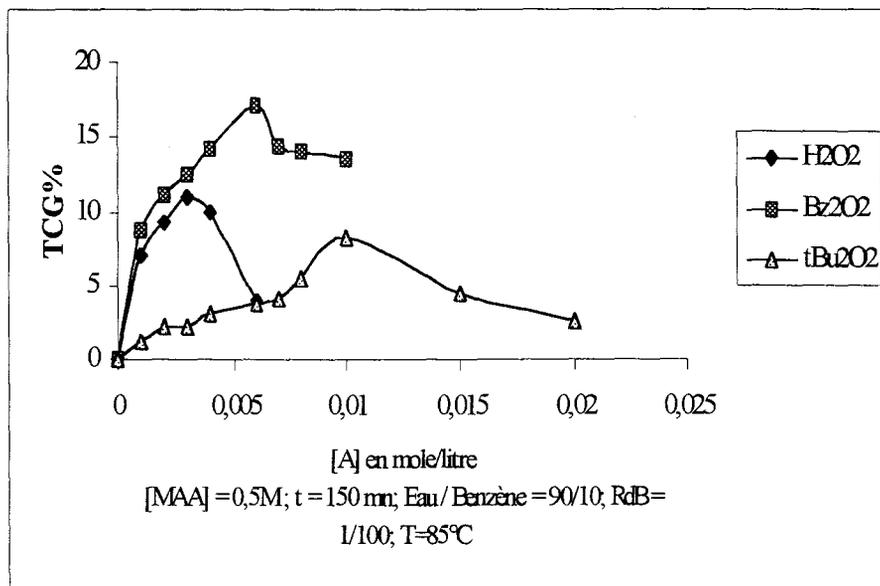


Figure IV.2 Variation de TCG% en fonction de la concentration des amorceurs.

Comme nous pouvons le constater, ces trois courbes présentent en effet la même allure. Nous observons toujours une première phase ascendante et une deuxième phase descendante. Le Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donne le meilleur rendement lorsqu'il est utilisé à une concentration de 0,006 M.

#### IV.1.2.3 Choix de la température

La variation de la température entre 60°C et 95°C, nous montre bien, que quelque soit la nature de l'amorceur utilisé, nous avons toujours un maximum de TCG% à 85°C. Cependant, le taux de conversion en greffon le plus élevé est obtenu quand le Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est utilisé à 85°C.

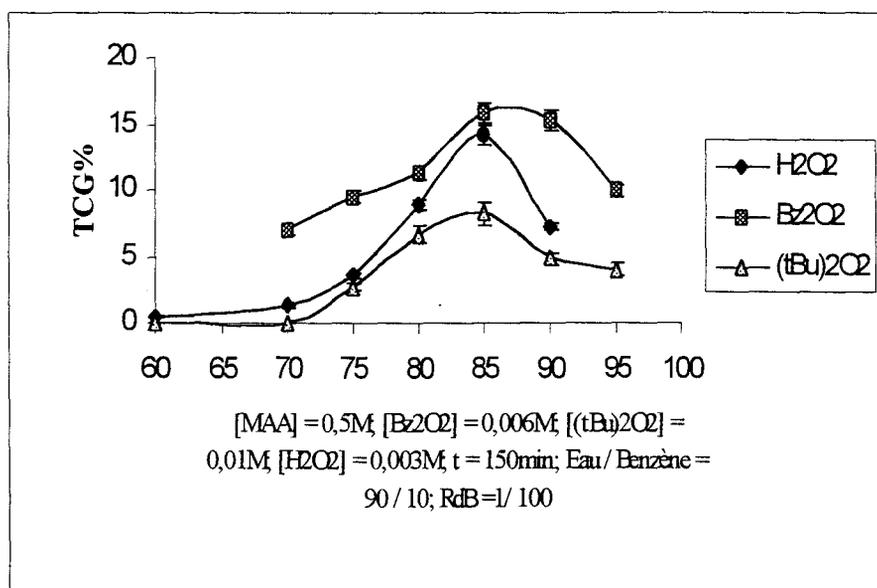


Figure IV.3 Variation de TCG% en fonction de la température pour les trois types d'amorceurs

### IV.1.3 ETUDE DE LA COMPÉTITION ENTRE LE GREFFAGE ET L'HOMOPOLYMERISATION

Dans cette partie nous étudierons la compétition entre la réaction de greffage et la réaction d'homopolymérisation. Pour cela nous calculerons à part le TCG %, le taux d'homopolymère TH % qui n'est autre que le rendement de l'homopolymérisation.

Nous ne travaillerons qu'avec le peroxyde de benzoyle qui a montré ses performances lors des études précédentes. Le benzène sera aussi utilisé comme solvant associé à l'eau. La température du milieu réactionnel de toutes les réactions sera fixée à 85°C.

#### IV.1.3.1 Variation de la durée de la réaction

Nous avons conduit nos réactions à des durées variant entre 15 minutes et 6 heures tout en gardant les autres paramètres constants. Les rendements des deux réactions représentés par les grandeurs TCG % et TH %, varient au cours du temps comme l'illustre la figure IV.4 :

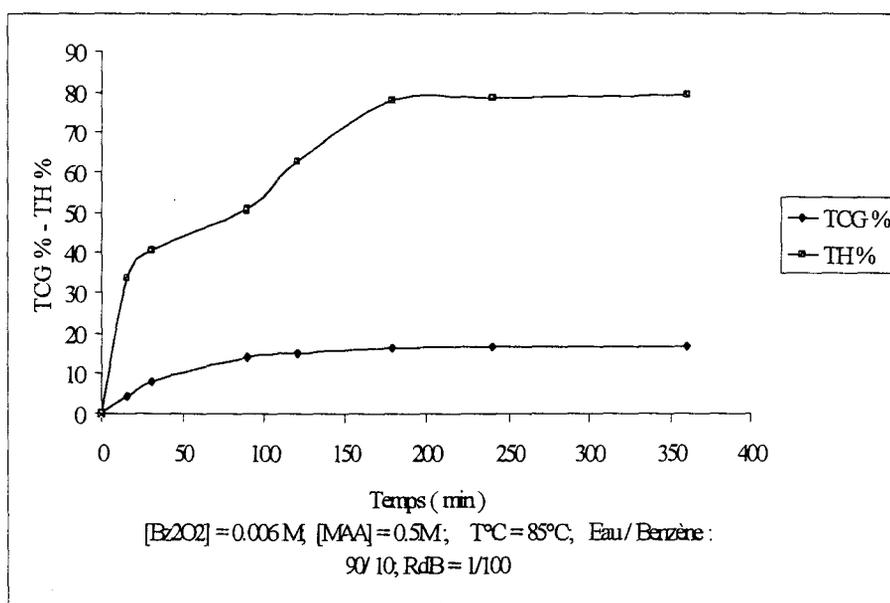


Figure IV.4 Variation de TCG% et de TH % en fonction de la durée de la réaction

Nous pouvons constater à partir de cette figure, que le TH % est toujours supérieur à TCG %, quelque soit la durée de la réaction. A des durées courtes (15 minutes), le TH % atteint déjà 33 % alors que le TCG % n'est que de 4,22 % seulement (TCG = 4,22 %, correspond à un taux de greffage de 18 %).

Le rendement du greffage augmente au cours du temps et il commence à se stabiliser à partir de 120 minutes, au moment où l'on observe simultanément une augmentation rapide du taux d'homopolymère.

Nous avons montré en mouillage, que la fibre devient totalement recouverte de poly(acide méthacrylique) à partir d'un taux de greffage de l'ordre de 10 %. Nous pouvons donc considérer qu'à un taux de greffage de 18 %, nous avons dépassé la phase de greffage sur le polyamide, par conséquent on se trouve dans une deuxième phase où le greffage s'effectue sur le poly(acide méthacrylique) déjà greffé.

Par ailleurs, nous avons pu prouver expérimentalement que la réaction de greffage est constamment réalisable sur des échantillons greffés au préalable. Quelque soient leurs taux de greffage initial, des rendements de greffage appréciables ont été obtenus [Annexe III]. L'amorçage radicalaire est donc possible sur le poly(acide méthacrylique) et/ou une réaction de transfert de l'homopolymère en croissance sur le polymère déjà formé.

Il nous semble donc indispensable pour des taux de greffage supérieurs à 10 %, de traiter du greffage sur le poly(acide méthacrylique) plutôt que sur le polyamide 6 6. Le greffage sur le poly(acide méthacrylique) à partir des taux de greffage de l'ordre de 10 %, conduit à la formation d'une structure ramifiée voire même réticulée. Ceci engendre un polymère greffé partiellement soluble contrairement à l'homopolymère qui reste toujours soluble quelques soient les degrés d'avancement de la réaction [Annexe II].

Nous sommes donc en présence d'un système complexe où se manifeste plusieurs types de réactions. Une réaction d'homopolymérisation qui se produit tout au long de la réaction, et deux types de réactions de greffage : une réaction de greffage de l'acide méthacrylique sur le polyamide 6 6 en une première phase et jusqu'à un taux de greffage de l'ordre de 10 %. Ensuite un deuxième type de réaction de greffage où l'acide méthacrylique est greffé sur son propre polymère déjà greffé sur le polyamide lors de la première phase.

Revenons sur l'allure des courbes TCG % et TH % en fonction du temps, où nous observons une augmentation rapide de TH % à partir de 90 minutes. L'apparition d'une viscosité élevée lors du déroulement des réactions, surtout à des conversions en homopolymère supérieures à 50 %, nous conduit à soutenir l'hypothèse de l'effet Trommsdorff. Appelé souvent effet de gel ou auto-accélération, ce phénomène est fonction du taux de conversion en homopolymère qui a une valeur critique, les pelotes polymères s'interpénètrent et s'entrelacent progressivement pour former une structure pseudo-caoutchoutique (gel) dans laquelle la diffusion des chaînes par translation est progressivement bloquée. En fait, la terminaison implique la réaction de deux radicaux polymères de grandes tailles, tandis que la propagation fait intervenir de petites molécules de monomère et un seul radical de grande taille.

---

Un milieu de viscosité élevée affecte beaucoup plus la terminaison que la propagation, induisant ainsi un accroissement de la vitesse de propagation. Cet effet d'auto-accélération se poursuit jusqu'à épuisement total du monomère n'ayant pas encore réagi. Contrairement au TH %, le rendement du greffage n'augmente que très peu entre 90 et 180 minutes, et ceci pour plusieurs raisons :

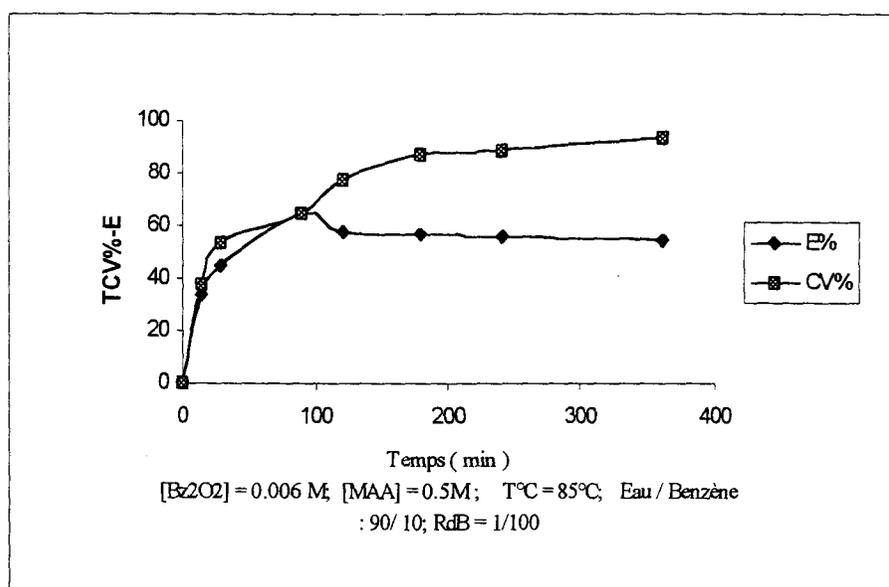
- à des taux de conversion élevés, la couche d'homopolymère adsorbée devient assez importante empêchant la diffusion du monomère vers la fibre.

- même si l'effet d'auto-accélération apparaît au niveau de la fibre, son effet est moins marqué car les extrémités radicalaires des greffons en croissance sont nombreuses et suffisamment proches les unes des autres pour que la réaction de terminaison par recombinaison puisse se produire. Ce type de réarrangement est lié à la diffusion des segments les uns par rapport aux autres. On peut alors considérer que la terminaison par recombinaison des extrémités réactives des greffons est peu affectée par la viscosité du milieu.

- diminution de la vitesse de recombinaison entre une extrémité réactive de l'homopolymère et une autre extrémité réactive du greffon (la diffusion de translation devenant très faible à viscosité élevée).

- diminution de la vitesse de la réaction de transfert sur le polymère déjà formé (vu l'effet de gel).

Si nous voyons la variation de TCV % et E % au cours du temps (figure IV.5), nous pouvons noter que l'efficacité maximale du greffage est obtenue après 90 minutes, ensuite elle diminue. Cette diminution, est attribuée aux mêmes raisons empêchant la croissance de TCG %.



**Figure IV.5** Variation de TCV % et de E % en fonction de la durée de la réaction

Le taux de conversion TCG %, quant à lui, croît d'une manière rapide à partir de 90 minutes, vue l'effet d'auto-accélération qui favorise la réaction de propagation par rapport aux réactions de terminaison traduit par une consommation accrue du monomère par la réaction d'homopolymérisation.

Une durée de 150 minutes a été choisie pour la suite de l'étude, temps au bout duquel le greffage est au maximum.

#### IV.1.3.2 Variation de la température

Dans le but de voir l'influence de la température sur la compétition entre la réaction de greffage et la réaction d'homopolymérisation, nous avons fait varier la température entre 70 et 95°C avec des pas de 5°C. Le résultat de cette variation est représenté sur la figure IV.6.

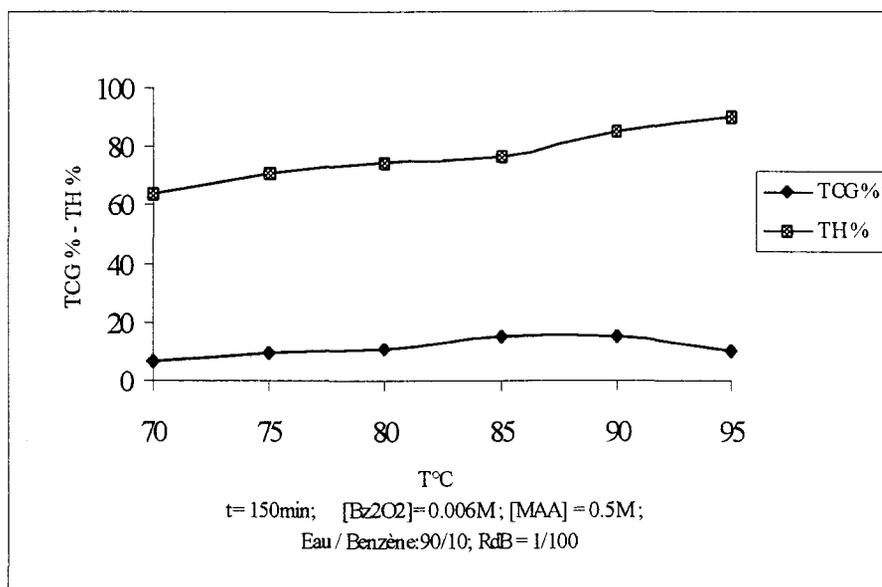


Figure IV.6. Variation de TCG % et de TH % en fonction de la température

Nous observons de même à partir de la figure IV.6, que le rendement de l'homopolymérisation demeure toujours plus élevé que le rendement du greffage dans la marge de température étudiée.

Par ailleurs le taux d'homopolymère augmente progressivement en fonction de la température avec cependant, une croissance plus accentuée à partir de 85°C accompagnée d'une baisse de TCG %.

Entre 70 et 85°C les rendements des deux réactions augmentent en fonction de la température. En effet, cette variation dans cette marge de température est attribuée aux facteurs suivants :

- une vitesse de décomposition de l'amorceur plus élevée.
- amélioration du gonflement de la fibre
- croissance de la mobilité et de la diffusion des molécules monomères vers les centres actifs.
- croissance de la vitesse d'amorçage et de propagation.

A partir de 85°C, la réaction de greffage est défavorisée, alors que le rendement de l'homopolymérisation devient plus important. Cette compétition est essentiellement due aux raisons évoquées lors de l'étude de la durée de la réaction. En effet, nous savons que lorsqu'on augmente la température de polymérisation d'un monomère, on observe une augmentation de la vitesse de propagation et d'amorçage, et des taux de conversion élevés en homopolymère sont rapidement atteints. L'effet de l'auto-accelération se manifeste alors plus rapidement, et la couche d'homopolymère adsorbée à la surface de la fibre devient rapidement importante empêchant ainsi la diffusion du monomère vers les chaînes de greffon en croissance ce qui annule leurs vitesses de propagation. Nous pouvons ainsi dire, qu'au delà de 85°C, la vitesse de formation des greffons diminue voire même s'annule. A cela, s'ajoute l'effet des réactions de terminaison entre macroradicaux de greffons qui demeurent toujours importantes même à viscosité élevée. En effet, la concentration de macroradicaux de greffon poly(acide méthacrylique) au niveau de la fibre est beaucoup plus élevée par rapport aux macroradicaux d'homopolymère présent dans le milieu réactionnel (rapport de bain = 1/100). Les extrémités réactives des greffons, vu leurs proximité, ont une probabilité de réaction plus élevées par rapport aux macroradicaux présents dans le bain.

Sur la figure IV.7, nous avons illustré la variation de TCV % et E % en fonction de la température.

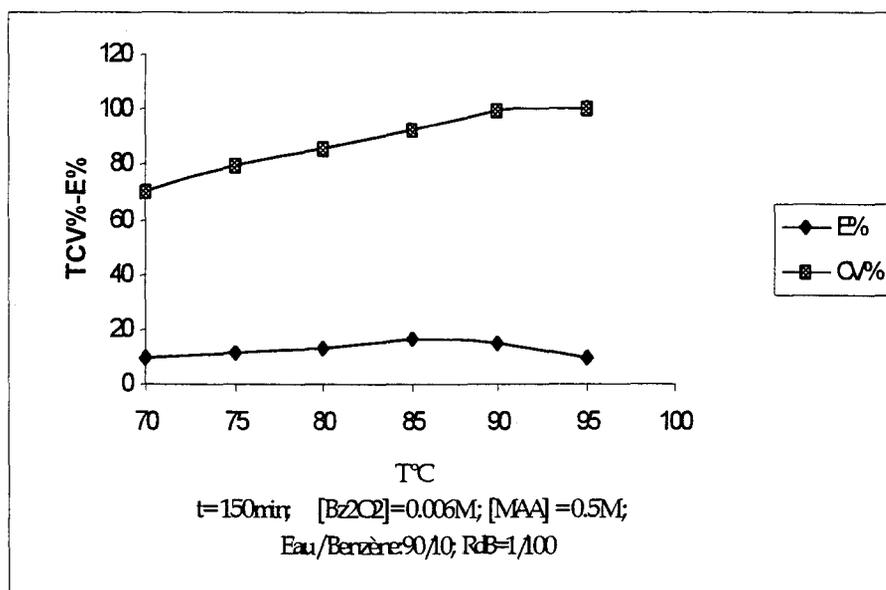


Figure IV.7 Variation de TCV % et de E % en fonction de la température

Nous pouvons aisément noter que l'efficacité du greffage est optimale à une température de 85°C ensuite elle décroît suite à la décroissance de TCG %. Le taux de conversion du monomère en homopolymère et en greffon, continue à augmenter malgré la diminution de l'efficacité du greffage. On atteint un taux de conversion de 100 % à partir d'une température de 90°C suite à l'augmentation de la vitesse de propagation de l'homopolymérisation qui s'arrête jusqu'à épuisement du monomère dans le bain.

#### IV.1.3.3 Variation de la concentration du peroxyde de benzoyle

Pour étudier l'effet de la concentration du  $Bz_2O_2$  sur les rendements des deux réactions en question, nous avons fait varier cette concentration entre  $5 \cdot 10^{-4} M$  et  $10^{-2} M$ . La figure IV.8 nous montre la variation de TCG % et du TH % dans cet intervalle de concentration.

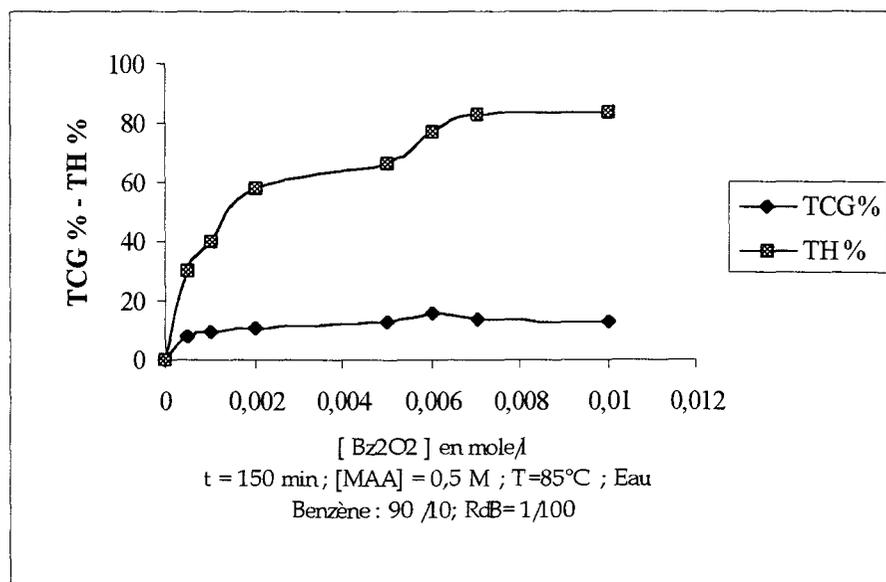


Figure IV.8 Variation de TCG % et TH % en fonction de la concentration du  $Bz_2O_2$

Notons à partir de ces courbes, que le rendement de l'homopolymérisation est toujours supérieur au rendement du greffage quelque soit la concentration de l'amorceur utilisée.

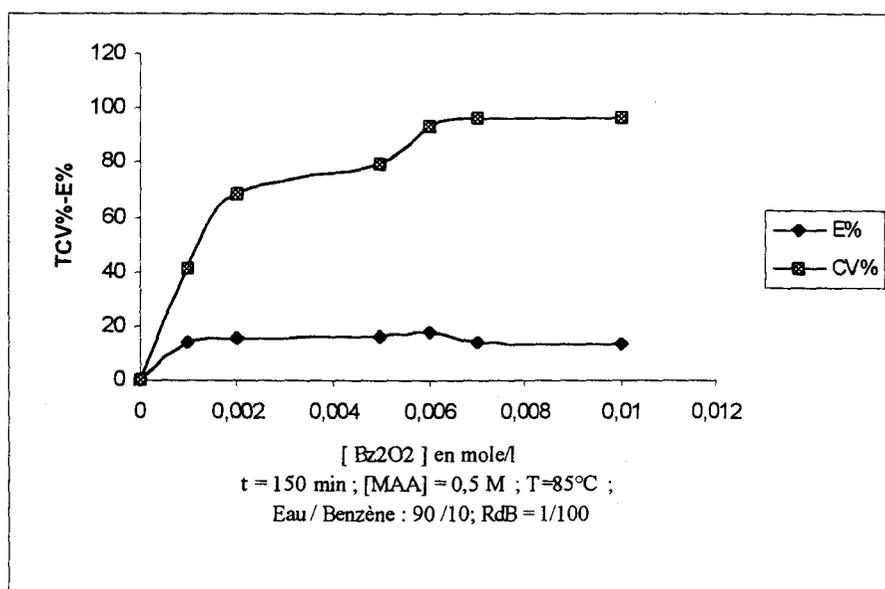
Le TCG % augmente progressivement jusqu'à une concentration de  $5 \cdot 10^{-3} M$  au fur et à mesure que la concentration de l'amorceur augmente. A partir de cette concentration et jusqu'à  $6 \cdot 10^{-3} M$ , le rendement du greffage croît rapidement pour atteindre une valeur de 15,7 % ensuite il subit une décroissance. Le rendement de l'homopolymérisation quant à lui, croît rapidement entre 5 et  $7 \cdot 10^{-3} M$  ensuite il devient constant.

A une concentration de  $5 \cdot 10^{-4}$  M en amorceur, le rendement du greffage est de 7,9 %, ce qui correspond à un taux de greffage de 34 % pour une masse de 0,5 g de fibres de polyamide 6-6. Nous sommes donc dans la deuxième phase, de greffage où l'on greffe sur le poly(acide méthacrylique). L'augmentation de la concentration du  $Bz_2O_2$  jusqu'à une concentration de  $6 \cdot 10^{-3}$  M, va favoriser en même temps la réaction d'homopolymérisation et la réaction de greffage où cette dernière atteint un rendement de 15,7 % contre 77,2 % pour la réaction d'homopolymérisation. A partir de cette concentration, le TCG % diminue, contrairement au TH% qui continue à augmenter pour atteindre un palier à partir d'une concentration de  $7 \cdot 10^{-3}$  M.

L'augmentation de la concentration en  $Bz_2O_2$ , augmente la concentration en radicaux libres ce qui favorise les réactions d'amorçage sur fibre et la création d'un nombre plus important de chaînes de greffons actifs. Simultanément, plus la concentration de  $Bz_2O_2$  augmente plus la concentration des chaînes d'homopolymère en croissance augmente dans le milieu. La probabilité de rencontre entre le monomère et ces chaînes en croissance (greffon ou homopolymère) devient alors élevée ce qui se traduit par une augmentation de TCG % et TH %.

La diminution du TCG % à partir de  $6 \cdot 10^{-3}$  M est attribuée au fait que la diffusion du monomère vers la fibre est arrêtée par la couche d'homopolymère adsorbée à la surface de la fibre qui devient rapidement importante pour des TH % assez élevés. Nous constatons en effet, qu'à partir d'une concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$  M et jusqu'à  $7 \cdot 10^{-3}$  M, le rendement de l'homopolymérisation augmente rapidement jusqu'à atteindre 82,81 % ce qui correspond à un épuisement total du monomère.

La variation de l'efficacité E% du greffage ainsi que le taux de conversion du monomère en greffon et homopolymère (TCV %), est représentée sur la figure IV.9 :



**Figure IV.9** Variation de TCV % et de E % en fonction de la concentration du  $Bz_2O_2$

Nous pouvons constater que le greffage est optimum à une valeur de 0,006 M et qu'un taux de conversion de 100 % est atteint pour une concentration en amorceur de 0,007 M vu la consommation du reste du monomère par les réactions d'homopolymérisations.

#### IV.1.3.4 Variation de la concentration du monomère

La variation de TCG % et TH % lorsque la concentration du monomère varie entre 0,1 et 0,9 M est représentée sur la figure IV.10.

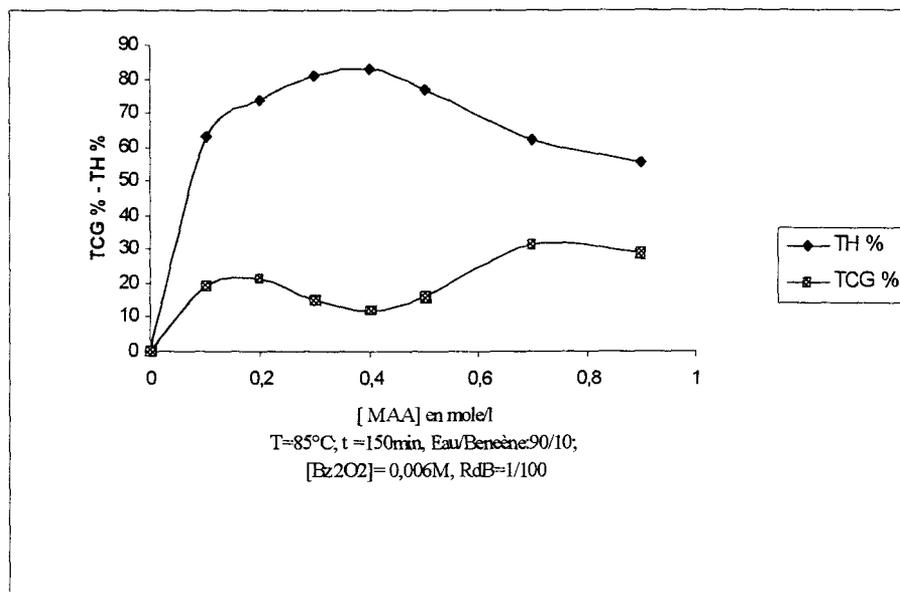


Figure IV.10 Variation de TCG% et TH % en fonction de la concentration de l'acide méthacrylique

Nous pouvons constater que les rendements de greffage et d'homopolymérisation augmentent rapidement jusqu'à une concentration de 0,2 M. Cette augmentation est plus faible entre 0,1 et 0,2 M. A partir de 0,2 M, le TCG % subit une sensible diminution jusqu'à une concentration en MAA de 0,4 M, alors que le TH % n'augmente que de peu dans cette marge. La diminution de TCG % entre 0,2 et 0,4 M correspond en fait à un taux de greffage constant ce qui signifie qu'en augmentant la quantité de monomère dans cette marge, le greffage ne se produit pas. Cependant, et à partir d'une concentration de 0,4 M, le rendement du greffage croît et devient très important contrairement à TH % qui diminue sensiblement au-delà de cette concentration.

Une nette croissance de TCG % et de TH % entre 0 et 0,2 M peu être expliquée par le fait que les molécules monomères devenant plus important dans le bain, favorisent la propagation des chaînes en croissances (greffées ou sous forme d'homopolymère).

A partir d'une concentration de 0,2 M, le TH % augmente graduellement en fonction de la concentration, mais elle correspond en réalité à une forte élévation de la concentration en homopolymère dans le bain (la quantité de monomère de départ est plus importante), ce qui favorise le dépôt d'une couche importante d'homopolymère à la surface de la fibre qui pourrait empêcher la diffusion des molécules de monomères vers la fibre d'où une diminution de TCG % qui correspond en réalité à une stabilité du taux de greffage.

A partir d'une concentration de 0,4 M, nous observons une nette augmentation de TCG % alors que le TH % décroît. Cette croissance rapide paraît comme un phénomène non attendu d'autant plus qu'à des concentrations supérieures à 0,5 M, nous avons constaté une diminution sensible de la résistance dynamométrique des fibres qui est due probablement à une dégradation de la fibre par le monomère.

En effet, l'acide méthacrylique étant lui-même un acide carboxylique ayant la possibilité d'altérer le polyamide 6 6 (l'acide acétique est un solvant du polyamide 6 6). Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des essais pour évaluer le niveau de la dégradation en fonction de la concentration du monomère. Ces essais ont été effectués exactement dans les mêmes conditions du greffage sans la présence de l'amorceur. Le taux de dégradation noté TD %, est déterminé de la manière suivante :

$$TD \% = 100 \times (m_i - m_f) / m_i \quad (IV-1)$$

Avec :

$m_f$  est la masse de l'échantillon après traitement

$m_i$  est la masse de l'échantillon avant traitement

Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau IV.2.

[MAA]	0,2M	0,5M	0,6M	0,7M	0,9M
TD %	0	0	1,18	3,25	5,14

**Tableau IV.2** Taux de dégradation en fonction de la concentration de MAA

Nous constatons donc que la dégradation n'est quantifiable qu'à partir de 0,6 M. Nous avons utilisé donc par mesure de sécurité et afin d'éviter la dégradation qui fausserait le calcul de TCG %, la concentration 0,5 M pour toute l'étude.

Nous pouvons donc considérer que cette augmentation de TCG %, est due à cette dégradation dans la mesure où la surface spécifique de la fibre augmente, ce qui augmente le nombre de sites actifs sur la fibre. Le nombre de greffons en propagation devient alors plus important, ce qui favorise la consommation du monomère induisant une diminution de TH % (compétition plus accrue entre le greffage et l'homopolymérisation). L'apparition d'une couche d'homopolymère à la surface de la fibre se trouve ainsi retardée permettant ainsi la propagation des chaînes de greffon.

L'étude de la variation du taux de conversion et l'efficacité du greffage (figure IV.11) nous montre que le taux de conversion est d'environ 90 % pour des concentrations supérieures à 0,2 M. En effet, le monomère est soit consommé par les réactions d'homopolymérisation, soit par la réaction de greffage.

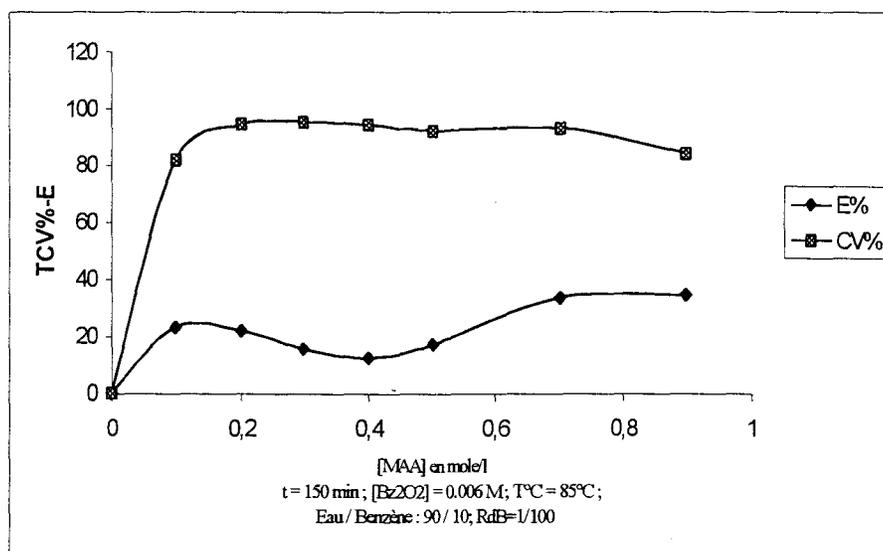


Figure IV.11 Variation de TCV % et de E % en fonction de la concentration de l'acide méthacrylique

## IV.2 GREFFAGE DE L'ACYLAMIDE

### IV.2.1 ÉTUDE PRÉLIMINAIRE

L'étude préliminaire que nous avons effectuée nous a permis de nous orienter vers les conditions qui favorisent le greffage en raisonnant simplement sur le TCG %. Nous ne disposons pas dans ce cas des valeurs de TH % pour des raisons que nous avons évoquées précédemment.

A partir de l'étude préliminaire du greffage de l'acrylamide sur le polyamide 6 6, nous avons pu dégager les résultats suivants qui nous permettent d'obtenir un maximum de greffage.

➤ La comparaison de l'efficacité de trois amorceurs, à savoir l'eau oxygénée, le  $Bz_2O_2$  et le  $tBu_2O_2$ , nous montre que le  $Bz_2O_2$  donne le meilleur rendement en greffage lorsqu'il est utilisé dans un mélange (90 / 10) eau / benzène quelque soit la concentration de l'amorceur utilisée.

➤ La température optimale pour les trois types d'amorceur est de 85°C

➤ L'optimum de TCG % est obtenu pour des concentrations en amorceurs différentes. Ces concentrations sont regroupées dans le tableau IV.3.

Amorceur	$Bz_2O_2$	$tBu_2O_2$	$H_2O_2$
[A] en mole / l	0,001	0,004	0,003

**Tableau IV.3** Concentrations optimales des trois amorceurs

➤ Nous avons constaté pour une durée de 120 minutes, que le rendement du greffage est pratiquement au maximum et n'augmente que de peu pour des durées plus importantes.

➤ Une concentration de 0,7M en acrylamide permet d'avoir le meilleur rendement de greffage.

### IV.2.2 CHOIX DU COUPLE AMORCEUR / SOLVANT ET DE LA TEMPÉRATURE

Nous procéderons tout d'abord par affiner les résultats obtenus lors de l'étude préliminaire. La recherche de l'optimum d'un paramètre est réalisée en le faisant varier, tout en gardant fixes les autres paramètres à leurs valeurs optimales obtenues à partir de l'étude préliminaire.

### IV.2.2.1 Choix du couple amorceur / solvant

Les mêmes amorceurs utilisés pour le greffage de l'acide méthacrylique sont repris dans ce cas en combinaison avec les mêmes solvants. Il s'agit de comparer l'efficacité de  $H_2O_2$ ,  $Bz_2O_2$  et le  $tBu_2O_2$  dans un mélange 90/ 10 eau/ solvant pour greffer l'acrylamide sur le polyamide 6 6. Le benzène, le toluène, l'hexane et l'acétone ont été utilisés comme solvants pour cette étude comparative.

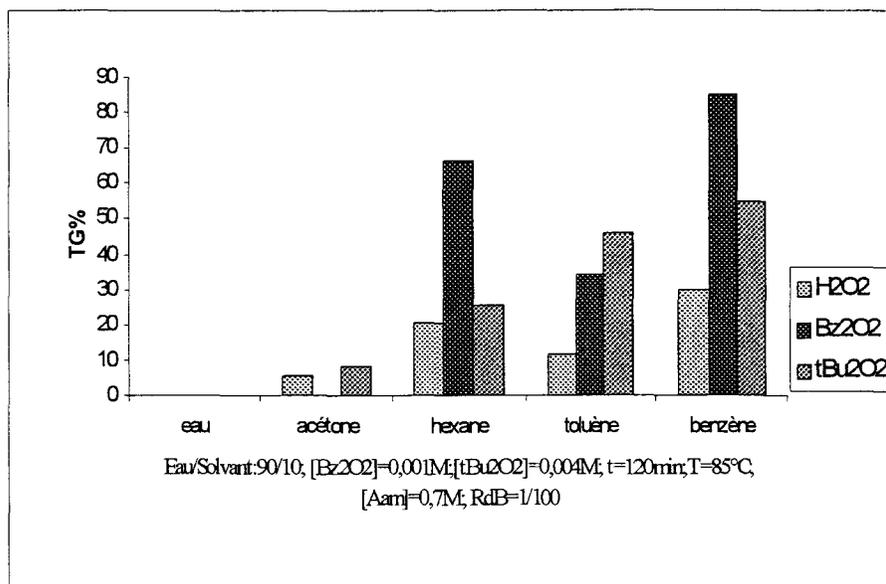


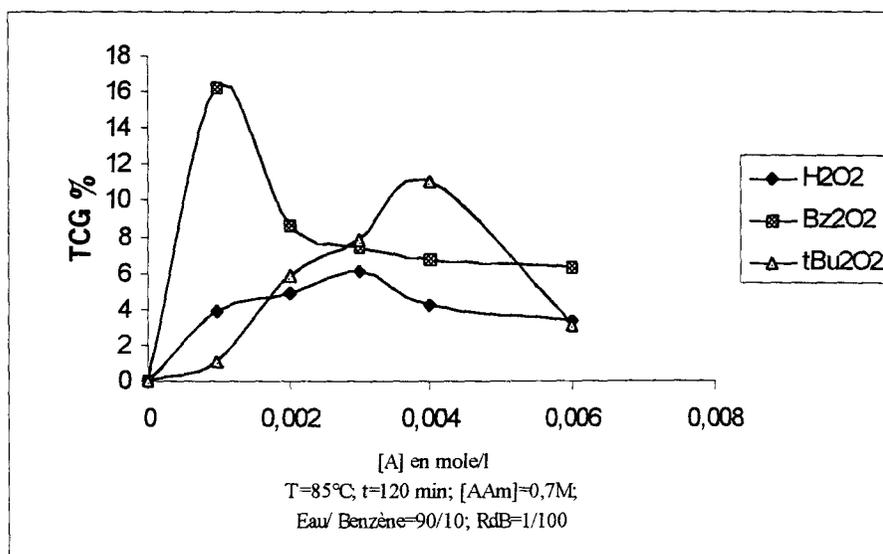
Figure IV.12 Etude comparative des trois amorceurs dans différents milieux solvants

A partir de ces histogrammes (figure IV.12), nous pouvons déduire que le  $Bz_2O_2$  en combinaison avec le benzène permet d'obtenir le meilleur TCG %. Ainsi ce couple amorceur/solvant sera maintenu pour le greffage de l'acrylamide sur le polyamide 6 6.

### IV.2.2.2 Choix de la concentration de l'amorceur

Les concentrations utilisées lors de la comparaison des trois amorceurs dans différents milieux solvants correspondent en fait à des concentrations optimales obtenues lors de l'étude préliminaire.

Nous ferons maintenant varier leurs concentrations, en les utilisant dans le benzène afin d'affiner ou de vérifier les résultats obtenus lors de l'étude préliminaire.



**Figure IV.13** Variation de TCG % en fonction de la concentration des trois amorceurs

La figure IV.13, nous montre des courbes présentant la même allure mais des maximums de TCG % à des concentrations différentes. Le meilleur rendement de greffage est cependant observé à une concentration de 0,001 M de peroxyde de benzoyle.

#### IV.2.2.3 Choix de la température

Nous avons fait varier la température du bain entre 60 et 90°C tout en gardant les autres paramètres constants. La figure IV.14 illustre la variation du TCG % en fonction de la température pour les trois types d'amorceurs. Les résultats nous montrent que quelque soit la nature de l'amorceur, nous obtenons toujours un maximum à une température de 85°C. Par ailleurs Le Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donne à cette température, le taux de conversion en greffon le plus élevé comparé à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et tBu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cette température sera maintenue pour la suite de l'étude.

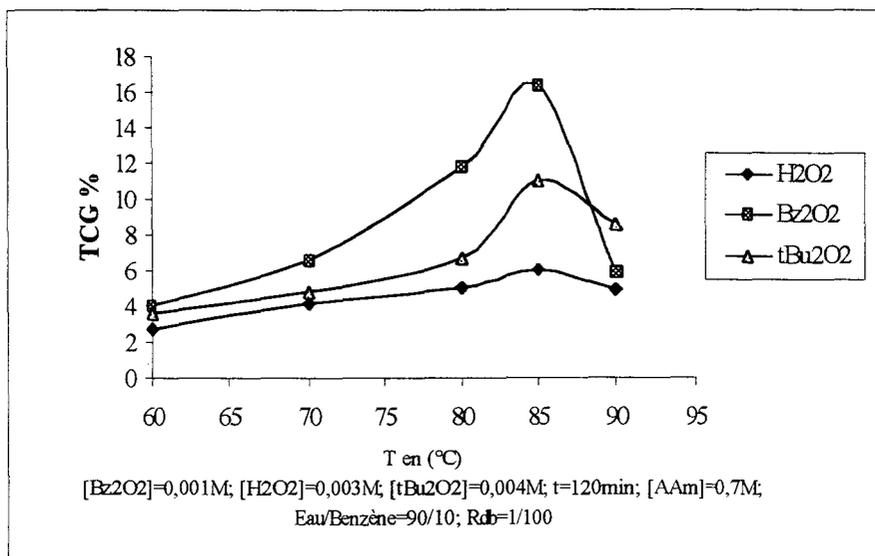


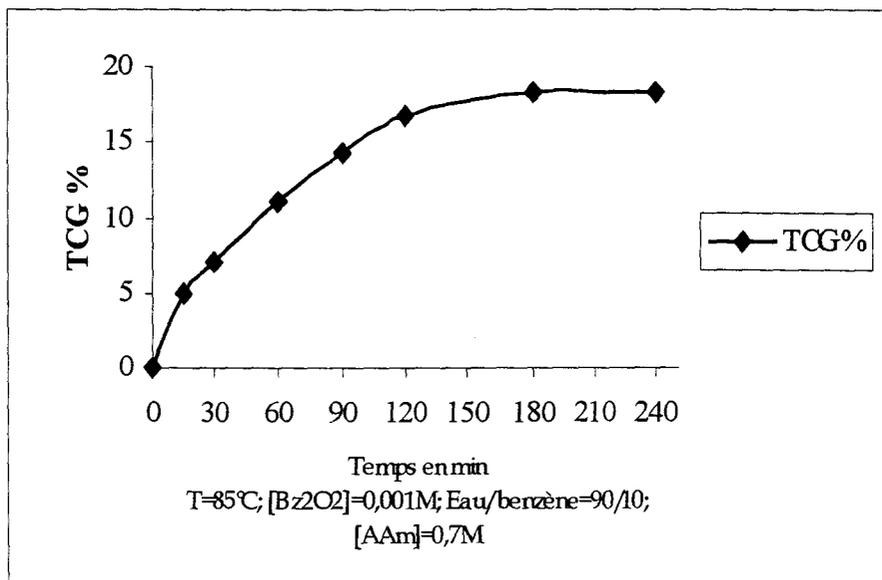
Figure IV.14 Variation de TCG % en fonction de la température pour les trois amorceurs

### IV.2.3 ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS OPÉRATOIRES SUR LA RÉACTION DE GREFFAGE

Dans cette partie, nous n'étudierons pas la compétition entre la réaction de greffage et la réaction d'homopolymérisation, vu que les taux d'homopolymère n'ont pas été déterminés. Nous nous limiterons à l'interprétation de la variation de la valeur de TCG %, lors de la variation des différents paramètres réactionnels.

#### IV.2.3.1 Variation de la durée de la réaction

Les réactions du greffage de l'acrylamide sur le polyamide 6-6 ont été conduites à des durées variant de 15 minutes à 4 heures en gardant les autres paramètres constants. La figure IV.15 illustre la variation de TCG % en fonction de la durée de la réaction.



**Figure IV.15** Variation de TCG % en fonction de la durée de la réaction

L'allure de cette courbe est identique à celle observée dans le cas du greffage de l'acide méthacrylique. En effet, le TCG % augmente progressivement en fonction du temps jusqu'à atteindre une saturation au bout de 3 heures. Le maximum de TCG % obtenu dans ce cas est de 18,2 % contre 16,7 % dans le cas de l'acide méthacrylique. Nous pouvons de même constater qu'on atteint un TCG % de l'ordre de 5 % après 15 minutes de réaction seulement, ce qui correspond à un taux de greffage de 25,05 %. D'après les considérations déjà évoquées lors de l'étude de mouillage, nous nous situons après 15 minutes de réaction au-delà de la phase de greffage sur le polyamide 6 6. En effet la phase de greffage sur polyamide est limitée jusqu'à un taux de greffage de l'ordre de 10 %. Nous pouvons donc être dans la certitude qu'en 15 minutes nous avons saturé notre fibre en greffon, et le greffage s'effectue sur le polyacrylamide déjà greffé lors de la première phase.

Nous sommes en présence d'un système où l'acrylamide et son homopolymère sont solubles dans l'eau (l'eau constitue 90 % du volume total du milieu réactionnel). Cette caractéristique est responsable de la modification de certaines vitesses de la réaction, en particulier la vitesse de terminaison suite à une augmentation de la viscosité du milieu.

La stabilité du rendement de greffage à partir d'une durée de 3 heures est attribuée soit à une conversion totale de l'acrylamide suite à l'effet d'auto-accélération observée dans le milieu, soit à une augmentation de la vitesse de terminaison entre chaînes de polyacrylamide greffées vicinaux. Ce deuxième argument peu être expliqué par la proximité de ces chaînes, qui à une concentration critique au niveau de la fibre, favorise les réactions de terminaisons. Par ailleurs, les vitesses de recombinaison entre une chaîne active de polyacrylamide et une chaîne de même nature greffée, se trouve fortement atteinte par la viscosité (la diffusion par translation est affaiblie).

### IV.2.3.2 Variation de la température

La réaction de greffage de l'acrylamide sur les fibres de polyamide 66, a été étudiée dans une marge de température comprise entre 70 et 95°C. La figure IV.16 illustre la variation de TCG % en fonction de la température.

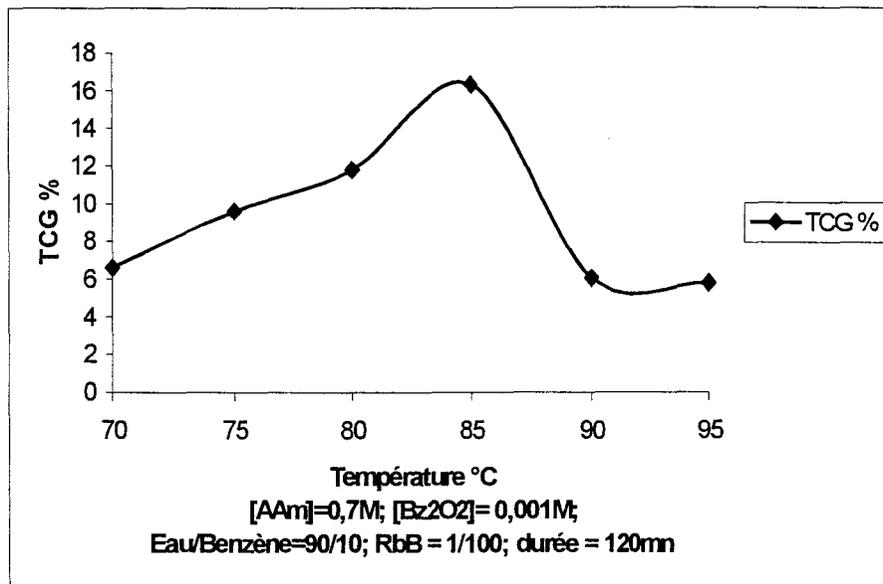


Figure IV.16 Variation de TCG % en fonction de la température

Cette courbe nous permet de constater une amélioration de TCG %, en passant de 70 à 85°C. Nous obtenons un maximum à la température de 85°C suivie d'une décroissance du rendement de greffage pour des températures plus élevées.

L'effet favorable de la température sur le greffage peut être attribué aux causes suivantes :

- une amélioration de la vitesse de décomposition du peroxyde de benzoyle donnant ainsi plus de radicaux libres
- une amélioration du gonflement de la fibre permettant ainsi un meilleur amorçage de la fibre.
- une amélioration de la mobilité des molécules d'acrylamide
- une grande vitesse de diffusion de l'acrylamide du milieu réactionnel vers la fibre.
- une grande probabilité de réaction entre les chaînes d'homopolymère en croissance avec la chaîne de greffon en croissance et/ou un site actif sur le polyamide 66 (si la surface de la fibre n'est pas encore saturée).

- une grande vitesse d'amorçage et de propagation

La diminution du rendement de greffage au-delà de 85°C est attribuée aux raisons suivantes :

- vitesse élevée de terminaison entre les chaînes de greffons en croissance et l'amorceur, vu la grande mobilité de ce dernier à haute température.

- difficultés de réactions de recombinaison entre les chaînes d'homopolymère en croissance et les chaînes de greffon en croissance, conséquence de la viscosité élevée du milieu

- augmentation de la vitesse de terminaison entre les chaînes de greffon en croissance vue leurs proximité (diffusion des segments). Ce type de terminaison produit une structure réticulée du polymère greffé à la surface.

Par ailleurs, la diminution du TCG % au-delà de 85°C, ne peut pas être attribuée à la couche d'homopolymère adsorbée à la surface de la fibre comme c'était le cas dans le greffage de l'acide méthacrylique. En effet, et comme nous l'avons signalé, le polyacrylamide est toujours soluble dans l'eau contrairement au poly(acide méthacrylique) qui lui n'était que partiellement soluble.

#### IV.2.3.3 Variation de la concentration du peroxyde de benzoyle

L'effet de la concentration du peroxyde de benzoyle sur le rendement du greffage est illustré dans la figure IV.17.

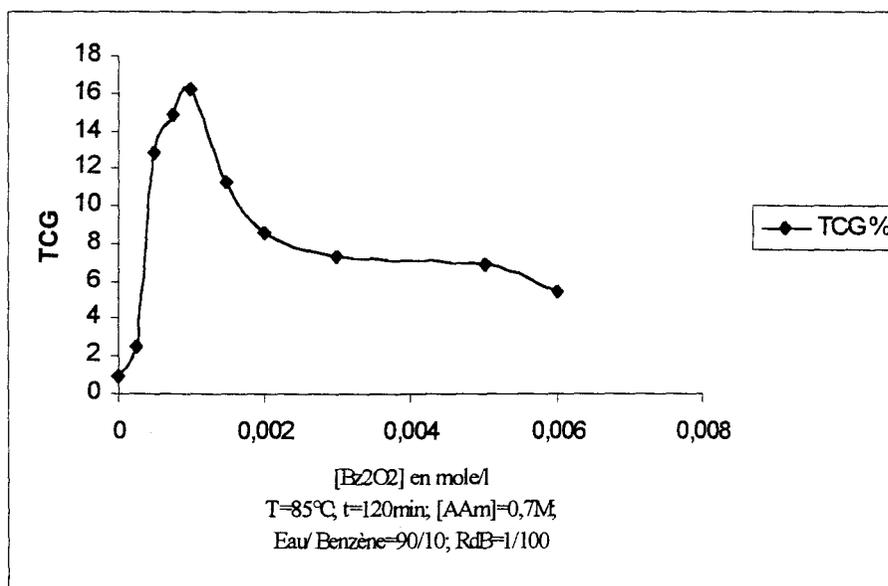


Figure IV.17 Variation de TCG % en fonction de la concentration de l'amorceur

Nous remarquons l'obtention d'un faible taux de greffage en l'absence du peroxyde de benzoyle, ce qui prouve qu'il y a eu formation de macroradicaux de polyamide 6 6 capables d'amorcer le greffage. Loshin et ses collaborateurs [340] ont montré que les macroradicaux de polyamide 6 6 sont générés par une oxydation thermique.

Une augmentation significative du greffage est observée dès que le peroxyde de benzoyle est inclus dans le système. Le rendement du greffage augmente en fonction de la concentration en  $Bz_2O_2$ , jusqu'à une concentration de 0,001 M ensuite il décroît.

L'augmentation du rendement de greffage entre 0 et 0,001 M est attribuée aux raisons suivantes :

- le nombre de radicaux libres croît lorsque la concentration de l'amorceur augmente, ce qui augmente la probabilité d'amorçage de la fibre

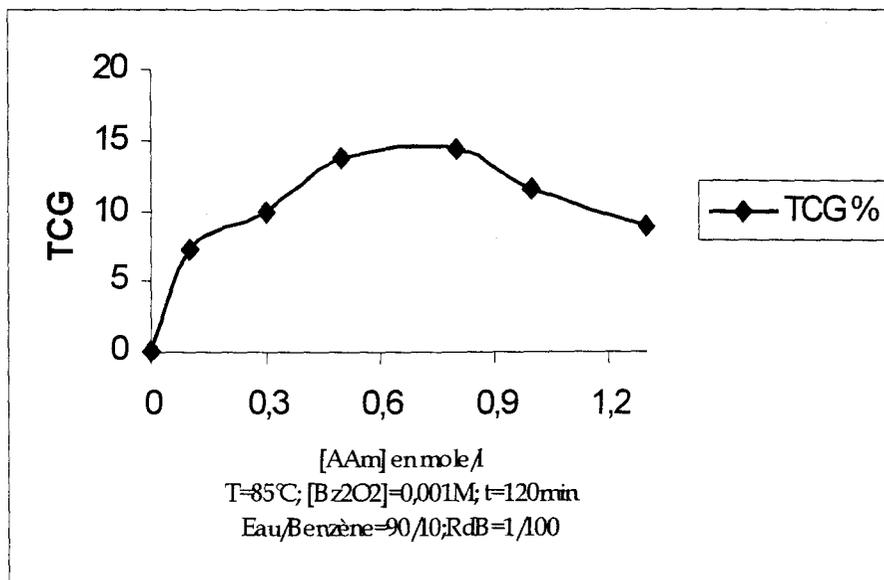
- l'augmentation de la concentration en radicaux libres, produits une grande concentration des macroradicaux de polyacrylamide (de tailles plus petites ) favorisant ainsi les réactions de transfert de chaînes au polyamide ou aux chaînes de greffon non actives.

La décroissance de TCG % au-delà d'une concentration de 0,006 M, est surtout attribuée aux réactions de terminaisons qui deviennent très importantes lorsque la concentration des macroradicaux de greffon devient élevée.

#### ***IV.2.3.4 Variation de la concentration de l'acrylamide***

L'effet de la concentration de l'acrylamide a été examiné entre 0,1 et 1,2 M. La figure IV.18 nous montre que le rendement en greffage croît en fonction de la concentration en monomère, passe par un maximum, ensuite il décroît.

En effet, l'augmentation de la concentration en monomère augmente le nombre de molécules d'acrylamide dans le milieu, ce qui augmente la probabilité de diffusion vers les chaînes de greffon en croissance ou vers les macroradicaux de polyamide 6 6 améliorant ainsi le rendement du greffage.



**Figure IV.18** Variation de TCG % en fonction de la concentration en monomère

La décroissance de TCG %, au-delà de 0,7 M correspond en réalité à un taux de greffage constant. Ceci veut dire que pour une concentration supérieure à 0,7 M en acrylamide, le greffage ne se produit plus.

## **IV.3 GREFFAGE DU MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE**

### **IV.3.1 ETUDE PRÉLIMINAIRE**

A partir de l'étude préliminaire du greffage du méthacrylate de méthyle, nous avons dégagé l'ensemble des résultats suivant, qui dans la plupart des cas correspondent à un maximum de TCG % :

- Le meilleur TCG % est obtenu dans un bain constitué de 60/40 méthanol/eau.
- La température optimale est de 70°C.
- L'optimum de TCG% est obtenu pour une concentration de 0,006 M en amorceur.
- Il n'est pas nécessaire de conduire la réaction à des durées supérieures à 120 minutes puisque le TCG % reste constant pour des durées supérieures.
- Il ne faut pas dépasser une concentration de 0,6 M en monomère. Une concentration supérieure en méthacrylate de méthyle provoque une chute de TCG %.

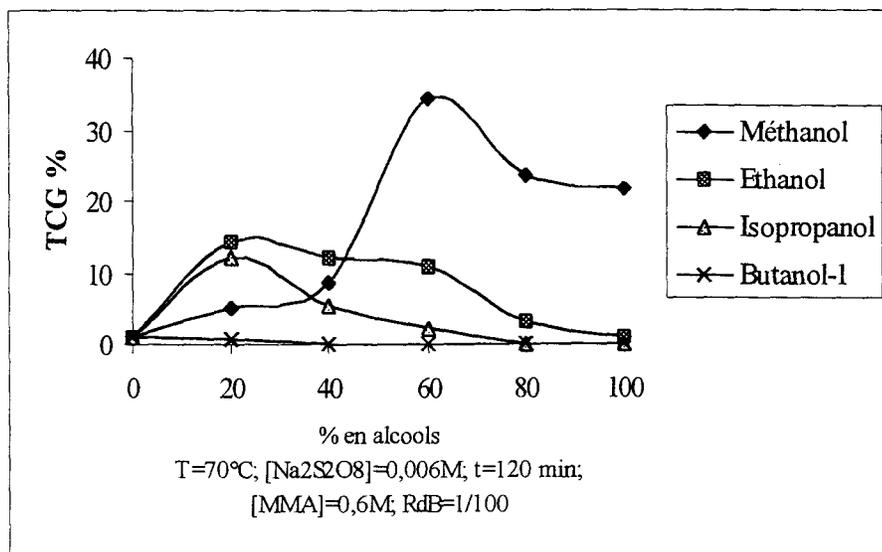
### **IV.3.2 CHOIX DU MILIEU RÉACTIONNEL**

La présente étude tiendra compte des résultats de l'étude précédente dans la mesure où l'on fait varier un seul paramètre à la fois, en gardant constant les autres paramètres obtenus à partir de l'étude préliminaire.

#### ***IV.3.2.1 Choix du solvant***

On se propose dans cette partie d'étudier l'efficacité du persulfate de sodium en présence de quatre types d'alcools, à savoir le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, et le butanol-1. Les autres conditions opératoires seront fixées d'après les résultats obtenus de l'étude préliminaire.

Nous avons dans cette étude non seulement étudié l'effet de ces alcools, mais aussi l'influence de leurs proportions avec l'eau en mesurant seulement le rendement du greffage TCG %. Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure IV.19:



**Figure IV.19** Influence de la nature du solvant et sa proportion par rapport à l'eau

Nous constatons à partir de cette courbe, que le méthanol donne le meilleur rendement en greffage lorsqu'il est utilisé en mélange avec l'eau à une proportion 60 / 40 (alcool/ eau). Nous pouvons aussi remarquer que le greffage est réduit dans l'eau pure. Un rendement important a été obtenu lorsque le méthanol est utilisé seul, mais reste toujours inférieurs au rendement obtenu lorsqu'il est mélangé avec l'eau à une proportion de 60/ 40.

### IV.3.3 ETUDE DE LA COMPÉTITION ENTRE LE GREFFAGE ET L'HOMOPOLYMÉRISATION.

Dans cette partie nous étudierons la compétition entre la réaction de greffage et de l'homopolymérisation. Pour cela nous ferons varier les différents paramètres de la réaction, et nous calculerons deux grandeurs à savoir, le taux de conversion en greffon TCG % et le taux d'homopolymère TH %.

#### IV.3.3.1 Variation de la durée de la réaction

Contrairement au cas de l'acide méthacrylique, la figure IV.20, nous montre que la réaction de greffage est très compétitive avec la réaction d'homopolymérisation.

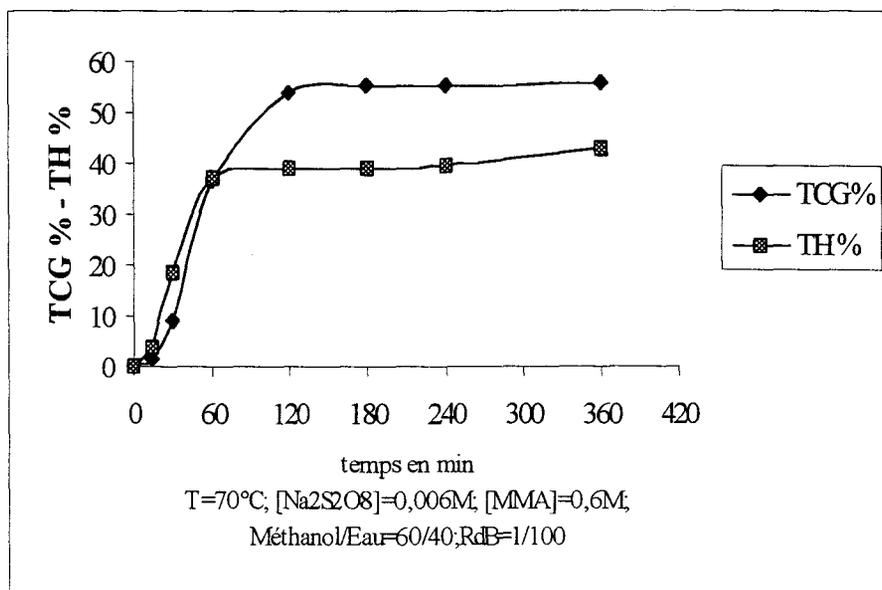


Figure IV.20 Variation de TCG % et TH % en fonction de la durée de la réaction

La vitesse initiale de la réaction d'homopolymérisation est plus élevée que celle de la réaction de greffage jusqu'à une durée de 60 minutes où les deux vitesses deviennent égales. A partir d'une heure, la vitesse de l'homopolymérisation se stabilise alors que la vitesse de greffage continue à augmenter jusqu'à une durée de 120 minutes, car la réaction est arrêtée vu qu'il n'y a plus de monomère dans le milieu et le taux de conversion (figure IV.21) atteint son maximum.

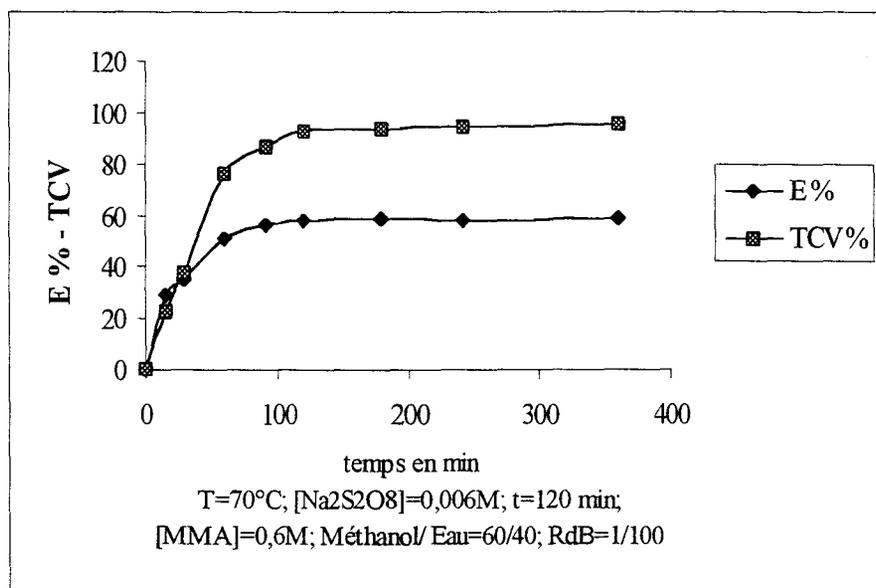


Figure IV.21 Variation de TCV % et E % en fonction de la durée de la réaction

La vitesse de la réaction de greffage du méthacrylate de méthyle sur le polyamide 6 6 est une réaction rapide vu qu'on atteint un taux de greffage de 39 % après seulement 15 minutes. Comme pour les autres monomères déjà étudiés, la surface de la fibre est rapidement recouverte de greffon dès le début, par contre, dans ce cas la réaction est tellement rapide que la phase de greffage sur polyamide se passe en quelques minutes pour basculer dans la deuxième phase où le greffage se fait sur le PMMA déjà greffé.

En effet, la saturation de la fibre par les greffons est rapidement atteinte ce qui représente en fait une concentration très élevée en greffon à la surface de la fibre. Pour des rendements identiques en greffage et en homopolymérisation, nous avons un rapport de concentration de 100 (rapport de bain = 1/ 100). Cette concentration élevée en greffon va favoriser fortement les réactions de transfert au polymère au niveau de la fibre, alors que dans le bain et pour des rendements égaux, cette concentration reste relativement faible et les réactions de transfert au polymère restent négligeables. Les réactions de transfert au polymère entraînent la formation de branchements ce qui nous donne une structure ramifiée.

L'insolubilité du poly(méthacrylate de méthyle) dans le milieu réactionnel fait que la viscosité du bain n'augmente pas et par conséquent nous n'avons pas un phénomène d'auto-accélération. L'effet de gel observé dans le cas du greffage de l'acide méthacrylique et de l'acrylamide favorise largement la réaction de propagation ce qui se traduit par une consommation excessive des molécules de monomères au fur et à mesure que la viscosité du milieu augmente. Le poly (méthacrylate de méthyle ) formé lors de la réaction précipite sous forme de particules blanches, ce qui à notre avis n'influe que très peu sur la viscosité.

#### IV.3.3.2 Variation de la température

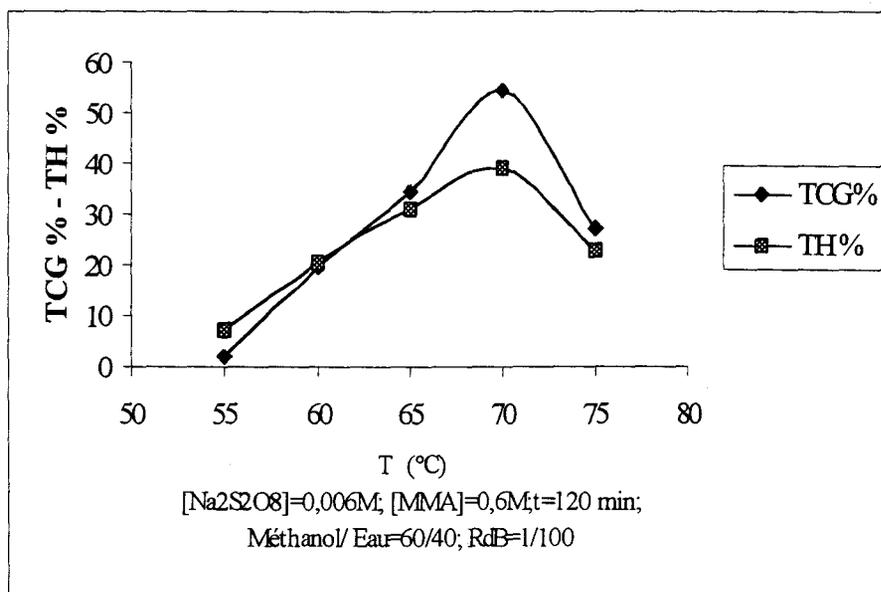


Figure IV.22 Variation de TCG % et TH % en fonction de la température

La variation de la température entre 55 et 75°C nous donne des allures identiques de l'évolution de TCG % et de TH %. Le maximum des deux rendements est obtenu à une température de 70 °C, ensuite nous assistons à une décroissance de ces deux grandeurs pour des températures supérieures.

Alors que nous avons remarqué pour le cas de du greffage de l'acide méthacrylique un effet d'auto-accelération dû à l'effet de gel, le greffage du méthacrylate de méthyle ne montre pas le même phénomène et nous n'avons pas pu atteindre des rendements en homopolymère supérieur à 50 %. La réaction de greffage est plutôt favorisée dans ce cas.

Entre 55 et 70°C, les rendements des deux réactions augmentent en fonction de la température. En effet, cette variation dans cette marge de température est attribuée aux facteurs suivants :

- une vitesse de décomposition de l'amorceur plus élevée.
- amélioration du gonflement de la fibre
- croissance de la diffusion et la mobilité des molécules monomères vers les centres actifs.
- croissance de la vitesse de propagation.

A partir de 70°C, les vitesses des réactions de terminaisons devient très importante, ce qui diminue sensiblement le TCG % et TH %

Nous pouvons remarquer que le taux de conversion maximum est atteint à la température de 70°C, et que l'efficacité du greffage se trouve aussi favorisée à cette même température (figure IV.23).

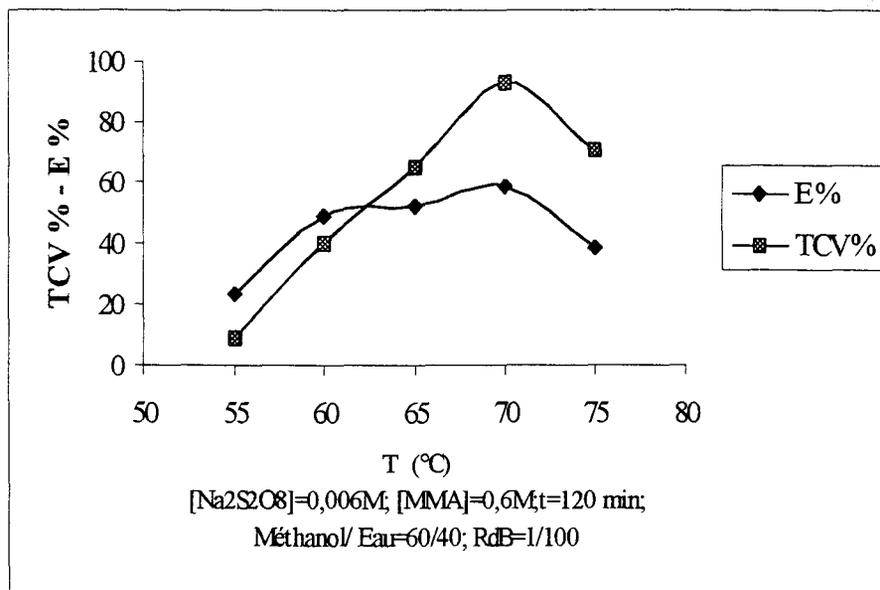


Figure IV.23 Variation de TCV % et E % en fonction de la température

### IV.3.3.3 Variation de la concentration de l'amorceur ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) :

Afin d'étudier l'influence de la concentration de l'amorceur sur la compétition entre la réaction de greffage et de formation du PMMA, nous avons fait varier la concentration du persulfate de sodium entre 0,001 M et 0,009 M.

La figure IV.24 illustre la variation de TCG % et TH % dans la marge de concentration étudiée.

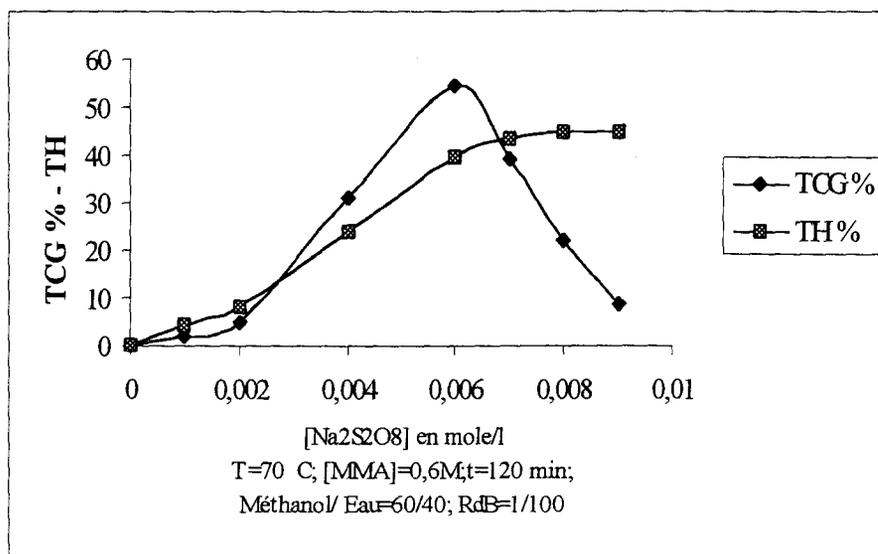


Figure IV.24 Variation de TCG % et TH % en fonction de la concentration de l'amorceur

Il est à noter que le greffage et l'homopolymérisation voient leurs rendements augmenter jusqu'à une concentration de 0,006 M suite à laquelle le TCG % subit une baisse sensible alors que le TH % continue à croître progressivement. A des concentrations inférieures à 0,006 M, cette croissance est expliquée par les raisons suivantes :

- le nombre de radicaux libres croît lorsque la concentration de l'amorceur augmente, ce qui augmente la probabilité d'amorçage de la fibre

L'augmentation de la concentration des radicaux libres produit une grande concentration des macroradicaux de PMMA (de taille plus petite) favorisant ainsi les réactions de transfert de chaînes au polyamide et / ou aux chaînes de greffon non actives.

La décroissance de TCG % au-delà d'une concentration de 0,006 M, est surtout attribuée aux réactions de terminaisons qui deviennent très importantes lorsque la concentration des macroradicaux de greffon devient élevée. La concentration des chaînes en croissance devient excessive au niveau de la fibre ce qui engendre une forte augmentation des réactions de terminaison et par conséquent une diminution du taux de conversion en greffon TCG %.

Le rendement de l'homopolymérisation est lui aussi affecté par la concentration en persulfate de sodium dans la mesure où le TH % n'augmente que faiblement malgré la chute sensible du TCV % au-delà d'une concentration de 0,006 M.

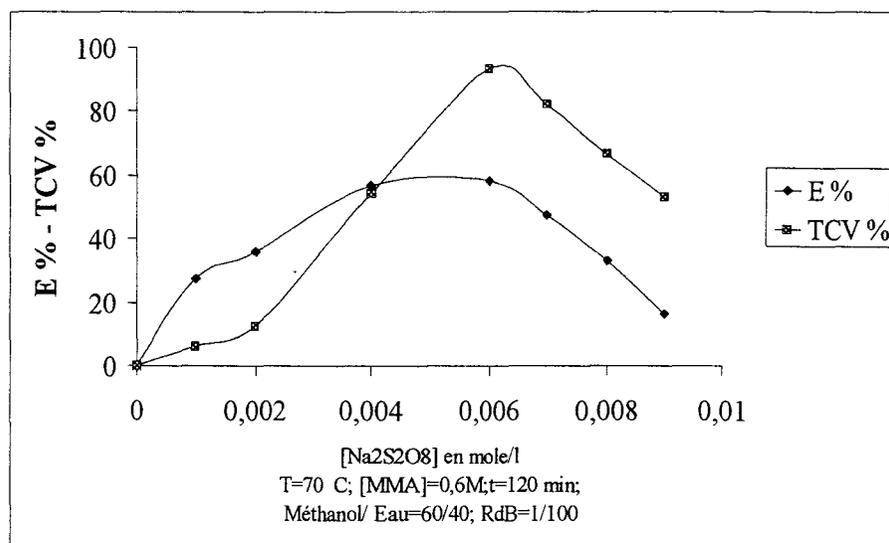


Figure IV.25 Variation de TCV % et E % en fonction de la concentration de l'amorceur

Il est clair que la concentration optimale de l'amorceur qui favorise le greffage est de 0,006M et qui correspond également à un maximum de conversion du monomère.

### IV.3.3.4 Variation de la concentration en monomère

La variation de la concentration de méthacrylate de méthyle entre 0,2 et 1,1 M, nous a permis d'obtenir les évolutions suivantes :

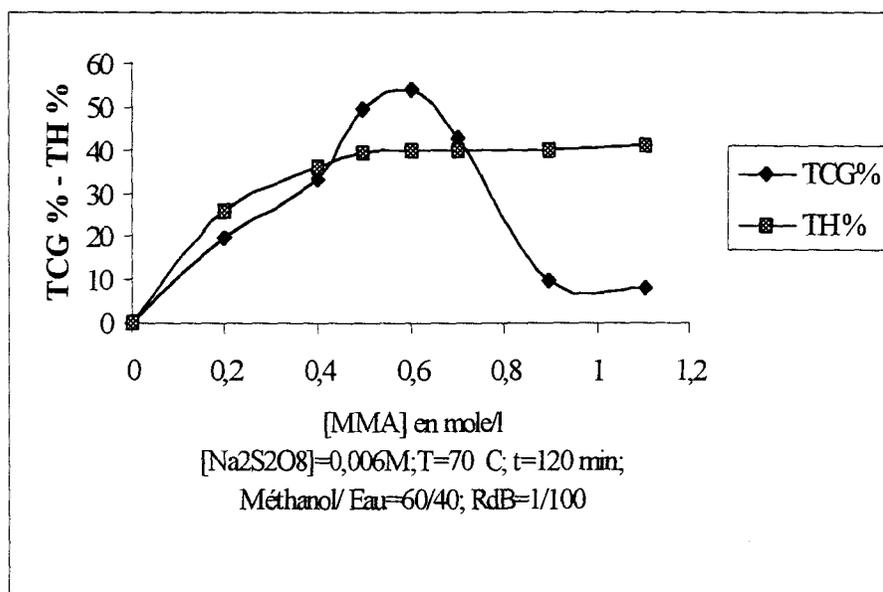
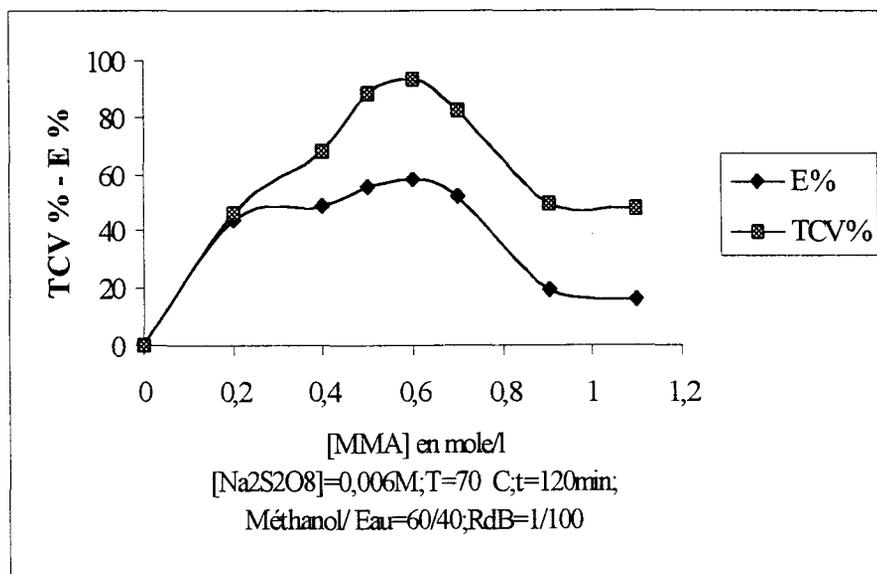


Figure IV.26 Variation de TCG % et TH % en fonction de la concentration du monomère

Le TCG % et TH % augmentent jusqu'à une concentration de 0,6 M, à partir de laquelle le TH % continue à croître progressivement alors le TCG % diminue sensiblement.

L'augmentation de la concentration du monomère favorise la formation de l'homopolymère ainsi que la croissance des chaînes de greffons ce qui se traduit par la croissance de TCG % et TH %. Au-delà d'une concentration de 0,6 M, la couche d'homopolymère adsorbée devient rapidement importante empêchant ainsi les molécules de monomère de diffuser vers la fibre diminuant par conséquent le rendement du greffage.



**Figure IV.27** Variation de TCV % et E % en fonction de la concentration du monomère

La figure IV.27 nous permet de conclure que l'efficacité du greffage est optimale à 0,6 M, qui correspond également à un maximum de conversion.

## IV.4 CONCLUSION

L'étude de la réaction de greffage sur des fibres de polyamide 6 6 a été réalisée pour trois types de monomères acryliques. Ces réactions se différencient, par la nature de l'amorceur, du monomère et la composition du milieu réactionnel. Nous avons étudié essentiellement pour chaque système l'influence de la durée de la réaction, la température, la concentration de l'amorceur et la concentration du monomère. Deux cas de figures se sont présentés lors de cette étude :

➤ *Cas où la réaction d'homopolymérisation est prépondérante par rapport à la réaction de greffage :*

Cette situation a été rencontrée dans le cas du greffage de l'acide méthacrylique et de l'acrylamide en utilisant le peroxyde de benzoyle comme amorceur dans un bain constitué d'un mélange 90/10, eau/benzène. En effet, cette constatation n'est pas liée à la nature de l'amorceur, mais elle est plutôt fonction du couple homopolymère formé – milieu réactionnel.

Cependant, nous avons pu noter dans le cas où l'homopolymère formé au cours des réactions de greffage serait soluble ou partiellement soluble dans le milieu utilisé, une variation appréciable de la viscosité. Cette augmentation de la viscosité diminue les vitesses des réactions de terminaison par recombinaison et/ou les réactions de transfert de chaîne, alors que la propagation n'est pas affectée. Ces variations induisent un phénomène d'auto-accélération qui en consommant excessivement le monomère, donne des rendements élevés en homopolymère.

Au niveau de la fibre, l'auto-accélération n'apparaît pas, et des rendements relativement faibles (TCG %) ont été obtenus. Ceci a été attribué à deux types de phénomènes :

- si le polymère est partiellement insoluble, et c'est le cas de l'acide méthacrylique, il y a adsorption d'une couche d'homopolymère qui empêche la diffusion du monomère vers la fibre réduisant ainsi le taux de conversion en greffon.

- vu la proximité des chaînes de greffon en croissance, les vitesses de terminaison au niveau de la fibre ne sont pas affectées (la diffusion par translation n'est pas indispensable vu la proximité et la forte concentration des greffons).

➤ *Cas où la réaction de greffage est prépondérante par rapport à la réaction d'homopolymérisation :*

Cette situation a été rencontrée dans le cas du greffage du méthacrylate de méthyle en utilisant le persulfate de sodium comme amorceur radicalaire dans un bain constitué d'un mélange 60 / 40, méthanol / eau.

Contrairement au cas précédent, le poly(méthacrylate de méthyle) est insoluble dans le milieu réactionnel. La viscosité n'est pas affectée, l'effet de gel n'apparaît pas, d'où l'obtention des rendements réduits en homopolymère.

Cette étude nous montre, que si l'on veut obtenir des taux de conversions en greffon importants il nous faut choisir un milieu réactionnel où l'homopolymère y est insoluble.

## **CHAPITRE V**

# **PROPRIETES TINCTORIALES**

## Introduction

Alors que dans le troisième chapitre nous avons étudié les propriétés surfaciques du polyamide greffé, nous nous sommes intéressés plus particulièrement dans ce cinquième chapitre, à l'étude de l'évolution des propriétés massiques du polyamide greffé en fonction de la nature du greffon et le taux de greffage.

Nous avons pour cela réalisé la teinture des échantillons greffés en utilisant quatre colorants appartenant à des classes différentes. Il s'agit du colorant dispersé, réactif, métallifère 1 /2 et basique. Afin de pouvoir apprécier le rendement tinctorial en fonction du taux de greffage, nous avons utilisé un spectrocolorimètre. Puis nous avons porté notre attention sur l'impact du greffage sur les solidités de ces teintures. Pour cela, nous avons effectué des essais de solidités au lavage à 60°C ainsi qu'un test de vieillissement à la lumière artificielle.

A partir des essais de solidités au lavage, nous avons effectué une cotation de la dégradation ainsi qu'une cotation du dégorgement sur témoins (coton et polyamide)

## V.1 PROPRIÉTÉS TINCTORIALES

### V.1.1 TEINTURE PAR UN COLORANT DISPERSÉ

#### V.1.1.1 Etude colorimétrique :

##### ► PMAA

La courbe de la figure V.1, évalue la variation du R.C en fonction du taux de greffage par le PMAA.

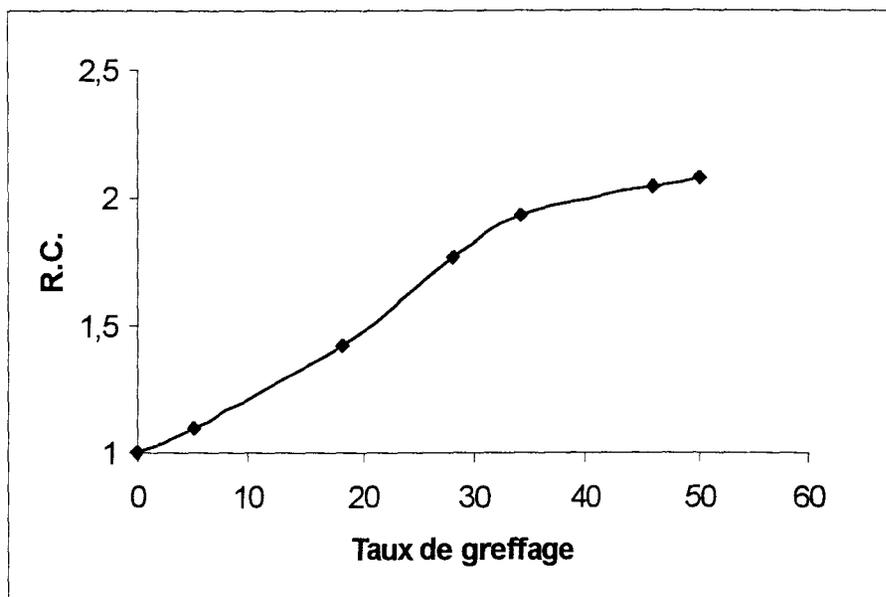


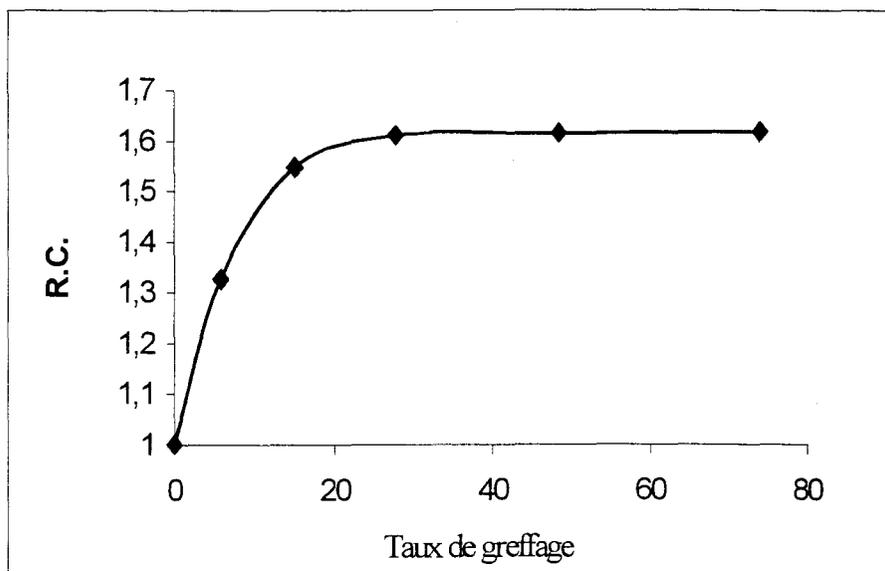
Figure V.1 Variation du rapport coloristique en fonction du taux de greffage (greffon : PMAA, colorant : dispersé)

Nous constatons une amélioration du rendement tinctorial en fonction du taux de greffage. Cette amélioration qui est pratiquement proportionnelle au taux de greffage, est essentiellement due à l'augmentation des zones amorphes autour de la fibre. En effet, le colorant dispersé est piégé par rétention mécanique et ne forme pas de liaisons chimiques avec la fibre.

Au niveau solidités (tableau V.1), nous n'avons pas observé une amélioration de la solidité au lavage, par contre la solidité à la lumière artificielle a augmenté.

##### ► PAAm

Sur la figure V.2, nous avons illustré la variation du rapport coloristique en fonction du taux de greffage du polyacrylamide.

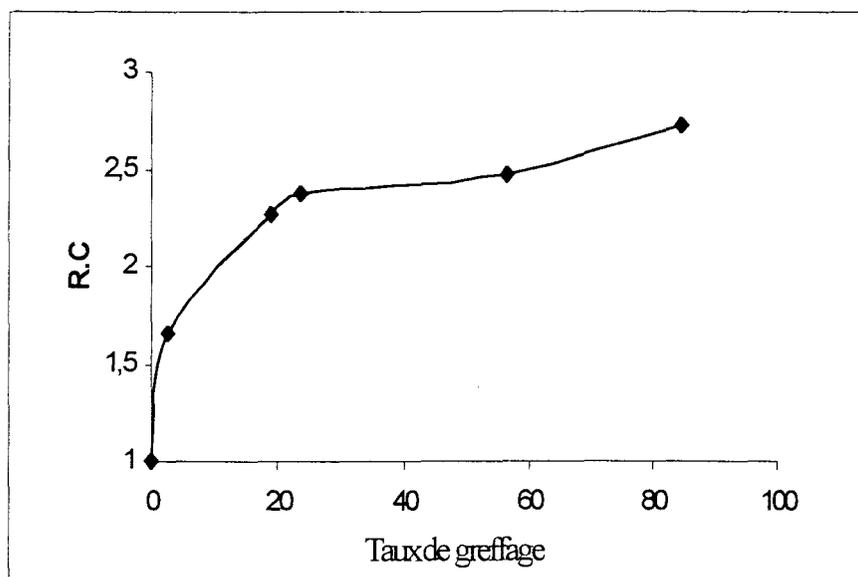


**Figure V.2** Variation du rapport coloristique en fonction du taux de greffage (greffon : PAAm, colorant dispersé)

Nous pouvons constater dans ce cas, le même phénomène que celui observé dans le cas du greffage par l'acide méthacrylique. Il s'agit en effet, d'une variation linéaire de RC en fonction du taux de greffage jusqu'à un taux de 25 %. Le palier atteint au-delà de cette valeur est attribué à l'épuisement du colorant contenu dans le bain.

De point de vue solidité lavage, on a préservé les mêmes performances que le polyamide 6 6, par contre, pour les solidités lumière on passe d'une cotation 1-2 à 5 sur une échelle variant de 1 à 8 (tableau V.1).

► **PMMA**



**Figure V.3** Variation du rapport de coloristique en fonction du taux de greffage (greffon : PMMA, colorant : dispersé)

On observe lors de la teinture du polyamide greffé par le poly (méthacrylate de méthyle) par le colorant dispersé, que R.C augmente progressivement avec le taux de greffage, et qu'à partir d'un certain taux (20 %) il y a stabilité.

En élevant le taux de greffage, on augmente les zones amorphes sur la fibre, d'où on favorise la diffusion des molécules du colorant, ce qui explique l'élévation de la concentration du colorant sur la fibre. A partir d'un certain taux de greffage on observe un épuisement total du bain, toute la quantité de colorant est diffusé dans les zones amorphes apportées par le poly (méthacrylate de méthyle), ce qui explique la stabilité illustrée.

Cette amélioration du rendement tinctorial est accompagnée par une amélioration des solidités au lavage à 60°C et solidité à la lumière (tableau V.1).

**V.1.1.2 solidité**

Greffon	Taux de greffage	Solidité lumière	Dégradation	Dégorgement	
				PA 6 - 6	Coton
PMMA	0%	1 - 2	4 - 5	4	4 - 5
	2,6%	3	5	4	4 - 5
	23,4%	3 - 4	5	4	4 - 5
	28,9%	3 - 4	5	4	4 - 5
	84%	3 - 4	5	4	4 - 5
PMAA	0%	1 - 2	4 - 5	4	4 - 5
	5,6%	2	4 - 5	4	4 - 5
	18,12%	2	4 - 5	4	4 - 5
	46,5%	2	4 - 5	4	4 - 5
PAAm	0%	1 - 2	4 - 5	4	4 - 5
	5,9%	1 - 2	4 - 5	4	4 - 5
	15,21%	2	4 - 5	4	4 - 5
	27,8%	3	4 - 5	4	4 - 5
	74%	5	4 - 5	4	4 - 5

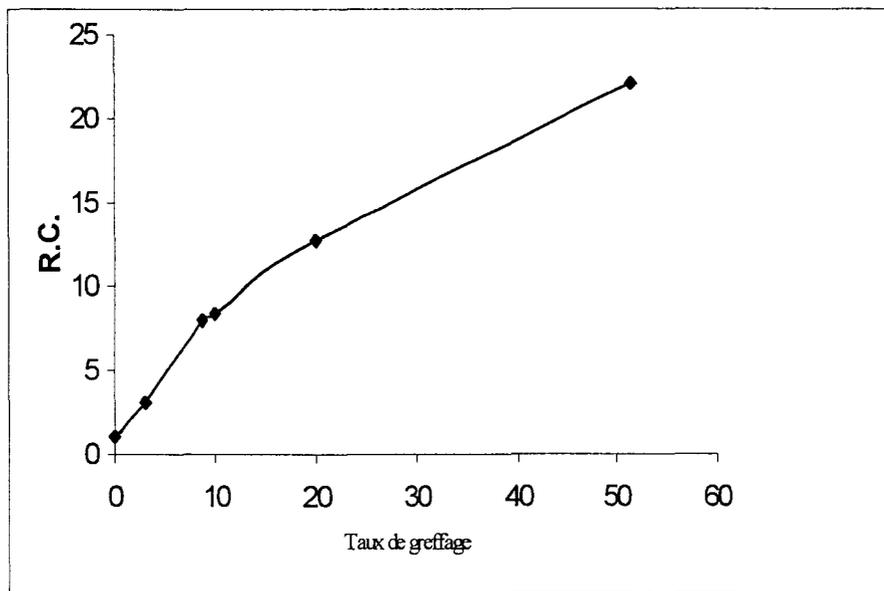
**Tableau V.1** Solidités au lavage et à la lumière artificielle des teintures avec le colorant dispersé

## V.1.2 TEINTURE PAR UN COLORANT RÉACTIF À FROID :

### V.1.2.1 Etude colorimétrique

#### ► PMAA

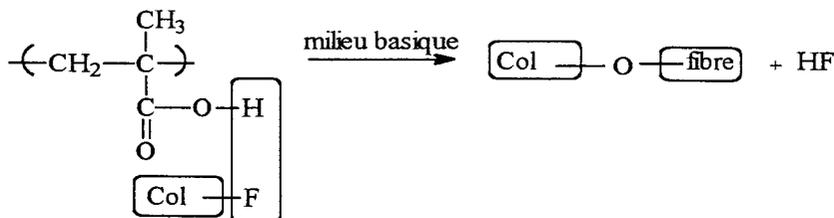
La figure V.4, présente la variation de R.C en fonction du taux de greffage du poly (acide méthacrylique).



**Figure V.4** Variation du rapport de coloristique en fonction du taux de greffage (greffon : PMAA, colorant : réactif)

Contrairement au colorant dispersé, nous observons ici une élévation considérable de R.C, donc une forte concentration du colorant sur la fibre.

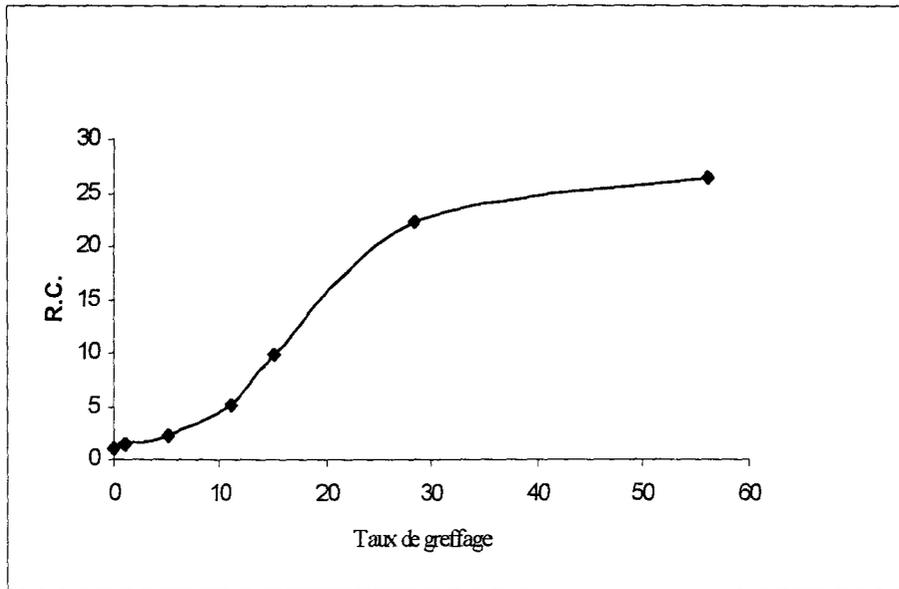
Nous assistons ici, à un autre type de comportement. Il s'agit, d'une véritable fixation du colorant sur la fibre localisée en particulier sur le greffon. Les fonctions portées par le greffon sont responsables de cette affinité accrue vers le colorant réactif. Vu que le poly (acide méthacrylique) comporte des fonctions  $-COOH$ , nous pouvons assimiler la réaction (PMAA/ colorant réactif), à celle qui s'établit entre le coton (avec ses fonctions alcools) et ce même colorant. En plus des liaisons électrostatiques, hydrogènes et de Van der Waals, nous pouvons supposer aussi qu'il se produit également des liaisons de covalence.



La présence de liaisons covalentes, donc fortes, entre la fibre greffée et le colorant permet d'améliorer les performances aux épreuves de solidités qui commencent à se sentir dès les faibles taux (tableau V.2).

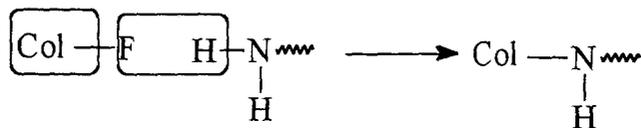
➤ PAAm

La figure V.5, présente la variation de R.C en fonction du taux de greffage du polyacrylamide.



**Figure V.5** Variation du rapport de coloristique en fonction du taux de greffage (greffon : PAAm, colorant : réactif)

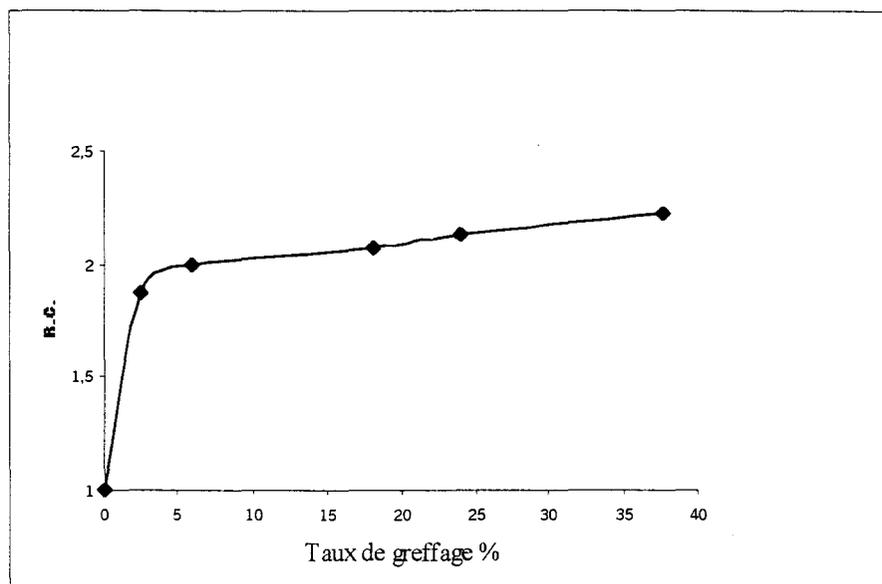
La concentration du colorant sur la fibre est proportionnelle au taux de greffage. Le rendement coloristique est multiplié par un facteur 20, pour un taux de greffage de 30%. Nous observons en effet, le même phénomène que celui observé dans le cas du poly (acide méthacrylique). La fixation du colorant sur la fibre est une hypothèse très probable. Par analogie avec la laine, cette fixation peut avoir lieu que entre le groupement réactif du colorant et le groupement  $-NH_2$  du greffon polyacrylamide.



On remarque que la solidité au lavage est restée presque constante en la comparant avec celle du polyamide 6 6, alors que la solidité lumière est nettement améliorée.

**► PMMA**

La figure V.6, présente la variation de R.C en fonction du taux de greffage du poly (méthacrylate de méthyle).



**Figure V.6** Variation du rapport de coloristique en fonction du taux de greffage (greffon : PMMA, colorant : réactif)

Nous assistons dans ce cas, à une allure semblable à celle observée dans le cas du colorant dispersé. Le RC a été multiplié par un facteur 2 seulement même pour des taux de greffage élevés. La figure V.6 montre une faible variation de RC en fonction du taux de greffage (par le PMMA) avec le colorant réactif. Cette variation est probablement due au phénomène de piégeage : les molécules de colorant sont essentiellement piégées dans les zones amorphes du PMMA.

Nous avons toutefois observé une amélioration (tableau V.2) surtout pour la solidité lumière.

**V.1.2.2 Solidité**

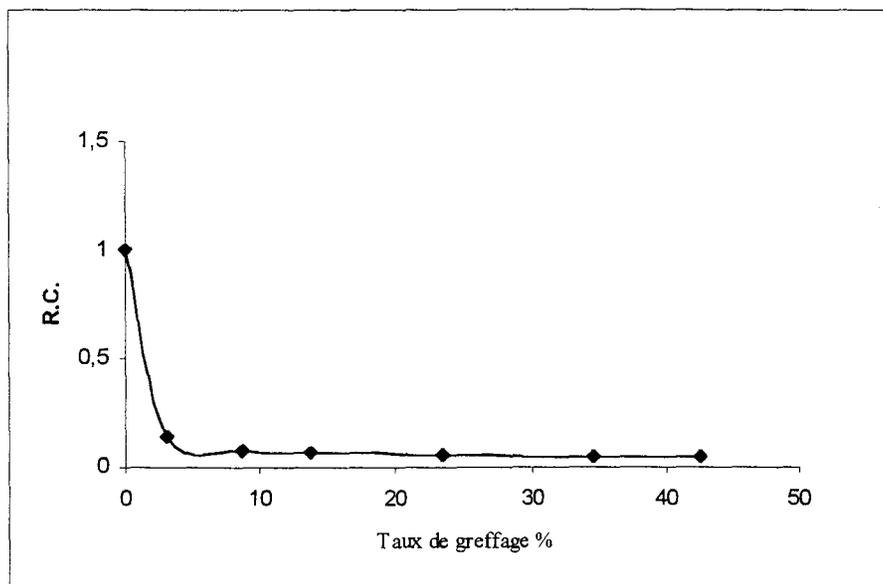
Le tableau V.2, résume les résultats des solidités au lavage et à la lumière artificielle de la teinture du colorant réactif sur les différents supports greffés à différents taux de greffage :

Greffon	Taux de greffage	Solidité lumière	Dégradation	dégorgement	
				PA6-6	Coton
PMAA	0%	2 - 3	4	5	4 - 5
	3%	3 - 4	4 - 5	5	4 - 5
	10,05%	3 - 4	4 - 5	5	4 - 5
	26%	4	4 - 5	5	4 - 5
	51,6%	5	4 - 5	5	4
PAAm	0%	2 - 3	4	5	4 - 5
	1,1%	3 - 4	4	5	4 - 5
	11,08%	4 - 5	4	5	4 - 5
	28,5%	6	3 - 4	5	4
	56,18	6	3 - 4	5	3 - 4
PMMA	0%	2 - 3	4	5	4 - 5
	2,5%	3 - 4	4	5	5
	18,16%	3 - 4	4	5	5
	37%	4	4	5	5

**Tableau V.2** Solidités au lavage et à la lumière artificielle des teintures avec le colorant réactif

**V.1.3 TEINTURE PAR LE COLORANT MÉTALLIFÈRE 1 / 2 :****V.1.3.1 Etude colorimétrique****➤ PMAA**

La figure V.7, présente la variation de R.C en fonction du taux de greffage du poly (acide méthacrylique).



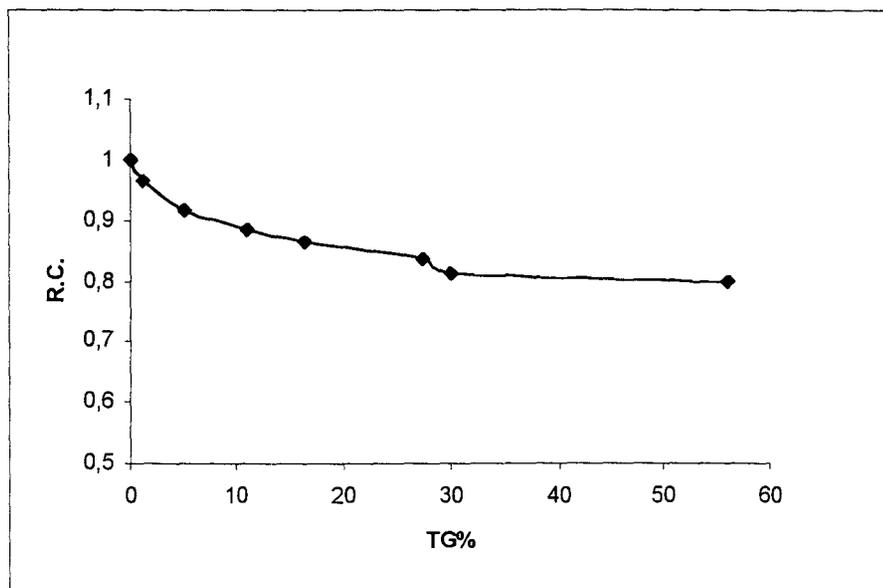
**Figure V.7** Variation du rapport coloristique en fonction du taux de greffage (greffon : PMAA, Colorant : Met1 / 2)

Le greffage par le poly (acide méthacrylique) a nettement diminué l'affinité tinctoriale de la fibre. En effet, la fibre greffée possède des fonctions acides qui sous la forme  $-\text{COO}^-$ , induisent une répulsion du colorant porteur d'une charge de même nature. Il est donc tout à fait normal que R.C s'annule dès les faibles taux de greffage.

Du moment que le rendement coloristique n'a pas été amélioré, nous ne voyons pas l'intérêt d'effectuer des tests de solidité.

**➤ PAAm**

La figure V.8, présente la variation de R.C en fonction du taux de greffage du polyacrylamide.

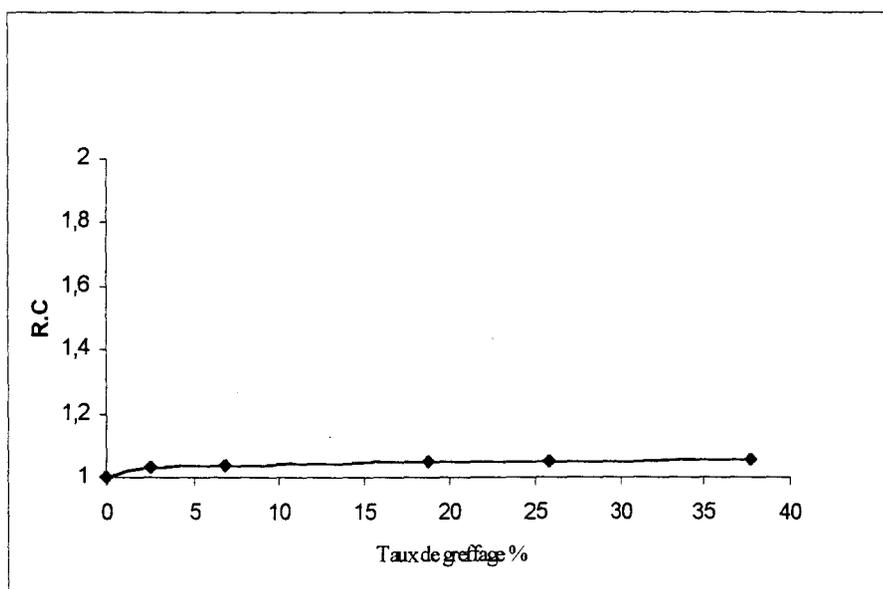


**Figure V.8** Variation du rapport coloristique en fonction du taux de greffage (greffon : PAAM, Colorant : Met 1 / 2)

Comme le montre cette courbe, le greffage du PAAM ne favorise pas la montée du colorant métallifère. Nous constatons cependant, une baisse de R.C moins intense que dans le cas des fibres greffées avec l'acide méthacrylique. Le polyacrylamide en ne manifestant aucune affinité vis-à-vis du colorant métallifère  $\frac{1}{2}$ , joue ici un rôle de barrière empêchant ainsi le colorant d'établir une liaison avec le polyamide. Les essais de solidités n'ont aucun intérêt dans ce cas, nous les avons donc pas effectués.

➤ **PMMA**

Nous avons illustré sur la figure V.8, la variation de R.C en fonction du taux de greffage du poly (méthacrylate de méthyle).



**Figure V.9** Variation du rapport coloristique en fonction du taux de greffage (greffon : PMMA, Colorant : Met1/ 2)

D'après cette figure, nous observons une très faible amélioration de R.C en fonction du taux de greffage. Cette variation peut être attribuée à la structure amorphe du PMMA cause du phénomène de piégeage du colorant. Comme la taille de la molécule du colorant métallifère 1/ 2 est importante, ceci induit une difficulté de diffusion du colorant à l'intérieur de la fibre.

#### V.1.4 TEINTURE PAR UN COLORANT BASIQUE :

##### V.1.4.1 Etude colorimétrique

###### ➤ PMAA

La figure V.10, présente la variation de R.C en fonction du taux de greffage du poly (acide méthacrylique).

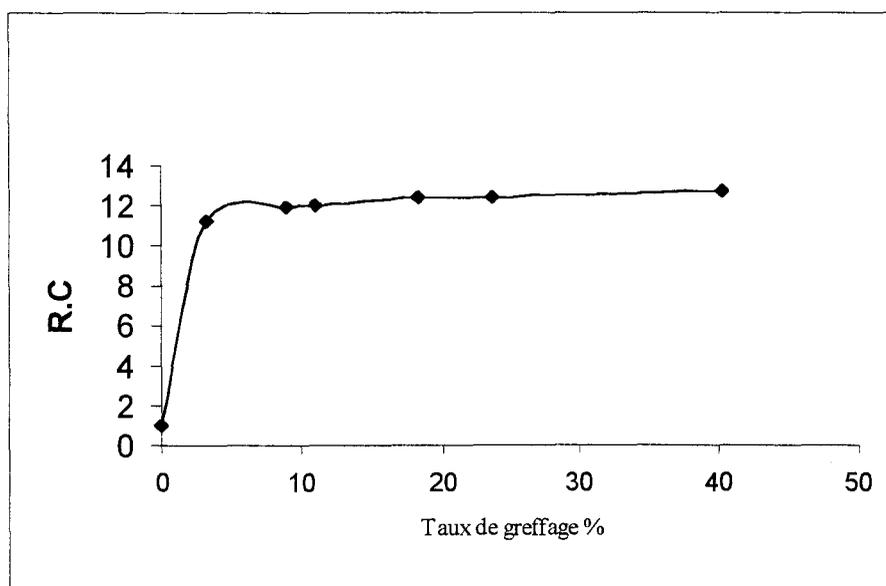


Figure V.10 Variation du rapport coloristique en fonction du taux de greffage (greffon : PMAA, Colorant : basique)

En augmentant le taux de greffage, la concentration du colorant sur la fibre devient plus importante. Ceci est tout à fait prévisible, du fait que la fibre prend de plus en plus de groupements carboxyliques capables de fixer le colorant basique.

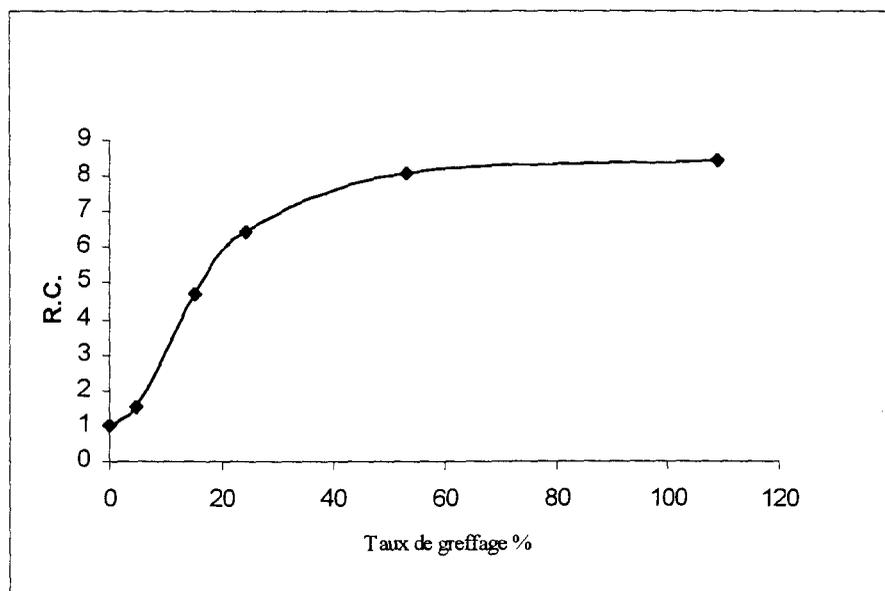
Ce type de greffon est une véritable pompe pour les colorants basiques. En effet, nous pouvons expliquer le palier à partir d'un certain taux de greffage (5 %) à un épuisement total du bain bien que nous ayons prévu une concentration très élevée en colorant (6%). Toutefois nous avons remarqué que l'affinité du colorant basique vis-à-vis des fibres greffées avec l'acide méthacrylique demeure très intense même à froid.

L'amélioration de l'affinité tinctoriale apportée par ce type de greffon n'a pas affecté les solidités au lavage pour des faibles taux de greffage. Pour des taux plus élevés, la dégradation devient plus marquée. Ceci nous a conduit à dire que le colorant n'a pas été totalement fixé sur la fibre.

Les colorants basiques sont très peu utilisés sur le polyamide du fait qu'ils possèdent de faibles solidités à la lumière. Nous pouvons cependant constater dans ce cas (tableau V.3), une remarquable amélioration de cette solidité à faibles taux de greffage. En effet, nous passons d'une cotation 2 pour le polyamide 6 6, à une cotation de 5 pour seulement 5 % de taux de greffage.

#### ► PAAm

La figure V.11, présente la variation de R.C en fonction du taux de greffage du polyacrylamide.

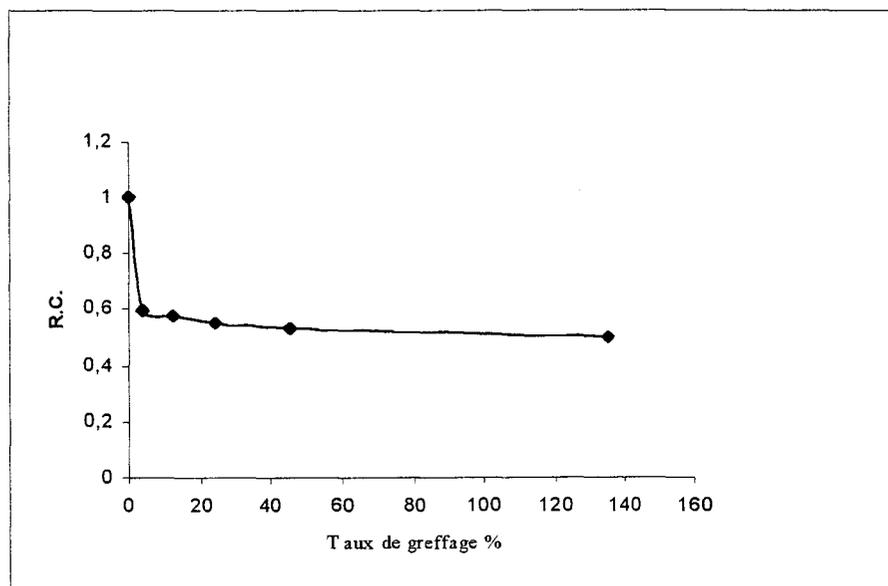


**Figure V.11** Variation du rapport coloristique en fonction du taux de greffage (greffon : PAAm; Colorant : basique)

Nous observons dans ce cas, une croissance de R.C, en fonction du taux de greffage. Cette amélioration est moins intense que dans le cas du greffage avec l'acide méthacrylique.

**►PMMA**

La figure V.12, présente la variation de R.C en fonction du taux de greffage du poly (méthacrylate de méthyle ).



**Figure V.12.** Variation du rapport coloristique en fonction du taux de greffage (greffon :PMMA, Colorant : basique )

Cette courbe nous permet de constater que le R.C diminue rapidement, ensuite il se stabilise en fonction du taux de greffage. En effet, l'affinité entre le polyamide et le colorant se trouve affaiblie dès les faibles taux de greffage. Nous pouvons supposer qu'à partir du moment où la surface du polyamide devient totalement recouverte de poly (méthacrylate de méthyle), le colorant ne peut plus accéder au polymère tronc. Le greffon lui-même, ne manifeste aucune affinité vis-à-vis du colorant basique.

**V.1.4.2 Solidité**

Greffon	Taux de greffage	Solidité lumière	dégradation	dégorgement	
				PA6-6	Coton
PMAA	0%	2	4	4	4 - 5
	4,8%	5	4	3	3 - 4
	9,7%	5	4	3	3 - 4
	18,26%	5	3 - 4	3	3 - 4
	41%	5	2	2 - 3	3 - 4
PAAm	0%	2	4 - 5	4	4 - 5
	4,8%	4	2 - 3	3 - 4	4 - 5
	24,4%	4-5	2 - 3	3	4 - 5
	53%	5	2 - 3	3	4

**Tableau V.3** Solidités des teintures avec le colorant basique

## V.2 CONCLUSION

L'étude de l'évolution des propriétés tinctoriales a été étudiée sur des fibres greffées avec trois monomères. Ces monomères se différencient par la nature de leur fonction : acide, amide et ester correspondant respectivement à l'acide méthacrylique, l'acrylamide et le méthacrylate de méthyle. Ces fonctions ont modifié l'affinité des fibres greffées vis-à-vis de quatre colorants appartenant à des classes différentes.

Avec le colorant dispersé, le greffage ne montre pas d'intérêt notable dans le sens où le rapport coloristique n'augmente que de peu (facteur 2), même à des taux de greffage élevés. Comme le mécanisme de fixation du colorant dispersé se fait par rétention mécanique dans les zones amorphes de la fibre, il est tout à fait normal que le rendement soit proportionnel à ces zones. A part une légère amélioration des solidités à la lumière artificielle nous n'avons pas observé un résultat remarquable.

Contrairement au colorant dispersé, le colorant réactif à froid a montré une affinité particulière notamment avec les greffons polyacrylamide et poly(acide méthacrylique). En effet, le rendement tinctorial a été multiplié par un facteur 25 pour un taux de greffage de l'ordre 50 %. Alors qu'avec le greffon poly(méthacrylate de méthyle) le colorant réactif s'est comporté comme un colorant dispersé, les deux autres greffons se sont manifestés par leurs fonctions chimiques vis-à-vis du colorant réactif. Le rendement tinctorial dans ce cas, est quasiment proportionnel au nombre de fonctions ajoutées. Une remarquable amélioration des solidités à la lumière artificielle a été observée avec les trois types de greffon, tandis que les solidités au lavage sont restées constantes.

A l'opposé du colorant métallifère 1/2 qui n'a montré aucun intérêt, le colorant basique a montré une grande affinité à l'égard des greffons polyacrylamide et poly(acide méthacrylique). Comme avec le colorant réactif, ces greffons agissent comme une véritable pompe à colorant même à froid. Concernant les performances de ces teintures aux épreuves de solidités, nous avons constaté une nette amélioration de la solidité à la lumière, alors que les solidités au lavage ont accusé une légère baisse.

## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude qui traite du greffage chimique des fibres de polyamide 6 6, avait pour but d'analyser en un premier temps l'influence du greffage sur les propriétés surfaciques des fibres greffés en fonction de leurs taux de greffage et de la nature du greffon.

Dans un deuxième temps, nous avons observé l'influence des conditions opératoires sur les réactions de greffage pour les différents systèmes étudiés. En fait, nous avons essayé de comprendre à partir de ces différents systèmes, pourquoi certaines conditions opératoires favorisent la réaction de greffage par rapport à la réaction d'homopolymérisation.

Enfin, nous avons regardé l'évolution des propriétés tinctoriales des fibres greffées en fonction de la nature du greffon et du taux de greffage.

Afin de suivre les modifications surfaciques des fibres greffées, nous avons étudié essentiellement la morphologie et les caractéristiques du mouillage de ces derniers. Cette étude a été réalisée sur quinze fibres : une fibre de polyamide 6 6 nue, cinq fibres greffées avec l'acide méthacrylique, quatre avec l'acrylamide et cinq autres greffées avec le méthacrylate de méthyle.

Nous avons abordé l'étude du mouillage par la technique de la goutte posé en déterminant les angles de contact au démouillage sur monofilaments.

D'après cette étude, nous pouvons dire que le greffage induit pour de faibles taux de greffage une hétérogénéité chimique au niveau de la surface du polyamide. La mesure d'angle de contact nous permet de constater que cette hétérogénéité disparaît dès que la surface devient complètement recouverte de greffon. Indépendamment de la nature du monomère greffé, nous pouvons dire que pour des taux de greffage de l'ordre de 10-15 %, la surface du polyamide n'est plus accessible, et le greffage s'effectue pour des taux de greffage supérieurs, sur le greffon ayant déjà réagit sur la fibre.

Contrairement à de nombreux travaux cités dans la littérature, nous devons considérer deux phases de greffage afin de pouvoir expliquer les taux de greffage élevées pouvant atteindre parfois 300 % :

- Une première phase où le greffage s'effectue sur le polyamide jusqu'à saturation de la fibre par le greffon.

- Une deuxième phase où le greffage ne peut s'effectuer que sur le greffon déposée au cours de la première phase.

La topographie a été étudiée par AFM où nous avons pu mettre en évidence une différence de morphologie de surface suivant le taux de greffage. Cette évolution de la morphologie a été retrouvée avec les trois types de greffon. En effet, il est à noter que pour des taux de greffage faibles, la rugosité Ra accuse une forte augmentation suivie d'une décroissance pour des taux de greffage supérieurs. Toutefois, nous pouvons distinguer deux modes de dépôts du greffon :

- Un dépôt par îlots ( de dimensions importantes) pour des taux de greffage faibles (de l'ordre de 10%) qui correspond à notre avis à la première phase (phase de greffage sur polyamide). Ce type de dépôt qui augmente considérablement la rugosité, a été expliqué par l'incompatibilité qui se manifeste entre le greffon et le polyamide 6 d'une part, et l'affinité que manifeste le greffon vis-à-vis de son homopolymère présent dans le milieu réactionnel.

- Un dépôt en "couche", où la croissance du greffon se produit indépendamment d'une affinité particulière, tend à former des couches parallèles à la surface de la fibre, plutôt que de former des îlots. Il s'agit ici d'une seconde phase de greffage, où l'on greffe sur le greffon.

Ces observations sont en effet en parfaite corrélation avec les résultats obtenus en mouillage.

Nous avons dans une autre étude mis en évidence dans le cas des fibres greffées avec l'acide méthacrylique, la structure ramifiée du greffon. Alors que l'homopolymère qui se forme en même temps que le greffage, garde toujours une structure linéaire, donc, soluble, le greffon nous offre une structure partiellement insoluble au-delà des taux de greffage de l'ordre de 15 %. Les réactions de terminaison entre chaînes de greffons en croissance et/ ou les réactions de transfert au greffon sont à notre avis les deux causes principales, responsables de ce genre de structure. Ce type de réaction est favorisé à forte concentration en macroradicaux. Cette condition est en effet vérifiée dans ce cas puisqu'on a un rapport de concentration de 1/100 entre l'échantillon du polyamide et le bain du greffage.

L'étude de la réaction de greffage sur des fibres de polyamide 6 6 a été réalisée pour trois types de monomères acryliques. Au cours de cette étude, nous avons fait varier les conditions opératoires afin de noter la compétition entre la réaction de greffage et la réaction de l'homopolymérisation. Une conclusion importante a pu être dégagée à partir de cette étude où nous avons pu différencier deux cas :

➤ Cas où la réaction d'homopolymérisation est prépondérante par rapport à la réaction de greffage :

➤ Cas où la réaction de greffage est prépondérante par rapport à la réaction d'homopolymérisation :

Pour que le rendement en greffage soit important, il est impératif que l'homopolymère du monomère à greffer soit non soluble dans le milieu réactionnel.

Dans le cas où cette condition n'est pas satisfaite, il apparaît un effet de gel qui favoriserait les réactions d'homopolymérisation plutôt que celle du greffage

En dernière partie nous avons étudié l'évolution des propriétés tinctoriales des fibres greffées. Nous avons pour cela utilisé quatre colorants appartenant à des classes différentes : dispersé, réactif, métallifère  $\frac{1}{2}$ , et basique. Les échantillons greffés avec l'acide méthacrylique et l'acrylamide ont montré de remarquables affinités tinctoriales notamment avec les colorants réactifs et basiques.

## **REFERENCES**

---

## REFERENCES

- [1] J.A. Kerr ; " Rate Processes in the Gas Phase" Chap1. In " Free Radicals" Vol. I, J. K. Kochi, Ed., Wiley, New York, 1973.
- [2] A. M. North, " The Influence of Chain Structure on the Free Radical Termination Réactions, "Chap. 5 in " Reactivity, Mechanism and structure in Polymer Chemistry, "A. D. Jenkins and A. Ledwith, Eds., Wiley-Interscience, New York,1974.
- [3] H. K.Mahadabi, and K. F. O'Driscoll, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **15**, 283 ( 1977 )
- [4] H. K.Mahadabi, and K. F. O'Driscoll, Macromolevules, **10**, 55 ( 1977 )
- [5] J. M. Dionisio, H. K.Mahadabi, J. F. O'Driscoll, E. Abuin, and E. A. Lissi, , 1891 ( 1979 )J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **17** 1891 ( 1979 )
- [6] H. K.Mahadabi, / A. Rudin, J. Polym. Sci., **17**, 1801 ( 1979)
- [7] M. P. Lachinov, R. A. Simonian, T. G. Georgieva, V. P. Zubov, and V. A. Kabonov, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **17**, 613, (1979)
- [8] W.J. Burland et A.S.Hoffman, Block and Graft Copolymers, Reinhold Pub. Corp., New York ( 1960 )
- [9] G. Smets et R.Hart, Block and Graft Copolmers ;Fortschr. Hochpolym. Forsch. (1960), **2**, 173.
- [10] R.J.Ceresa, Block and Graft Copolymer, Butterworth, London (1962).
- [11] D. Coffey et T. Meyrick, Proc. Third Rubber Technical Conférence (1954) 170.
- [12] K. R. Cranker et A. J. Breslau, Ind. Eng. Chem. ( Industr.) ( 1956), **48**, 98.
- [13] D. Coleman , J. Polym. Sci. (1954),**14**, 15.
- [14] Y. Gallot, P. Rempp et J. Parrod, Polymer letters ( 1963), **1**, 329
- [15] P. Rempp, J. Parrod, G. Laurent et Y. Gallot, C. R. Acad. Sci.(1965), **260**,903q
- [16] D. Angier et W. Watson, I.R.I. Trans., **33**,22. (1957)
-

- 
- [17] P. Allen, J. Downer, G. Hastings, H. Melvilee, P. Molyneux et J. Unwin, *Nature* (1956), **177**, 910.
- [18] G. Smets, J. Roovers et W. van Humbeek, *J. Appl. Polym. Sci.* (1961), **5**, 149.
- [19] J. R. Roland et L. M. Richards, *J. Polym. Sci.* (1952), **9**, 61.
- [20] G. Smets, J. Roovers et W. van Humbeek, *J. Polym. Sci.* (1952), **9**, 61.
- [21] H. C. Haas, P. M. Kamath et N. W. Schuler, *J. Polym. Sci.* (1957), **24**, 61.
- [22] P. Sigwalt, *Bull. Soc. Chim. France* (1964), 423.
- [23] M. Szwarc et A. Rembaum, *J. Polym. Sci.* (1956), **22**, 189.
- [24] G. Greber et J. Tölle, *Makromol. Chem.* (1964), **71**, 47.
- [25] J. Le Bras et P. Compagnon, *Bull. Soc. Chim.* (1944), 553
- [26] P. W. Allen, G. Ayrey, C. G. Moore et J. Scanlan, *J. Polym. Sci.* (1959), **36**, 55.
- [27] D. J. Metz et R. B. Mesrobian, *J. Polym. Sci.* (1955), **16**, 345.
- [28] R. G. R. Bacon, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 140 (1946).
- [29] S. Venkatakrisnan and M. Santappa, *Makromol. Chem.*, **27**, 51 (1958).
- [30] V. S. Avanthanarayanan and M. Santappa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2437 (1965).
- [31] H. Narita and S. Machida, *Makromol. Chem.*, **97**, 209 (1966).
- [32] H. Narita, S. Okamoto, and S. Machida, *Ibid.*, **111**, 14 (1968)
- [33] H. Narita, S. Okamoto, and S. Machida, *Ibid.*, **125**, 15 (1969)
- [34] H. Narita, S. Okamoto, and S. Machida, *Ibid.*, **157**, 153 (1972)
- [35] G. Mino and S. Kaizerman, *J. Polym. Sci.*, **31**, 242 (1958)
- [36] G. Mino, *Ibid.*, **38**, 393 (1959).
- [37] A. Y. Kulkarni, A. G. Chitale, B. K. Vaidya, and P. C. Mehta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1581 (1963).
- [38] G. Landels and G. S. Whewell, *J. Soc. Dyers Colour.*, **67**, 338 (1951).
- [39] A. Y. Kulkarni and P. C. Mehta, *J. Polym. Sci.*, Part B, **1**, 509 (1963).
-

- 
- [40] S. Kaiserman, G. Mino, and L. F. Meinhold, *Text. Res. J.*, 32, 136 (1962).
- [41] A. Y. Kulkarni, A. G. Chitale, B. K. Vidiya, and P. C. Mehta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 1581 (1963).
- [42] E. Schwab, V. Stannett, D. H. Rakowitz, and J. K. Magrane, *Tappi*, 45, 390 (1962).
- [43] A. Y. Kulkarni and P. C. Mehta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 2633 (1965).
- [44] H. Hamogawa and T. Sekiya, *Text. Res. J.*, 31, 585 (1961).
- [45] R. H. Cornell, *Tappi*, 45(7), 145 (1962).
- [46] Y. Lwakura, T. Kurosaki, K. Uno, and Y. Imai, *J. Polym. Sci.*, Part C, 4, 673 (1964).
- [47] A. Hebeish and P. C. Mehta, *Cellul. Chem. Technol.*, 81, 469 (1969).
- [48] R. J. E. Cumberbirth and J. R. Holkar, *J. Soc. Dyers Colour.*, 82, 59 (1966).
- [49] J. C. Arthur Jr., B. J. Baugh, and O. Hinojosu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 1951 (1966).
- [50] A. Y. Kulkarni and P. C. Mehta, *Ibid.*, 12, 1321 (1968).
- [51] A. Hebeish, A. Kantouch, and M. H. El-Rafie, *Ibid.*, 15, 11 (1971).
- [52] Y. Ogiwara and H. Kubato, *Ibid.*, 17, 2427 (1973).
- [53] Y. Ogiwara and H. Kubato, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, 5, 2791 (1967).
- [54] D. S. Varma and V. Narashiman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 3325 (1972).
- [55] A. Hebeish and P. C. Mehta, *Ibid.*, 12, 1625 (1968).
- [56] A. Hebeish and P. C. Mehta, *Text. Res. J.*, 39, 99 (1969).
- [57] S. R. Rao and S. L. Kapur, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 2649 (1969).
- [58] A. Khantouch, A. Hebeish, and A. Bandak, *Eur. Polym. J.*, 7, 153 (1971).
- [59] A. Bandak, A. Khantouch, and A. Hebeish, *Kolor Ert.*, 13, 196 (1971).
- [60] P. L. Nayak, S. Lenka, and N. C. Pati, *Angew. Macromol. Chem.*, 75, 29 (1979).
-

- 
- [61] G. M. Braner and D. J. Termini, *J. Appl. Polym. Sci.* , 17, 2557 (1973).
- [62] K. P. Rao, K. T. Joseph, and Y. Nayudamma, *J. Polym. Sci.* , Part A-1, 9, 3199 (1971).
- [63] K. P. Rao, K. T. Joseph, and Y. Nayudamma, *J. Appl. Polym. Sci.* , 16, 975 (1972).
- [64] S. Hawarth and J. R. Holkar, *J. Soc. Dyers Colour.* , 82 (7), 257 (1966).
- [65] A. K. Pradhan, N. C. Pati, and P. L. Nayak, *J. Appl. Polym. Sci.* , 27, 1873 (1982).
- [66] K. Suzuki, I. Kido, N. Tekekawa, and K. Yamazaki, *Sen-i-Gakkaishi*, 25 (12), 515 (1969).
- [67] D. S. Varma and N. D. Ray , *Angew. Macromol. Chem.* , 32, 81(1973).
- [68] D. S. Varma and S. Ravishanker, *Ibid.* , 28, 191 (1973).
- [69] K. Fukatsu, M. Inoue, and N. Uemura, *Kumamoto Joshi Daigaku Gakujutsu Kiyō*, 41, 80 (1989).
- [70] A. Hebeish, S. Shalaby, and A. Bayazeed, *J. Appl. Polym. Sci.* , 26, 3253 (1981).
- [71] A. Hebeish, S. Shalaby, and A. Bayazeed, *J. Appl. Polym. Sci.* , 26, 3245 (1981).
- [72] A. Hebeish, S. Shalaby, and A. Bayazeed, *J. Appl. Polym. Sci.* , 27, 197 (1982).
- [73] E. F. Mertvichenko, A. A. Kachan, and L. L. Chervyatsova, *Sin. Fiz-Khim. Polym.*, *Akad. Nauk USSR, Int. Khim. Vysokomol. Soedin.*, 3, 35 (1966)
- [74] L. Suzuki, I. Kido, and N. Tanab, *Sen'i Gakkaishi*, 28, 343 (1972).
- [75] A. Hebeish, E. El-Kharadly, S. H. Abdel-Fattah, K. Haggag, M. H. Abou-Shousha, *Am. Dyest. Rep* , 73(7), 32, 34 (1984).
- [76] N. Yu. Mosina, T. V. Druzhinina, L. S. Gal'braikh, *Khim. Volokna* ; (5), 14 (1992).
- [77] M. Celik, M. Saçak, , *J. Appl. Polym. Sci.* , 59, 609-617 (1996).
- [78] I. Sakurada, and S. Yasuyeshi, *Kobunshi Kagaku*, 26 (295), 794 (1969).
- [79] Y. Huangching, K. Sato, and M. Ikegami, *German Offen.* 2, 011,073 (1970).
-

- 
- [80] M. Togo, T. Kejima, and N. Ito, Japanese Patent 70,24,039 (1970).
- [81] I. Sakurada, S. Yasuyeshi, and S. Yasui, *Polymer*, **78**, 37 (1964).
- [82] A. Pikler, J. Svitek, and J. Repka, *Prac. Chem. Fak.* , p. 101 (1965).
- [83] H. T. Lokhande and M. D. Teli, *J. Appl. Polym. Sci.* , 29, 1843 (1984).
- [84] E. M. Abdel-Bary, A. A. Sarhan, and H. H. Abdel-Razik, *J. Appl. Polym. Sci.* , 35, 439 (1988).
- [85] S. Shalaby, A. Bayazeed, and A. Hebeish, *J. Appl. Polym. Sci.* , 22, 1359 (1978).
- [86] V. V. Korshak, K. K. Mozgova, and M. A. Shkolina, *Vysokomol. Soedin.* , 1, 1364 (1959).
- [87] V. V. Korshak, K. K. Mozgova, and M. A. Shkolina, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, 122, 609 (1958).
- [88] V. V. Korshak, K. K. Mozgova, and M. A. Shkolina, *Vysokomol. Soedin.* , 1, 1573 (1959).
- [89] V. V. Korshak, K. K. Mozgova, and M. A. Shkolina, *Ibid.* , 3, 1462 (1961).
- [90] V. V. Korshak, K. K. Mozgova, and M. A. Shkolina, *Ibid.* , 1, 1004 (1959).
- [91] V. V. Korshak, K. K. Mozgova, M. A. Shkolina, I. P. Nagdasova, and V. A. Berestnev, *Ibid.* , 5, 171 (1963).
- [92] J. Buchenska, , *J. Appl. Polym. Sci.* , 65(5), 967-977 (1997).
- [93] J. Buchenska, , *J. Appl. Polym. Sci.* , 61, 567-576 (1996).
- [94] Toyo Rayon Co. , Japanese Patent 17,993 (1961).
- [95] R. Tiechmann and E. Uhlig, East German Patent 61,532 (1968).
- [96] R. Tiechmann and E. Uhlig, French Patent 1,551,080 (1968).
- [97] R. Tiechmann and E. Uhlig, German Offen. 1,960,919 (1970).
- [98] R. Tiechmann and E. Uhlig, British Patent 1,241,281 (1971).
- [99] M. K. Mishra and A. K. Tripathie, *J. Appl. Polym. Sci.* , 27, 1845 (1982).
-

- 
- [100] M. I. Khalil, S. H. Abdel-Fattah, and A. Kantouch, *J. Appl. Polym. Sci.* , 19, 2699 (1975).
- [101] S. H. Abdel-Fattah, E. Allam, and M. A. Moharram, *Ibid.* , 20, 1049 (1976).
- [102] P. L. Nayak, R. K. Samal, and M. C. Nayak, *Angew. Macromol. Chem.* , 80, 95 (1979).
- [103] A. K. Pradhan, N. C. Patil, and P. L. Nayak, *J. Appl. Polym. Sci.* , 27, 2131 (1982).
- [104] J. Weiss, *Discuss. Faraday Soc.* , 2, 188 (1947).
- [105] T. R. Mohanty, B. C. Singh, and P. L. Nayak, *Makromol. Chem.* , 175, 2345 (1974).
- [106] P. L. Nayak, T. R. Mohanty, and B. C. Singh, *Makromol. Chem.*, 176, 873 (1975).
- [107] T. R. Mohanty, B. C. Singh, and P. L. Nayak, *J. Polym. Sci.* , Part A-1, 13, 2075 (1975).
- [108] R. K. Samal, B. C. Singh, T. R. Mohanty, and P. L. Nayak, *Makromol. Chem.*, 176, 2989 (1979).
- [109] B. C. Singh, T. R. Mohanty, and P. L. Nayak, *Eur. Polym. J.* , 12, 371 (1976).
- [110] R. K. Samal, T. R. Mohanty, and P. L. Nayak, *Macromolecules*, 10, 489 (1977).
- [111] R. K. Samal, T. R. Mohanty, and P. L. Nayak, *J. Macromol. Sci. Chem.* , A10, 1239 (1976).
- [112] R. K. Samal and P. L. Nayak, *J. Polym. Sci.* , Part A-1, 15, 2603 (1977).
- [113] P. L. Nayak, S. Lenka, and N. C. Pati, *J. Appl. Polym. Sci.* , 23, 1345 (1979).
- [114] P. L. Nayak, S. Lenka, N. K. Mishra, and A. K. Tripathy, *J. Appl. Polym. Sci.* , 26, 2109 (1981).
- [115] P. L. Nayak, S. Lenka, N. K. Mishra, and A. K. Tripathy, *J. Appl. Polym. Sci.* , 26, 2437 (1981).
- [116] I. Sakurada and S. Yasuyoshi, *Sen-i-Gakkaishi*, 21 (3), 141 (1965).
-

- 
- [117] M. H. El-Rafie, M. I. Khalil, and A. Hebeish, *J. Appl. Polym. Sci.* , 19, 1677 (1975).
- [118] D. K. Ray Choudhry and J. J. Hermans, *J. Polym. Sci.* , 48, 159 (1960).
- [119] D. K. Ray Choudhry and J. J. Hermans, *Ibid.* , 51, 373 (1961).
- [120] M. Rebak, J. Schurz, and M. Jacob, *Monatsh. Chem.* , 97, 1142 (1966).
- [121] A. Hebeish, M. I. Khalil, and M. H. El-Rafie, *Angew. Macromol. Chem.* , 37, 149 (1974).
- [122] A. Bendak and A. Hebeish, *J. Appl. Polym. Sci.* , 17, 1953 (1973).
- [123] R. Tsuzuki and Maeta, Japanese Patent 7129,918 (1971).
- [124] I. Sakurada, Y. Sakaguchi, and Y. Sakai, Japanese Patent 7008,756 (1970).
- [125] M. Celik and M. Sacak, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 609-617 (1996).
- [126] P. L. Nayak, S. Lenka, and N. C. Pati, *Angew. Makromol. Chem.* , 71, 189 (1978).
- [127] P. L. Nayak, S. Lenka, and N. C. Pati, *Angew. Makromol. Chem.* , 68, 117 (1978).
- [128] P. L. Nayak, S. Lenka, and N. C. Pati, *J. Appl. Polym. Sci.* , 22, 3301 (1978).
- [129] P. L. Nayak, S. Lenka, and M. K. Mishra, *J. Appl. Polym. Sci.* , 25, 1323 (1980).
- [130] M. K. Mishra, S. Lenka, and A. K. Tripathy, *J. Appl. Polym. Sci.* , 26, 2593 (1981).
- [131] S. Lenka, P. L. Nayak, M. K. Mishra, and A. K. Tripathy, *J. Appl. Polym. Sci.* , 26, 2773 (1981).
- [132] A. K. Pradhan, N. C. Pati, and P. L. Nayak, *J. Appl. Polym. Sci.* , 27, 1839 (1982).
- [133] S. Lenka, *J. Polym. Sci. : Polymer Letters Edition*, 21, 281 (1983).
- [134] R. G. R. Bacon, *Trans. Faraday Soc.* , 42, 169 (1946).
- [135] M. L. Morgan, *Trans. Faraday Soc.* , 42, 164 (1946).
- [136] M. Negishi, K. Arai, S. Okada, and I. Nagakura, *J. Appl. Polym. Sci.* , 9, 3465 (1965).
-

- 
- [137] K. Arai, M. Negishi, and T. Okabe, *J. Appl. Polym. Sci.* , 12, 2585 (1968).
- [138] K. Arai and M. Negishi, *J. Polym. Sci.* , Part A-1, 9, 1865 (1971).
- [139] K. Arai, S. Komino, and M. Negishi, *J. Polym. Sci.* , Part A-1, 8, 917 (1970).
- [140] K. Arai, M. Shimizu, and M. Shimada, *J. Polym. Sci.* , Part A-1, 11, 3283 (1973).
- [141] I. Sakurada, and T. Okada Japanese patent ; 70 06,157(1974).
- [142] S. Lenka, *J. Appl. Polym. Sci.* , 27, 2295 (1982).
- [143] R. Kotake and T.Kojima, *Sen-i-Gakkaishi*, 21(9), 464(1965).
- [144] DuPont, British Patent 901,038(1962).
- [145] K. Nakamura and A. Yonenaga, *Japan Kokai*, 76, 43, 487(1976).
- [146] Dupont, U.S. Patent 3,297,471(1967).
- [147] K. Nakamura and A. Yonenaga, *Japan Kokai*, 76, 43, 488(1976).
- [148] W. Brickman, *Conf. Pap-Pap. Synth. Conf. Tappai*, 1976, p. 19.
- [149] S. Maeda, Japanese Patent 72,45,592 (1972).
- [150] Toyo Rayon Co. Japanese Patent 18, 970 (1964).
- [151] A. Pikler, *Chem. Vlakna* 37(3), 143 (1987).
- [152] M. Oguchi and K. Igeta, *Japan Kokai*, 77, 58, 772, (1977).
- [153] K. Nakamura, T. Takizawa, and A. Yoneaga, *Japan Kokai*, 76, 47, 196 (1976).
- [154] Toyo Rayon Co., Japanese Patent 25,975 (1968).
- [155] Farbe Fabriken Bayer, French Patent 1,595,805 (1970).
- [156] Toyo Rayon Co., Japanese Patent 15, 280 (1966).
- [157] H. Tonami, H. Watamoto, and S. Chidambaram, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 74 (7), 1462(1971).
- [158] Toyo Rayon Co., Japanese Patent 10, 436 (1966).
- [159] S. E. Shalaby, M. F. El-Shahed, and A. Hebeish, *Acta Polym.* 35(4), 321(1984).
-

- 
- [160] G. Bogoeva-Gatseva, G. A. Gabrielyan, L.S. Gal'braik, *Acta Poym.* 39(9), 492(1988).
- [161] N.V. Smirnova, G.A. Gabrielyan, *Khim. Vlokna* (1), 27-30 (1995)
- [162] T. Namisaki and F. Sasai, *Japan Kokai*, 06, 313, 270(1994).
- [163] P. L. Nayak, *J. Macromol. Sci. ,Rev. Macromol. Chem., C* 14(2), 193(1976).
- [164] P. L. Nayak, S. Lenka, and M. K. Mishra, *J. Appl. Polym. Sci. ,* 25, 63 (1980).
- [165] P. L. Nayak, S. Lenka, and M. K. Mishra, *J. Appl. Polym. Sci. ,* 26, 733 (1981).
- [166] P. L. Nayak, S. Lenka, and M. K. Mishra, *Angew. Makromol. Chem.,* 90, 155(1980).
- [167] P. L. Nayak, S. Lenka, and M. K. Mishra, *Angew. Makromol. Chem.,* 84, 183(1980).
- [168] P. L. Nayak, S. Lenka, and M. K. Mishra, *J. Appl. Polym. Sci. ,* 25, 1323 (1980).
- [169] S. B. Dash, A. K. Pradhan, N. C. Pati, P. L. Nayak, *J. Appl. Polym. Sci. ,* 28, 2673 (1983).
- [170] S. Lenka, *J. Appl. Polym. Sci. ,* 27, 1417 (1982).
- [171] K. Kosai. T. Higashino, and N. Nishioka, *Nippon Kagaku Kaishi*, 4, 561(1977).
- [172] Badische Anilin & Soda-Fabrik, British Patent 899,567(1962).
- [173] J. Yamanouchi, T. Okatani, T. Eguchi, Japanese Patent 69 22,554 (1969).
- [174] S. Takahashi, M. Seki, H. Okamoto, *Japan Kokai*, 62, 104, 969(1987).
- [175] V. V. Korshak, K. K. Mozgova, M. A. Shkolina, R. V. Uzina, and T. V. Inova, *Vysokomol. Soedin.,* 5, 338(1963).
- [176] A. Hebeish, M. H. El-Rafie, M. I. Khalil, and A. Bandak, *J. Appl. Polym. Sci. ,* 21(7), 1965 (1977).
- [177] S. R. Shukla, and A. R. Athalye, *J. Appl. Polym. Sci. ,* 54(3), 279 (1994).
- [178] S. R. Shukla, and A. R. Athalye, *J. Appl. Polym. Sci. ,* 51(8), 1499 (1994).
-

- 
- [179] S. R. Shukla, and A. R. Athalye, *J. Appl. Polym. Sci.* , 48(11), 1877 (1993).
- [180] B. N. Misra, I. Kaur, B. Kapoor, and S. Lakhanpal, *Indian J. Fiber Text. Res.* , 17(3), 107 (1992).
- [181] S. R. Shukla, G. V. Gopala, and A. R. Athalye, *J. Appl. Polym. Sci.* , 45(8), 1341 (1992).
- [182] H. Kanazawa, and Y. Akatsu, *Fukushima Daigaku Kyoikugakubu Ronshu, Rika Hokoku* , (46), 33 (1990).
- [183] X. Zaho, C. Li, Z. Zhou, W. Tiandiao, and S. Chen, *Chin. J. Polym. Sci.* , 12(1), 73 (1994).
- [184] A. S. Bashar, M. A. Khan, and K. M. I. Ali, *Radiat. Phys. Chem.* , 45(5), 753 (1995).
- [185] R. S. Nohr, J. G. Mac Donald, and L. E. Herring, *Canadian Patent* 2, 094, 308 (1994).
- [186] M. Mori, Y. Uyama, and Y. Ikada, *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem.* 32(9) 1683(1994).
- [187] J. Pruzinec, and A. Manova, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 153(1), 29(1991).
- [188] S. Yamagata, K. Akiyama, S. Saito, Y. Sasaki, M. Sugiyama, K. Ametani, and T. Sawai, *Japan Kokai* , ; 63, 196, 775 (1988).
- [189] K. Kaji, *J. Appl. Polym. Sci.* , 28(12), 3767 (1983).
- [190] A. K. Mukherjee, B. D. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.* , 30(11), 4455 (1985).
- [191] Sh. A. Kurbanov, U. N. Musaev, R. S. Tillaev, and Kh. U. Usmanov, *Nauch. Tr., Tashkent. Univ.*; 419, 248(1972)..
- [192] V. Ya. Kabanov, L. P. Sidorova, and R. E. Aliev, *Zfi-Mitt.*; 43b, 475(1981).
- [193] T. Achmatowicz, Z. Bulhak, and A. Robalewski, *Radiats. Graftpolimerizatsiya*, 78(1976).
- [194] E. Szego, *Radiats. Graftpolimerizatsiya*, 64 (1976).
- [195] A. Vlasov, L. Malakhova, B. Tsetlin, *Radiats. Graftpolimerizatsiya*, 33 (1976).
- [196] M. Fontanille ; J. P. Vairon, "Techniques de l'ingénieurs, traité Matériaux non métalliques" A 3040, 11, Edition 1994.
-

- 
- [197] A. A. Armstrong, Jr. *Ibid.* 300.
- [198] A. A. Armstrong, Jr., W. K. Walsh, and H. A. Rutherford, U. S. At. Energy Comm. NCSC-2477-11 (1963).
- [199] A. I. Kurilenko, L. V. Smetanina, L. B. Aleksandrova, and V. L. Karpova., *Vysokomolekul Soedin.* , 7(11), 1935(1965).
- [200] E. R. Junken, *Ind. Quim.* 24(2), 85(1965).
- [201] M. H. Rao, and K. N. Rao, *Radiat. Phys. Chem.* 26(6), 669 (1985).
- [202] L. N. Rao, H. T. Lokhande, *Man Made Text. India*, 30(2), 67(1987).
- [203] M. Kei, K. Taiichi, Morita, Nobuyaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16(1), 15(1972).
- [204] T. O'Neil, *J. Polym. Sci., Polym. Cheml. Ed.*, 10, 569 (1972).
- [205] A. I. Bassenov, M. I. Vitushkin, P. Glazunov, Sh. A. Karaptyan, B. N. Parfanovich, G. G. Rybachikova, and A. A. Yakubovich, *Plast. Massey*, 5, 3(1965).
- [206] E. E. Magat, I. K. Miller, D. Tanner, And J. Zimmerman, *J. Polym. Sci., Part C*, 4, 615(1963).
- [207] A. I. Kurilenko and V. I. Glukhov, *Dokhl. Akad. Nauk. SSSR*, 166(4), 901(1966).
- [208] V. B. Tikhomirov, V. E. Gusev, and A. I. Kurilenko, *Tekhnol. Tekstil'n. Prom.*, 2, 105(1966).
- [209] V. M. Goryaev, G. G. Rybachikova, Z. N. Tarasova, and L. G. Tokarova, *Radiats. Khim. Polim. Mater. Simp. Moscow*, 1964, p. 171.
- [210] A. A. Kachan, *Vysokomol. Soedin.* , 8(12), 2144(1966).
- [211] A. G. Davies, *Text. Inst. Ind.*, 4(1), 11(1966).
- [212] A. I. Kurilenko, V. I. Glukhov, E. P. Danilov, E. R. Klinshpont, And V. L. Karpov, *Radiats. Khim. Polim. Mater. Simp. Moscow*, 1964, p. 143.
- [213] A. I. Kurilenko, L. V. Aleksandrova, and L. B. Smetanina, *SB. Rab. Konf. Moscow*, 1965, p. 90.
- [214] E. F. Kertvichenko, A. A. Kachan, V. A. Vonsyatskii, and A. M. Kalinichenko, *Vysokomol. Soedin.* , Ser. A, 9(6), 1382(1967).
- [215] Dasgupta, Canadian Atomic Energy Commission, AECL-3511, 29(1969).
-

- 
- [216] E. Schamberg and J. Hoigne, German Offen. , 2,004,494 (1976).
- [217] I. Molnov, Proc. Hung. Text. Conf. , 1, 211(1971).
- [218] M. B. Huglin and B. L. Johnson, J. Polym. Sci., A-1, 7, 1379 (1969).
- [219] M. B. Huglin and B. L. Johnson, Kolloid-Z. Z. Polym. 249, 1080 (1971).
- [220] M. B. Huglin and B. L. Johnson, J. Appl. Polym. Sci., 16, 921 (1972).
- [221] J. H. Choi and C. Lee, J. Korean Nucl. Soc., 8 (3), 159 (1976).
- [222] T. G. Slobodanka, Polimeri, 6 (10-11), 273 (1985).
- [223] Y. L. Hsieh, Polym. Mater. Sci. Eng., 51, 646 (1984).
- [224] R. Liepins, C. Jarvis, S. Amujiogu, R. Barker, SME Tech. Pap., [Ser.] Fc 76-522, (1976).
- [225] M. F. Blin, R. Candan, G. Gaussens, F. Lemaire, D. Paoli, French Patent 2, 045, 261 (1971).
- [226] S. A. Faterpekar, S. P. Potnis, Ind. Polym. Radiat., Proc. Symp. 254 (1979).
- [227] Kong, Young Kun; Chang, Hoon Seun; Lee Chong Kwang; Choi, Jae Ho; J. Korean Nucl. Soc. , 10 (4), 195 (1978).
- [228] A. G. Davies, Textile Inst. Ind., 4 (1), 11 (1966).
- [229] K. A. Kornev, A. A. Kachan, L. L. Chervyatsova, L. S. Polak, E. F. Mertrichenko, and S. S. Demchenko, Ukr. Khim. Zh., 30(12), 1318(1964).
- [230] A. A. Kachan, Vysokomol. Soedin., 8(12), 2144 (1966).
- [231] B. H. Malcom, and W. R. Randal, , J. Appl. Polym. Sci., 25, 2513 (1980).
- [232] B. L. Testlin, Radiats. Khim. Polim. Mater. Simp. Moscow, 1964, p. 131.
- [233] Dasgupta, Canadian Atomic Energy Commission, Canadian Patent 855, 678 (1970).
- [234] K. Matsuzaki, T. Kanai, and N. Norita, J. Appl. Polym. Sci., 16, 15 (1972).
- [235] G. J. Howard, S. R. Kim, and R. H. Peters, J. Soc. Dyers Colour., 85, 468 (1969).
- [236] R. Roberts and J. K. Thomas, Int. At. Energy Cont., Applications of Large Radiation Sources in Industry, Warsaw, September (1959)
-

- 
- [237] R. Roberts and J. K. Thomas, *J. Soc. Dyers Colour.*, 76, 342 (1960).
- [238] M. A. El-Azmirly, A. H. Zahran, and M. F. Barkat, *Eur. Polym. J.*, 11, 19(1975)
- [239] J. A. N. Skyes and J. K. Thomas, *J. Polym. Sci.*, 55, 721 (1961).
- [240] I. M. Trivedi, P. C. Mehta, K. N. Rao, and M. H. Rao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1 (1975).
- [241] E. Collinson, *Discuss. Faraday Soc.*, 29, 188 (1960).
- [242] A. I. Brodski, *Vysokomol. Soedin.*, 7, 16, (1965).
- [243] A. Hegev, *Dtsch. Textiltech.*, 17, 311 (1967).
- [244] Nippon Rayon Co., Japanese Patent 4250 (1961).
- [245] A. S. Hoffman and G. R. Berbeco, *Text. Res. J.*, 40(11), 975 (1970).
- [246] L. Jansco, *Magy. Textiltech.*, 27(7), 333 (1974).
- [247] E. Schamberg and J. Hoigne, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, 8, 693(1970).
- [248] Y. Hachihama and H. Sumitomo, *Technol. Rep. Osaka Univ.*, 8, 481 (1958).
- [249] H. Sumitomo and Y. Hachihama, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 62, 132 (1968).
- [250] S. Okamura, T. Iwaski, Y. Kobayashi, and K. Hayashi, *Large Radiation Sources in Ind. Proc. Conf. Warsaw*, 1, 459 (1960).
- [251] A. A. Armstrong Jr. and H. A. Rutherford, *Text. Res. J.*, 33, 264 (1960).
- [252] A. A. Armstrong Jr. and H. A. Rutherford, *U. S. Atomic Energy Commission, TID-7643*, 268 (1962).
- [253] A. A. Armstrong Jr. and H. A. Rutherford, *Ibid.*, NCSC-2477, 699 (1962).
- [254] A. K. Mukerjee and H. R. Goel, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C25(1), 99 (1985).
- [255] A. K. Mukerjee, H. S. Sachdev, A. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2125 (1983).
- [256] A. K. Mukerjee and H. R. Goel, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A 18(3), 323(1982).
-

- 
- [257] A. K. Mukerjee and H. R. Goel, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A 21(4), 473(1984).
- [258] P. Y. Zhang, R. Bengt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 1459 (1990).
- [259] S. Calgari, E. Selli, I. R. Bellobono, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27(2), 522 (1982).
- [260] H. Ishibhashi, *Kobunshi Kagaku*, 23(256), 620(1966).
- [261] H. Ishibhashi and H. Tamaki, *Ibid.*, 24(262), 171 (1967).
- [262] H. Ishibhashi, *Ibid.*, 26(288), 331 (1969).
- [263] A. A. Kanchan and A. Ya. Tamkin, *Vysokomol. Soedin. Ser. B*, 9(1), 70 (1967).
- [264] A. A. Kachan, L. L. Chervyatsova, K. A. Korniyev, E. F. Mertvichenko, and N. P. Gnip, *J. Polym. Sci.*, Part C, 16, 3033 (1967).
- [265] M. Okoniewski, E. Zawadzka, *Polt.* 106,188 (1980).
- [266] S. Lenka and P. L. Nayak, *J. Appl. Polym. Sci.* 27, 3625 (1982).
- [267] S. Lenka, P. L. Nayak, A. K. Tripathy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 1853(1982).
- [268] N. P. Gnip, A. A. Kachan, K. A. Kornev, N. V. Kulik, and L. L. Chervyatsova, *Sintez i Fiz.-Khim. Polimerov, Akad. Nauk Ukr. SSSR, Inst. Khim. Vysokomol. Soedin., Sb. Statei* 109 (1964).
- [269] N. P. Gnip, A. A. Kachan, K. A. Kornev, and L. L. Chervyatsova, *Sintez i Fiz.-Khim. Polimerov, Akad. Nauk Ukr. SSSR, Inst. Khim. Vysokomol. Soedin., Sb. Statei* 115 (1964).
- [270] H. L. Needles, *Text. Res. J.*, 40(9), 860(1970).
- [271] H. Ishibhashi, *Kobunshi Kagaku*, 25(280), 481 (1960).
- [272] R. Herzog, *Lenzinger Ber.*, 40, 12(1976).
- [273] Yu. V. Pasechink, I. I. Perepechko, M. A. Truschenko, N. P. Kurgan, and Yu. P. Egorov., *Vysokomol. Soedin*, 3, 181 (1966).
- [274] Y. Ogiwara, H. Kubota, and Y. Toshio, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19(3), 887(1975).
- [275] J. Pruzinec, S. Varga, *Jad. Energ.* 27 (3), 95 (1981).
-

- 
- [276] K. Inoue, M. Fujii, Japan Kokai 04, 146,271 (1992)
- [277] M. Urakami, T. Okada, Nippon Genshiryoku Kenkyusho Nempo, Jaeri 5026, 68 (1970).
- [278] P. Veseley, D. Provaznikova, Morpjol. Polym., Proc., Europhys. Conf. Macromol. Phys., 17 th, 645(1985).
- [279] Potnis, Shetty, and Jaiparkash, Text. Res. J. , 40(4), 389(1970).
- [280] A. Heger, E. Patitz, and G. Wilde, Ficher Regina Ger. (East), 97, 668 (1973).
- [281] V. A. Gnutenko, N. S. Tsvetlov, And E. P. Kovalchuk, Vysokomol. Soedin. , 3, 18, (1973).
- [282] H. Passev and A. Hegev, Fronius Sabine 156, 184(1974).
- [283] H. Passev and A. Hegev, Ibid., 93, 743 (1972).
- [284] G. W. Santon and T. G. Traylor, U. S. 3,026,292 (1962).
- [285] E. I. Du Pont de Nemours & Co. British Patent 901, 039 (1962).
- [286] J. Herscovica, B. Hevca, and R. Mohail, Proc. U. N. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 29, 201 (1959).
- [287] A. V. Vlasov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 144, 382 (1962).
- [288] A. V. Vlasov, N. V. Mikailov, L. G. Tokareva, L. G. Tokareva, S. R. Rafikov, and B. L. Tsetlin, Kim. Volokna, 6, 24 (1963).
- [289] Dup, U. S. Patent 3, 284,156 (1966).
- [290] Dup, U. S. Patent 3, 413,378 (1968).
- [291] A. V. Vlasov, N. V. Mikhailov, S. R. Rakikov, L. G. Tokareva, and B. L. Tsetlin, Radiats. Khim. Polim. Mater. Simp., Moscow 139 (1964).
- [292] J. Pei, B. Zhou, Faugzhi Xuebao, 7(6), 337(1986).
- [293] N. Yu. Pimonenko, T. V. Druzhinina, G. A. Gabrielyan, L. S. Gal'braikh, SPSTL 1177 Khop - D82 (1982).
- [294] S. Y. Mo, J. L. Lee, J. I. Yuck, Non munjip- Ch'ungnam Taehakkyo Sanop Kisul Yon'guso, 1 (2), 49 (1986).
- [295] S. Y. Mo, T. I. Chun, Han'guk Somyu Konghakh oechi, 24 (3), 272 (1987).
-

- 
- [296] D. X. Piao, Y. Uyama, Y. Ikada, *Kobunshi Ron bunshu*, 49 (5), 401 (1992).
- [297] D. Robbe, L. Nicolas, French Patent 2, 112, 828 (1972).
- [298] M. Mori, Y. Uyama, Y. Ikada, *Polymer*, 35 (24), 5336 (1994).
- [299] S. Jin, C. Zhang, X. Wang, Y. Yu, *Gaojishu Tongxun*, 4 (7), 23 (1994).
- [300] C.I. Simionescu, M. Mocoveanu, *Rev. Roum. Chim.*, 22 (6), 911 (1977).
- [301] S. S. Sheiko, M. Moller, H. J. Cantow and S. N. Magonov, *Polym. Bulletin*, 31, 693-698 (1993).
- [302] S. F. Li, A. J. McGhie and S. L. Tang, *Polymer*, 34, 21, 4573-4575 (1993)
- [303] S. N. Magonov, A. Ya. Gorenberg H. J. Cantow, *Polymer Bulletin*, 28, 577-584 (1992)
- [304] C Germain, " Caractérisation superficielle d'encres et de polymères dans le but de prévoir leur adhérence" *Thèse – Université de Lyon I –* (1994)
- [305] J. Briant, "Phénomènes d'interface – agent de surface" *Edition Technip, Paris* (1989).
- [306] L. Lavielle, "Interface solide-liquide aspects nouveaux" Phénomènes d'interface agents de surface, *Ed Technip*, 119-151 (1989).
- [307] J. F. Joanny et P. G. de Gennes, *Compte Rendue de l'Académie des Sciences Paris II*, 299, 279- (1984).
- [308] F. Brochard, *Journal of Chimie and physics*, 84, 8, 4664-4672 (1986)
- [309] R. J. Good, *Journal of Adhesion Science and Technology*, , 12, 1269-1302 (1992).
- [310] R. N. Wenzel, *Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 8, 988-994
- [311] R. E. Johnson Jr and R. H. Dettre, *Adv. Chem. Ser.*, Ed. Am. Chem. Soc., 43, 136-144 (1964)
- [312] R. J. Good, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5041-5042 (1952)
- [313] J. D. Eick, R. J. Good and A. W. Neumann, *Journal of Colloid and Interface Science*, 53, 2, 235-248 (1975).
- [314] A. B. D. Cassie, *Dis. Faraday Soc.*, 3, 11-16 (1948).
-

- 
- [315] R. E. Johnson Jr and R. H. Dettre, *The Journal of Physical Chemistry*, **68**, 7, 1744-1750 (1964)
- [316] R. E. Johnson Jr and R. H. Dettre, *The Journal of Physical Chemistry*, **69**, 5, 1507-1515 (1965)
- [317] A. W. Neumann and R. J. Good, *Journal of Colloid and Interface Science*, **38**, 2, 341-358 (1972).
- [318] J. F. Joanny and P. G. De Gennes, *J. Chem. Phys.*, **81**, 552-562 (1984)
- [319] M. Shanahan, A. Carré, S. Moll et J. Schultz, *J. Chimie Phys.*, **83**, 351-354 (1986).
- [320] H. Yashuda, A. K. Sharma and T. Yashuda, *Journal of Polymer Science : Polymer Physics*, **19**, 1285-1291 (1981)..
- [321] F. J. Holly and M. F. Refogo, *J. Biomed. Mater. Res.*, **9**, 315-326 (1975)
- [322] S. Wu, " Polymer Interface and Adhésion", *Edition Dekker* (1982)
- [323] A. Walliser, " Caractérisation des interfaces liquide fibre élémentaire par mouillage ", *Thèse - Université de Mulhouse -* (1992)
- [324] X. Flambart, " Evaluation de l'angle de contact d'une goutte sur une fibre" *DEA*, Université de Lille I – (1993).
- [325] B. J. Carroll, *J. Colloid Interface Science*, **57**, 3, 488-495 (1976)
- [326] J. I. Yamaki and Y. Katayama, *Journal of Applied Polymer Science*, **9**, 2897-2909 (1975).
- [327] F. Le Seguillon, "Optimisation de la procédure de mesure de l'angle de contact d'une goutte sur un monofilament" *DEA - Université de Lille I*.
- [328] D. Quéré, "Fibres capillaires mouillés", *Thèse - Université Paris VI-* (1989).
- [329] P. Kubelka and F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, **12**, 593 (1931).
- [330] G. Binnig, C. F. Quate / Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930-(1986).
- [331] G. Meyer, N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1045-1047 (1988).
- [332] G. Binnig, D. P. E. Smith, *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 1688-1689, (1986).
- [333] F. F. Abraham, I. P. Batra, S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1314-1317, (1988).
-

[334] T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver, C. F. Quate, *J. Vac. Scii. Tech.*, **A8**(4), 3386-96 (1990).

[335] O. Marti, B. Drake, S. Gould, P. K. Hansma, *J. Vac. Sc. Techn.*, **A6**(2), 287-289 (1988).

[336] H. Shmidt, J. Heil, J. Wesner, W. Grill, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 388-390 (1990).

[337] G. Binnig, C. Gerner, E. Stoll, T. R. Albrecht, C. F. Quate, *Europhys. Lett.*, **3**, 1281-1289, (1987).

[338] A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma, T. R. Albrecht, C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2651-2653 (1989).

[339] J. M. Di Méglío, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **303**, 6, 437-439 (1986).

[340] V. Loshin, K. Mozgova, V. Korshak, et Yu Egorova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **166**, 118 ( 1966).

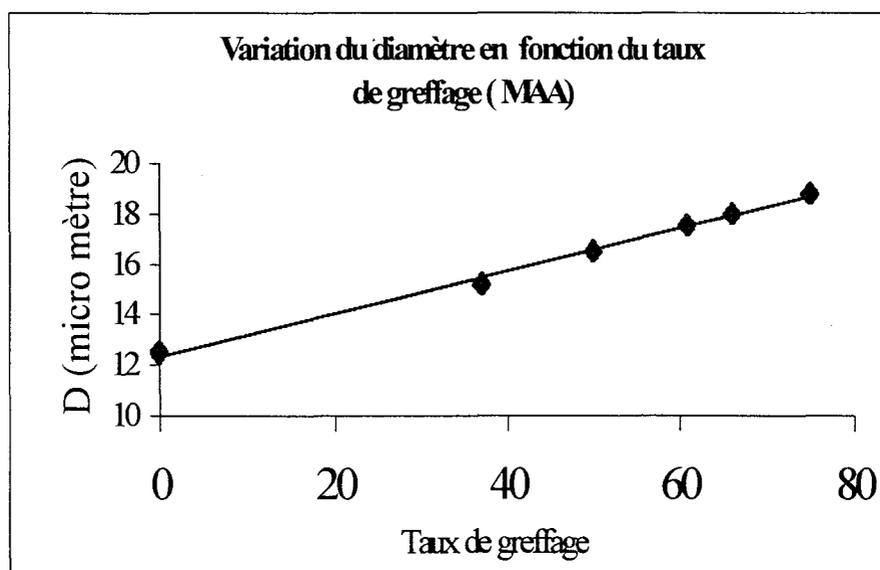
# **ANNEXES**

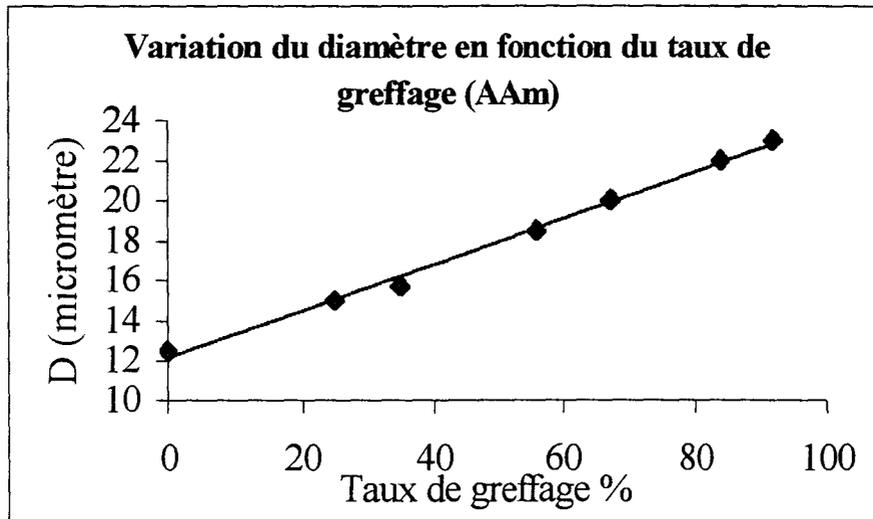
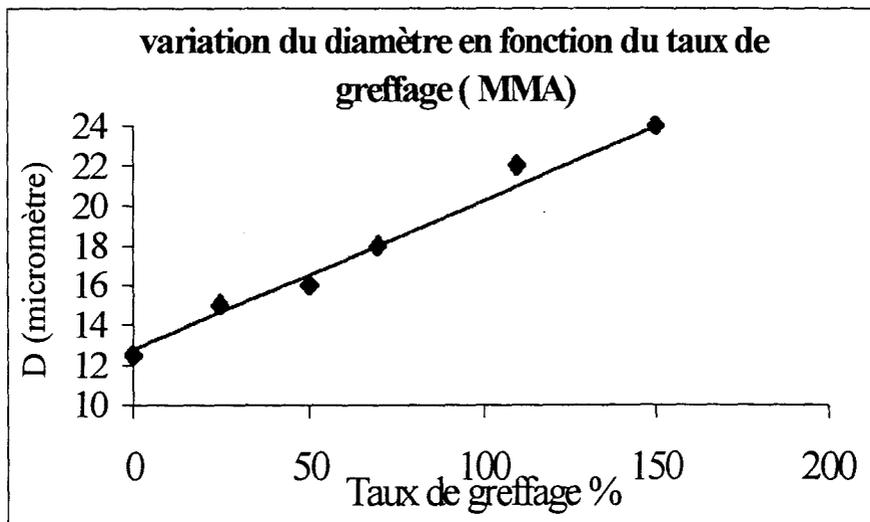
## ANNEXE I

### MESURES DU DIAMETRE DES FIBRES EN FONCTION DU TAUX DE GREFFAGE

Nous avons constaté au microscope optique lors des mesures des angles de contact avec la technique de la goutte posée, que le diamètre de la fibre augmente en fonction du taux de greffage. Comme le diamètre des fibres n'est pas constant, nous avons effectué 10 mesures pour chaque fibre et nous avons représenté la variation du diamètre moyen en fonction du taux de greffage pour chaque type de greffon :

#### ► Fibres greffées avec l'acide méthacrylique



**► Fibres greffées avec l'acrylamide****► Fibres greffées avec le méthacrylate de méthyle**

## ANNEXE II

### MISE EN EVIDENCE DE LA STRUCTURE RAMIFIEE DU POLYMERE GREFFE A LA SURFACE DE LA FIBRE DE POLYAMIDE 6-6

Quelque soit le degré d'avancement, et quelque soit les conditions opératoires des réactions adoptées dans notre étude, nous avons constaté que l'homopolymère qui se forme est toujours soluble dans son propre solvant. A partir de cette constatation, nous avons pu déduire que la structure de l'homopolymère est linéaire. Afin de pouvoir déterminer la structure du polymère greffé à la surface du polyamide nous avons procédé selon le mode opératoire suivant :

#### MODE OPERATOIRE

- Greffage d'un échantillon de polyamide 6-6 avec l'acide méthacrylique (le polyamide est sous forme de tricotde maille jersey).
- Récupération de l'homopolymère de poly (acide méthacrylique) formé en même temps que le greffage.
- Traitement de l'échantillon greffé dans l'acide phosphorique concentré à chaud ( 50°C) afin de solubiliser le polyamide 6-6. Le poly (acide méthacrylique) n'est pas altéré dans ces conditions (même après plusieurs heures).
- La dégradation du polyamide 6-6 n'est arrêtée que si la masse de l'échantillon reste constante. La masse de l'échantillon après ce traitement correspond exactement à la masse de greffon poly (acide méthacrylique).
- Cet échantillon qui garde toujours la forme des mailles du tricot est facilement récupérable (sans filtration) du récipient contenant l'acide phosphorique .
- Après avoir lavé l'échantillon avec de l'eau et séché, on procède à sa solubilisation dans son propre solvant ( solution contenant 6 g de NaCl et 1 g de NaOH par litre.)

**RESULTATS**

Alors que l'homopolymère est soluble à 100%, le poly (acide méthacrylique) obtenu après dégradation du polyamide 6-6, n'est que partiellement soluble dans le même solvant. Le taux d'insoluble dépend des conditions opératoires et du taux de greffage. Nous avons pu constater dans quelques cas environ 50% de taux d'insoluble.

Ce fait expérimental nous a permis de mettre en évidence la structure ramifiée du greffon. Les réactions de transfert de chaînes et les réactions de terminaison par recombinaison sont les principaux facteurs responsables de cette structure.

**REMARQUE**

Ces essais ont été effectués uniquement sur des échantillons greffés avec l'acide méthacrylique. En effet, les fonctions amides et esters appartenant respectivement au polyacrylamide et au poly (méthacrylate de méthyle) se transforment en fonction acide carboxylique suite à l'attaque par l'acide phosphorique concentré.

## ANNEXE III

### POSSIBILITES DE GREFFAGE SUR DES ECHANTILLONS GREFFES AU PREALABLE

L'obtention des taux de greffage très élevés ( des taux de greffage de 350 % ont pu être obtenus dans quelques cas) nous a conduit à penser qu'il y a une très forte probabilité que le greffage se produit le greffon déjà greffé. Nous avons pu confirmer cette hypothèse en effectuant tout simplement des réactions de greffage sur des échantillons déjà greffés. Nous avons pris soins d'utiliser des échantillons greffés à des taux de greffage élevés ( TG % de l'ordre de 100 %).

Les résultats nous montrent que quelque soit la nature du greffon, des taux de greffages appréciables ont été obtenus. Nous considérons que pour un taux de greffage initial de l'ordre de 100%, la surface du polyamide 6-6 est totalement saturée par une couche épaisse de greffon, et que la seule possibilité pour que la réaction de greffage se produise, est l'amorçage du greffon et la formation d'une structure réticulée.

