UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

COPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE SUR LA CELLULOSE INDUITE PAR DÉCHARGES CORONA.

par

Marc DUFOURD

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU GRADE DE MAITRE ES SCIENCES APPLIQUÉES (M.Sc.A.)

Décembre 1990

© Marc DUFOURD 1990

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Canadian Theses Service
Service des thèses canadiennes

Ottawa, Canada
K1A 0N4

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-315-69659-1

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ECOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

COPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE SUR LA CELLULOSE INDUITE PAR DÉCHARGES CORONA

présenté par: Marc DUFOURD

en vue de l'obtention du grade de: Maîtrise en sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. P. G. Lafleur, Ph.D., président

M. P. Bataille, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. S. Sapieha, Ph.D., membre et codirecteur

M. M. Weitheimer, D.Sc.A., membre

SOMMAIRE.

Le procédé étudié consiste à copolymériser du styrène sur des échantillons de cellulose (du papier Whatman n°42) activés par des décharges Corona, puis à les mettre en contact avec un mélange styrène-méthanol sous atmosphère d'azote. Les décharges Corona ont été générées entre deux électrodes parallèles, séparées par une plaque de quartz et alimentées en courant alternatif.

Le papier traité a été analysé en microscopie électronique à balayage et sa mouillabilité a été caractérisée. Il s'avère que les fibres sont recouvertes d'une pellicule de "polystyrène" qui rend la cellulose totalement hydrophobe.

Les homopolymères et les polymères greffés ont été analysés en GPC. En faisant varier les paramètres du procédé (intensité et durée de l'activation Corona), on constate que les initiateurs non fixés à la cellulose sont chimiquement différents de ceux qui le sont. De plus, on constate la formation de deux types de polymères greffés, l'un ayant la même masse molaire que les homopolymères, l'autre ayant une masse molaire dix fois plus importante. Un mécanisme expliquant la présence de ces deux mécanismes et basé sur l'effet Trommsdorff est proposé.

ABSTRACT.

The mechanism and kinetics of the graft polymerization of styrene onto corona-activated cellulose surfaces has been investigated. Ashless Whatman paper #42 was used as the grafting substrate and a styrene-methanol mixture as the reaction medium. The AC Corona discharge was generated between two flat electrodes, separated by a thin quartz plate.

SEM analysis and wettability characterization of the treated samples revealed that a film of "polystyrene" coats the fibers, making them hydrophobic. The molecular weight distributions of homopolymer and grafted polymer were analyzed by GPC. From this quantitative analysis as a function of the process variables, it results that initiators which are not bound to cellulose are chemically different from those which are bound. Two kinds of grafted polymers have been identified; one with a molecular weight similar to that of the homopolymer and the second with an approximately ten times greater molecular weight. The presence of these two fractions can be attributed to the location of the initiators. If located beneath the cellulose surface then, through the hinderance of the growing polymer chain in the cellulose, a Trommsdorff effect occurs. If initiators are located on the cellulose surface, the mechanism of polymerization is the same as in solution.

REMERCIEMENTS.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Pierre Bataille pour la chance qu'il m'a offerte de poursuivre ma formation au travers de cette recherche ainsi que l'aide qu'il m'apporta au cours de ce projet. J'aimerais également remercier le Professeur Slawomir Sapieha pour son support et sa confiance en moi, mais surtout pour avoir su me guider adroitement dans mon travail grâce à sa grande expertise. Je remercie aussi très sincèrement Jolanta Klemberg-Sapieha, Jiri Cerni, Gaston Pouliot et surtout Julie pour leurs encouragements et leur aide précieuse.

TABLE DES MATIÈRES.

SOMMAIRE. iv

ABSTRACT. v

REMERCIEMENTS. vi

TABLE DES FIGURES: xii

LISTE DES TABLEAUX: xv

LISTE DES SYMBOLES: xvi

1 INTRODUCTION: 1

2 LE CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE. 3

2.1 La cellulose. 3

2.2 Les traitements physiques de surface. 5

2.3 La décharge Corona. 7

2.3.1 Action physico-chimique de Corona sur le substrat. 10

2.3.1.1 Les effets des électrons, des ions et des UV. 10

2.3.1.2 Les effets des gaz réactifs. . . 11

2.3.1.3 Formation de produit de dégradation de faible masse molaire. 13

2.4 Méthode de greffage de la cellulose. 15

2.4 .1 Techniques d'activation radicalaire. . 15

2.4.2 Conduite du procédé. 15

2.4.3 Les différents mécanismes de polymérisation dans la cellulose. 16

2.4.4 Effet du solvant. 17

2.5 Méthodes de caractérisation de la cellulose greffée. 20

2.5.1 Caractérisation de l'hydrophilie. . . . 20

2.5.2 Caractérisation des copolymères. . . . 21

2.5.2.1 Preuve de greffage. 21

2.5.2.2 Détermination des caractéristiques du copolymère. 22

2.6 Objectifs: 24

3 PARTIE EXPÉRIMENTALE: 25

3.1 Préparation des échantillons: 25

3.1. 1 Lesubstrat cellulosique. 25

3.1.2 Le monomère et le solvant. 25

3.1.3 La décharge Corona. 25

3.1.4 La séquence de polymérisation. 28

3.1.5 L'incubation. 28

3.1.6 La polymérisation. 28

3.1.7 Les conditions standards. 31

3.2 Caractérisation physico-chimique de la cellulose greffée. 31

3.2.1 Les analyses gravimétriques. 31

3.2.2 Mesure de l'hydrophobie. 33

3.2 .3Analyse par ESCA. 34

3.3 Caractérisation du copolymère. 35

3.3.1 Extraction et mesure de la masse molaire des homopolymères. 35

3.3.2 Dissolution et mesure de la masse molaire des copolymères. 35

4 RÉSULTATS: 37

4.1 Effet du traitement Corona. 37

4.1.1 Analyse ESCA. 37

4.1.2 Analyse par microscopie électronique à balayage. 39

4.2 La polymérisation en phase gazeuse. 44

4.3 La polymérisation en phase liquide. 45

4.4 Caractérisation physico-chimique de la surface. 46

4.5 Analyse par microscopie électronique. 47

4.6 Analyse du procédé. 51

4.6.1 Étude du traitement Corona. 51

4.6.2 Influence du temps et de la température d'incubation. 53

4.6.3 Étude de la polymérisation. 55

5 DISCUSSIONS. 60

5.1 Étude des homopolymères. 60

5.2 Hypothèse sur la nature des initiateurs d'homopolymères. 61

5.2.1 Influence de l'intensité du traitement Corona. 62

5.2.2 Influence de la durée du traitement Corona. 63

5.2.3 Influence du temps d'incubation. . . . 64

5.2.4 Influence de la température de polymérisation. 65

5.3 Étude de la masse molaire du polystyrène greffé. 67

5.4 Hypothèses de mécanisme. 68

5.4.1 Influence de l'intensité du traitement et du temps d'incubation. 71

5.4 .2 L'effet de gel. 73

5.4.3 Présence d'agents de transfert ou d'inhibiteurs. 74

5.4 .4 Influence du temps de polymérisation. . 74

5.4 .5 Effet de gel limité aux zones fortement traitées. 75

5.4.6 Comparaison des effets du méthanol et de l'acétone. 76
5.4.7 Effet de gel limité à certaines zones de la cellulose. 77
5.4.8 Influence de la fraction de méthanol dans le milieu réactionnel. 78
5.4.9 Influence d'un agent de transfert. . . 81
5.5 Proposition d'un mécanisme de polymérisation. 83

6 CONCLUSION. 85

7 TRAVAUX FUTURS. 86

BIBLIOGRAPHIE: 87

8 Annexes (Influence de l'humidité sur le poids du papier) 94

9 Annexes (Étalonnage GPC). 96

10 Annexes (Récapitulation des résultats GPC). . . . 97

TABLE DES FIGURES:

Figure 1 Graphique intensité-voltage d'une décharge électrique. 9

Figure 2 Schéma d'une avalanche électronique. 10

Figure 3 Influence du mode d'initiation (rayons γ et UV) sur la position du maximum. 19

Figure 4. Cellule expérimentale de traitement Corona. 26

Figure 5 Graphique intensité-potentiel du système expérimental. 27

Figure 6 Montage permettant la polymérisation en phase gazeuse. 29

Figure 7 Montage expérimental de polymérisation en phase liquide. 30

Figure 8 Influence de l'humidité relative sur la masse de la cellulose. 33

Figure 9 Spectre ESCA expérimental (courbe supérieure) et déconvolué (courbes inférieures) du papier filtre non traité. 39

Figure 10 Spectre ESCA expérimental (courbe supérieure) et déconvolué (courbes inférieures) du papier filtre traité par décharge Corona (Conditions de traitement: 1 minutes, 15 mA). 39

Figure 11 Microphotographie d'un papier filtre non traité. 41

Figure 12 Microphotographie d'un papier filtre traité par Corona. Conditions de traitement: temps 1min, courant 15mA. 42
Figure 13 Microphotographie d'un détail de papier filtre traité par Corona. Conditions de traitement: temps 1mn, courant 15mA. 43
Figure 14 Microphotographie d'un échantillon fortement traité par Corona. Conditions de traitement: temps 10mn, courant 15mA. 43
Figure 15 L'hydrophobie des échantillons en fonction de la quantité de polystyrène déposée. 47
Figure 16 Microphotographie d'un échantillon greffé. 49
Figure 17 Microphotographie d'un échantillon greffé et pelé. 49
Figure 18 Microphotographie d'un échantillon non greffé et pelé. 50
Figure 19 Microphotographie d'une fibre délaminée. . 50
Figure 20 Influence de l'intensité du traitement Corona sur la densité surfacique (dans les conditions standards de traitement: 60 secondes) 52
Figure 21 Influence de la durée du traitement Corona sur la densité surfacique (dans les conditions standards de traitement: 15 mA). 53

Figure 22 Influence du temps d'incubation à 56 °C sur la densité surfacique (durée de la polymérisation 78 mn). 55
Figure 23 Influence de la température de polymérisation sur la densité surfacique de polystyrène. 58
Figure 24 Graphique d'Arrhénius pour les initiateurs de polymères greffés. 59
Figure 25 Spectre GPC des homopolymères d'un échantillon traité pendant 30 sec. 61
Figure 26 Influence de l'intensité du traitement Corona sur la quantité d'homopolymères (temps de polymérisation ≈ 85 min). 63
Figure 27 Influence de la variation de la durée du traitement Corona sur la quantité d'homopolymères (temps de polymérisation ≈ 70mn). 64
Figure 28 Influence du temps d'incubation à 25°C sur la quantité d'homopolymères (temps de polymérisation 102mn). 65
Figure 29 Influence de la température de polymérisation sur la quantité d'homopolymère. 66
Figure 30 Spectre GPC du polystyrène greffé d'un échantillon polymérisé pendant 270mn. 67
Figure 31 Influence de l'intensité du traitement Corona sur les différentes fractions de polymères. . . . 72

Figure 32 Influence du temps d'incubation à 25°C sur les différentes fractions de polymères. 73
Figure 33 Influence du temps de polymérisation sur les différentes fractions de polymères. 75
Figure 34 Effet de gel limité aux zones fortement traitées. 76
Figure 35 Effet de gel dû à la cellulose. 78
Figure 36 Influence du pourcentage de styrène sur les différentes fractions polymériques (pour un temps de polymérisation de ≈90min). 80
Figure 37 Influence du pourcentage de styrène sur le pourcentage de chaque fractions de polymère. . . 81

LISTE DES TABLEAUX:

Tableau I Composition d'une fibre de coton (7). 4
Tableau II Mécanisme de production de charges électriques pour les différentes zones. 9
Tableau III Comparaison des taux de greffage pour une initiation au rayon γ. 16
Tableau IV Conditions d'utilisation standards. . . . 31
Tableau V Récapitulatif des résultats de l'ESCA. . . 38
Tableau VI Test de mouillabilité pour le greffage en phase vapeur. 45
Tableau VII Tableau comparatif des énergies d'activation des initiateurs de polymères greffé. 57

Tableau VIII Résultats de l'analyse du polystyrène greffé. 68

Tableau IX Analyse d'un spectre GPC du polystyrène greffé en présence d'acétone (pendant 355min). . 77

Tableau X Influence du CBr_4 sur le polystyrène greffé. 82

LISTE DES SYMBOLES:

X°: Le rond ($^{\circ}$) signifie que l'espèce X possède un électron non apparié ou radical libre.

Ea: Energie d'activation.

m^2: Surface de l'échantillon.

R: Constante des gaz parfaits.

PS: Masse du polystyrène par échantillon.

T: Température en degré Kelvin.

k^1_{Re}: Constante de vitesse de terminaison par recombinaison entre polymères greffés.

k^2_{Re}: Constante de vitesse de terminaison par recombinaison entre homopolymères.

k^3_{Re}: Constante de vitesse de terminaison par recombinaison entre homopolymère et polymère greffé.

C_{tr}: Constante de transfert.

$\overline{DP}n$: Degré moyen de polymérisation.

$\overline{Mn}$: Masse molaire moyenne.

$\emptyset_{fibre}$: Diamètre de la fibre.

k_p: Constante de vitesse de polymérisation.

k_{tr}: Constante de vitesse de transfert.

k_{disp}: Constante de vitesse de terminaison par dismutation.

C°: Radical fixé sur cellulose.

R°: Radical non fixé sur la cellulose.

S: Styrène.

G: Polymère greffé sur la cellulose.

P: Polymère non greffé.

Pg_{h0}: Poids d'un échantillon greffé à zéro pour-cent d'humidité.

Pg_{h1}: Poids d'un échantillon greffé à une humidité constante.

PO_h: Poids d'un échantillon avant le greffage.

N: Nombre d'Avogadro

M_{PS}: Densité surfacique de polystyrène (g/m^2)

d_{PS}: Densité de polystyrène

S_p: Surface spécifique

M_{cel}: Densité surfacique de cellulose, grammage (g/m^2).

d_{cel}: Densité de la cellulose

1 INTRODUCTION:

La cellulose est un polymère naturel de grande importance. En effet, grâce à ses propriétés de surface, on peut fabriquer du papier. Pour cela il suffit de mettre des fibres en contact en présence d'eau. Il se développe alors des liaisons hydrogène qui donnent au papier sa cohésion.

Cette propriété ainsi que toutes les autres propriétés de surface de la cellulose sont à l'heure actuelle largement exploitées lors de l'addition de pigments inorganiques ou lors de l'encrage du papier (1). Cependant, pour certaines applications comme les composites ou les laminés par exemple, il faut modifier radicalement sa surface pour que la cellulose puisse adhérer à la matrice (2,3,4). Il en va de même lorsque la cellulose est un support pour des fonctions chimiques dont l'activité peut être hémostatique ou échangeuse d'ions (4,5,6).

Dans ce but, toute une gamme de techniques sont disponibles. Il en existe de très simples comme lorsque l'on colle du polymère sur du bois. Il en existe aussi de plus élaborées où le lien d'adhésion est développé par un agent de couplage (2) ou encore par copolymérisation de greffage.

Cette dernière technique consiste à activer le substrat, c'est-à-dire à y fixer des initiateurs, puis à le mettre en contact avec différents types de monomères. Cette technique de greffage sur la cellulose a été largement revue par

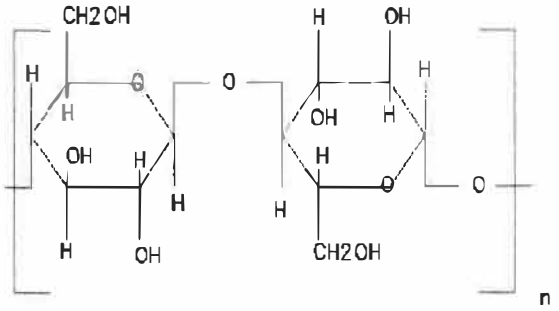
Hebeish et Guthrie (4). Dans cet ouvrage, on y rapporte des travaux où la cellulose est activée par des rayons gamma ou des initiateurs chimiques. Il s'agit de techniques complexes demandant dans le cas des rayons gamma des conditions de sécurités particulières. De plus, ces techniques conduisent à l'activation de la cellulose au complet, les propriétés globales du matériau sont souvent affectées ce qui n'est pas toujours recherché.

L'originalité de notre travail consiste à activer la surface de la cellulose grâce aux décharges Corona. Le procédé que nous allons étudier consiste à traiter la cellulose par Corona puis à l'imprégner d'un monomère qui va y polymériser. Notre étude bibliographique débutera par une revue des propriétés chimiques de la cellulose. Nous poursuivrons par l'analyse de la décharge Corona et nous terminerons par l'étude de la copolymérisation sur la cellulose.

2 LE CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE.

2.1 La cellulose.

La cellulose est le constituant principal de la cellule végétale. Il s'agit d'un polymère de glucose dont la structure est la suivante:



Ses propriétés chimiques sont dues à ses fonctions alcools et éthers. Elles en font un polymère hydrophile. A l'état natif, le degré de polymérisation de la cellulose est d'environ 3500. Ce polymère a un taux de cristallinité important (80%) (7). Ces zones cristallines sont peu accessibles. L'eau, l'oxygène de l'air y pénètrent difficilement. Cet important taux de cristallinité confère à la cellulose des propriétés mécaniques comparable à celle de la fibre de verre (2).

Au cours de cette étude, on a utilisé un papier fait de fibres de coton purifiées. L'analyse chimique détaillé de la fibre est présentée au tableau I.

Tableau I Composition d'une fibre de coton (7).

pourcentage massique	A l'état naturel	Purifié
Cellulose	88,6	92-94
Cires	0,7	
Acides pectiques	0,9	
Protéines	0,9	
Matières minérales	0,5	<0,1
Acides organiques	0,5	
Sucre	0,1	
Autres	0,8	
Eau	7	6-8

2.2 Les traitements physiques de surface.

Pour modifier chimiquement une surface polymérique, plusieurs techniques sont disponibles. Parmi les plus sophistiqués on trouve, le traitement par plasma conventionnel (décharges froides). Le plasma est un état de la matière où les atomes à l'état gazeux sont ionisés. Celui-ci peut modifier la surface d'un objet avec lequel il est en contact. Expérimentalement, ce procédé nécessite pourtant la mise en oeuvre de techniques élaborés. Le plasma est généré (8,9) sous pression réduite (0,01 à 10 Torrs) et dans des atmosphères parfois toxiques (ammoniaque, hydrure de silicium...). L'énergie d'activation nécessaire à l'obtention du plasma est transmise par des générateurs de champs électriques (dont la fréquence va de quelques hertz à plusieurs méga hertz). Dans le cas fréquent où l'on utilise les micro-ondes, il est alors indispensable de se protéger grâce à des cages de Faraday. Cependant malgré ces difficultés, pour greffer du fluor (10) ou un autre atome ou pour réduire la surface de la cellulose (11), on doit recourir à cette technologie.

Par contre lorsqu'il s'agit simplement d'oxyder un polymère, on choisit de préférence le traitement de flamme ou le traitement Corona. Le traitement de flamme consiste à effleurer la surface d'un polymère avec une flamme. Ce traitement est simple et s'adapte facilement à un processus en continu.

Le traitement Corona consiste à soumettre un substrat à une décharge électrique froide à pression atmosphérique (nous y reviendrons à la section 2.3). La décharge Corona est un phénomène qui se produit normalement dans l'air, seul la surface du substrat est traitée puisqu'elle seule est en contact avec le gaz. La profondeur de la modification est de quelques dizaines de nanomètres dans le cas de polymères conventionnels (12), dans le cas de la cellulose il ne s'agit que d'une dizaine de nanomètres (13). Sa principale application réside dans le traitement des polyoléfines. Ces polymères ont l'inconvénient d'avoir une très faible tension de surface. Ils ne sont donc pas imprimables avec les encres actuelles à base d'eau, ils n'adhèrent pas non plus d'une façon satisfaisante aux polymères qu'ils recouvrent. Grâce au traitement Corona à l'air libre, on forme des fonctions oxygénés à la surface du matériau, on accroît ainsi la composante polaire de sa tension de surface et on améliore les liens d'adhésion entre ces matériaux (14).

2.3 La décharge Corona.

La décharge Corona est une décharge électrique qui se produit à pression et température ambiante (15). Pour décrire plus précisément celle-ci, prenons deux électrodes métalliques et avec un générateur de courant continu, augmentons la différence de potentiel. A la figure 1 et tableau II, on se situe alors en (A). Le voltage n'est pas suffisant pour créer des paires (électrons, ions positifs); la seule source de charges dont on dispose, provient de la radio-activité naturelle et des rayons cosmiques qui ionisent quelques molécules. Le potentiel électrique attire ces charges, dites primaires, vers les électrodes. On obtient ainsi un faible courant. Si nous continuons à accroître le voltage, l'intensité n'augmente plus car le nombre de charges primaires est fonction de la radioactivité ambiante qui est constante.

Arrivant dans la zone (B), un nouveau phénomène se produit. Ce petit nombre d'électrons libres est maintenant si fortement accéléré, qu'ils acquièrent au cours de leur trajet libre suffisamment d'énergie cinétique pour pouvoir, lors de collisions, ioniser à leur tour d'autres molécules. On provoque alors une avalanche électronique (figure 2) qui produit une très grande quantité de charges dites secondaires.

Continuons de faire croître le voltage. Les collisions entre les électrons et les molécules deviennent si énergétiques, qu'il y a production d'un rayonnement UV. Ce rayonnement est capable d'ioniser les molécules neutres. Les charges produites initient à leur tour une avalanche électronique, le phénomène est donc auto-entretenu. L'ajout de ce nouveau mécanisme de décharge facilite le passage du courant et provoque une chute du voltage. C'est ici que ce situe Corona. L'énergie dissipée au cours de cette décharge est faible: quelques milli ampères, la température ne s'élève donc pas, la décharge est considérée "froide".

Mais si on augmente l'intensité, la violence des collisions entre les ions et les électrodes provoque l'élévation de la température. Elle devient suffisante pour permettre une thermoionisation. La formation d'arcs électriques est alors possible.

<u>Remarque:</u> Pour limiter le courant et l'échauffement, on interpose entre les électrodes, une couche de diélectrique, par exemple une plaque de quartz (14).

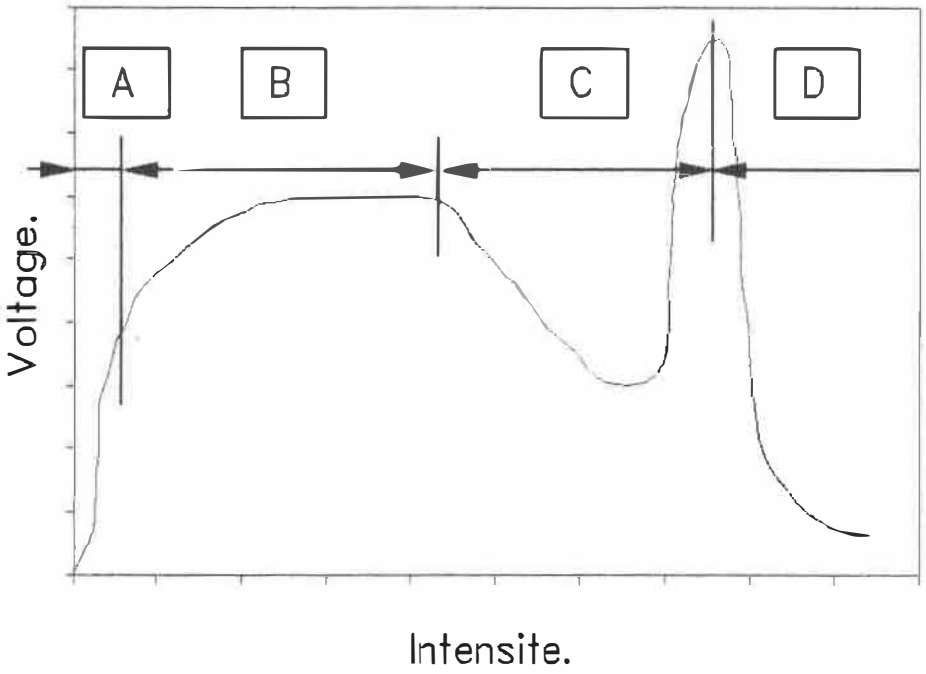


Figure 1 Graphique intensité-voltage d'une décharge électrique.

Tableau II Mécanisme de production de charges électriques pour les différentes zones.

A	B	C (Corona)	D
Radio-activité naturelle et rayons cosmiques			
	avalanches électroniques		
		Photoionisation	
			Thermoionisation

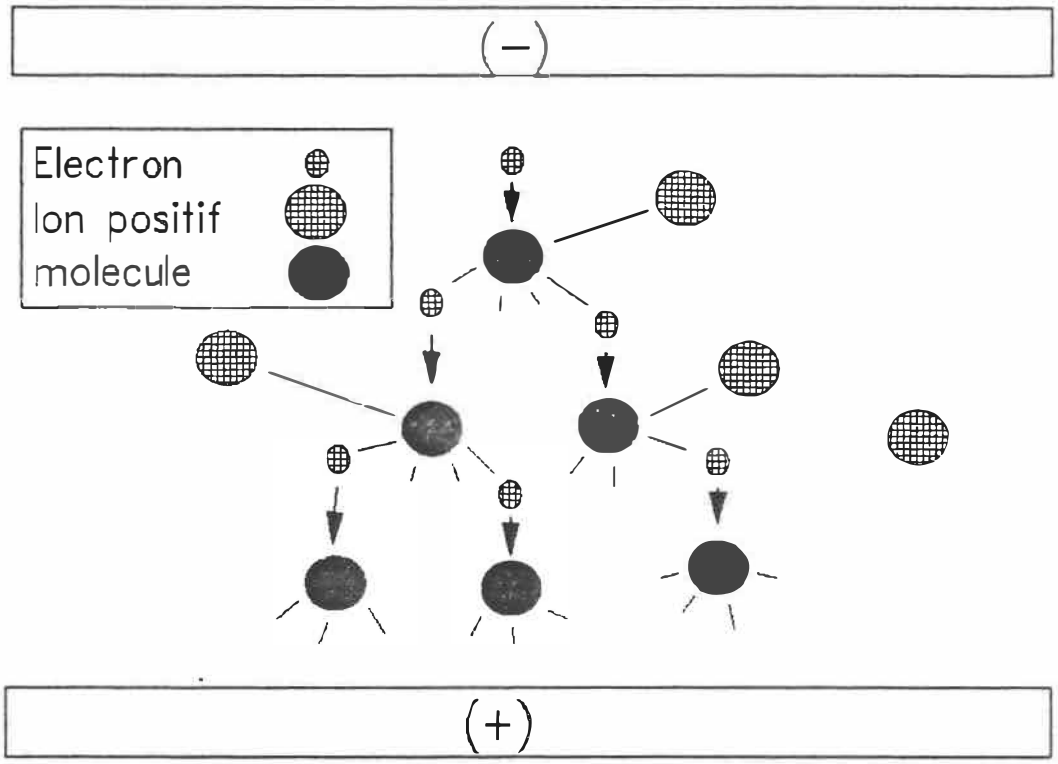


Figure 2 Schéma d'une avalanche électronique.

2.3.1 Action physico-chimique de Corona sur le substrat.

2.3.1.1 Les effets des électrons, des ions et des UV.

La décharge Corona peut modifier un substrat et ce même si le gaz qui se trouve entre les électrodes est un gaz noble comme l'hélium ou l'argon.

Parmi ces effets, on compte la formation d'électrets (dipôles électriques, homocharges ou hétérocharges). Cet effet électrostatique, que l'on observe surtout pour des décharges en courant continu, a été mis en application entre autre pour la fabrication de microphones, dans certains

procédés de séparation miniers et pour précipiter la poussière de l'air (14). Goring (16) a aussi observé la formation d'électret sur des films de polymère traités par décharge Corona en courant alternatif (60Hz).

On peut observer la formation de radicaux. En effet Wu et al. (17) ont étudié les décharges dans des micro-cavités du polyéthylène. Dans un milieu où l'oxygène est en quantité limitée et très rapidement consommé, ils ont observé la formation de radicaux piégés dans des molécules.

$$-[CH_2-(-CH=CH-)_n-C^{\bullet}H-CH_2]-$$

Radical stabilisé sur du polyethylène dégradé.

2.3.1.2 Les effets des gaz réactifs.

La décharge Corona peut agir par l'intermédiaire de l'oxygène, de l'azote et des autres espèces contenues dans l'air. Corona active ces espèces, qui migrent dans la porosité de la cellulose et réagissent alors avec la cellulose.

Sous l'action de décharges électriques, et en présence d'oxygène, l'azote donne naissance à tout une famille de composés, les NO_x (18). Ces composés peuvent se fixer sur la surface d'un polymère; par exemple Gerenser (12) et ses collaborateurs ont montré que Corona permet de fixer des

fonctions nitro ($-NO_2$) sur le polyéthylène. De même Demuth (13) a montré que l'azote se fixait sur la cellulose. Par analogie avec d'autres polymères, il suppose qu'il s'agit d'amine, oxydé au fur et à mesure de leur formation en composé nitro. Il semble donc que l'azote se fixe exclusivement sous forme de groupe NO_2, ceci est dû à la présence d'oxygène. Ce groupement nitro est incapable d'initier une polymérisation.

Kim, Evans et Goring (19) ont étudié la tension de surface et la force d'adhésion du polyéthylène traité par Corona dans certains mélanges gazeux. Il apparaît qu'avec de l'azote pur, on obtient une réponse caractéristique. Si l'oxygène (sous forme d'H_2O, de CO_2 ou d'O_2) est ajouté, on observe une réponse expérimentale identique à celle du polyéthylène traité sous oxygène pur. Pour ces facteurs, ainsi que pour la formation d'initiateurs de polymérisation, la présence d'oxygène inhibe l'effet de l'azote.

Activé par une décharge électrique, l'oxygène produit diverses espèces très réactives. Les plus importantes sont l'oxygène singulet $^1O_2$, l'ozone O_3 et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2. La réactivité de ces espèces entre elles et avec le substrat en présence d'un intense rayonnement UV, en fait des intermédiaires réactionnels dont la concentration est très vite limitée (20,21). Par contre les produits résultants de la réaction de ces espèces avec la cellulose s'accumulent.

Les espèces produites sont des peroxydes mono ou disubstitués, des fonctions aldéhydes, cétones, acides ou epoxys (22,23,24,25,26,12).

Après le traitement Corona, on a donc formation de tout une gamme de groupements fonctionnels fixés à la cellulose. Certains comme les peroxydes peuvent donner naissance à des polymérisations radicalaires. De plus, une partie des espèces gazeuses très réactives comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, vont diffuser dans la cellulose. En l'absence de rayonnement UV, leur durée de vie est plus grande (3 jours de demi-vie dans le cas de l'ozone (27)).

2.3.1.3 Formation de produit de dégradation de faible masse molaire.

Ces réactions ont aussi pour conséquence la formation de molécules oxydées de faible masse parmi lesquelles on compte les oligomères. Uehara et Sakata (28) ont mis en évidence ces espèces au cours de l'expérience suivante. Sur des fibres de bois traitées 120 min par une décharge Corona (60Hz), ils ont observés en IR des molécules oxydées. Mais après un simple lavage avec une solution 0.05 mole/l de soude, le pic d'absorption avait disparu. Au cours d'une expérience identique, mené sur le polyéthylène, Gerenser (12) et al. ont constaté la formation de molécules oxydées de faible masse.

La présence de ces produits de dégradation introduit un nouveau problème. Après le traitement, les fonctions oxydées, parmi lesquelles on compte les initiateurs de polymérisation, se situent en surface. Mais au fur et à mesure que le temps s'écoule, les molécules de faible masse qui portent ces fonctions chimiques migrent. Il s'en suit une dilution de ces espèces dans la masse du polymère. Par analyse ESCA, on montre que la quantité d'oxygène présent dans les 5 premiers nanomètres d'un film de polyéthylène traité diminue de 20% en 16 jours (12).

2.4 Méthode de greffage de la cellulose.

Bien qu'il existe toute une variété de techniques permettant de greffer la cellulose, cette étude se limitera à la polymérisation radicalaire car les décharges Corona créent des radicaux libres (17) et/ou des peroxydes (12).

2.4.1 Techniques d'activation radicalaire.

Pour créer des radicaux dans la cellulose, on dispose de méthodes très variées. On peut utiliser des activateurs chimiques comme le cérium, on peut aussi utiliser les rayons γ. Nous allons nous attarder à cette dernière technique car elle a fait l'objet d'un grand nombre de travaux de recherche.

Les radiations γ, produites généralement par une bombe au cobalt (29), sont très pénétrantes et affectent l'échantillon dans son volume. L'énergie de ce rayonnement est voisine de 1 MeV. Ceci est nettement supérieure à l'énergie nécessaire pour briser une liaison covalente carbone-carbone (E_{c-c} = 3.4eV), alors avec cette technique d'activation (30), on dégrade fortement la cellulose. C'est un de ses principaux inconvénients.

2.4.2 Conduite du procédé.

Le procédé de greffage peut être organisé de différentes façons. En irradiant la cellulose en présence de monomères,

l'initiation se fait indifféremment sur la cellulose et sur le monomère. Un fort pourcentage de polymères ne sera donc pas greffés. Si par contre, on irradie la cellulose en l'absence de monomères, les initiateurs se forment majoritairement sur la cellulose (31). Remarquons qu'alors, la durée de vie des initiateurs doit être importante. Sinon, lors de la mise en contact avec les monomères, les initiateurs seront désactivés.

Tableau III Comparaison des taux de greffage pour une initiation au rayon γ.

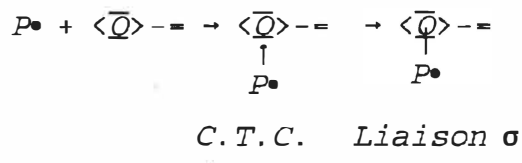
Activation et Polymérisation	Taux de greffage pour différentes doses de rayons γ
simultanée	20 à 47%
successive	22 à 83%

2.4.3 Les différents mécanismes de polymérisation dans la cellulose.

Outre le fait qu'il s'agisse d'une polymérisation radicalaire, la polymérisation dans la cellulose a certaines particularités. Plusieurs auteurs (32) ont observé un effet de gel. Cet effet aussi appelé effet Trommrsdorff est un phénomène au cours duquel la masse molaire croit. Ce phénomène est dû à l'augmentation de la viscosité du milieu. Cette augmentation réduit la mobilité des radicaux en croissance.

Ils ne peuvent plus réagir entre eux, la vitesse de terminaison diminue, on observe donc une augmentation de la masse molaire (33,34).

D'autre part certains auteurs, dans le cas de l'utilisation du styrène, ont proposé l'existence d'un mécanisme de transfert de charge (35). Les transferts de charges sont des forces d'interactions faibles mettant en jeu un donneur d'électron (le radical) et un accepteur (le noyau benzénique). Ces forces permettraient aux homopolymères de rester fixés sur la cellulose comme s'ils étaient greffés. Par la suite, certains de ces complexes donneraient lieu à la formation de liaison σ stable.



2.4.4 Effet du solvant.

La cellulose, du fait de sa cristallinité et de son hydrophilie, est un matériau inaccessible aux produits chimiques comme le styrène. Il est donc nécessaire d'utiliser un solvant pour faciliter la diffusion (36). Celui-ci doit être à la fois compatible avec la cellulose et avec le monomère. Les alcools et les mélanges d'alcools ont été

étudiés par Davis et al. (37). Le méthanol et l'éthanol semblent être les meilleurs agents compatibilisants pour le système styrène-cellulose.

En utilisant le méthanol avec le styrène, ces mêmes auteurs ont comparé l'activation par rayon γ et par UV (utilisé avec des photo-sensibilisateurs). En faisant varier le pourcentage de solvant, ils observent un maximum de greffage. Ce maximum se produit aux alentours de 30% de concentration en monomère pour l'activation par γ. Par contre pour l'activation par UV, ce maximum se produit aux alentours de 80-90%. Cette différence est attribuée (38) au fait que pour l'activation UV, la polymérisation a lieu en surface. Par contre avec l'activation par γ, la polymérisation a lieu dans la cellulose. Donc la diffusion du monomère et la mobilité des chaînes en croissance seront différemment affectées par une modification du pourcentage de solvant. Ceci expliquant le décalage de ce maximum.

Cette interprétation pourrait être encore développée. Comme le décrit Guthrie (38), les deux facteurs à surveiller sont la concentration du styrène sur le site de polymérisation et la mobilité des chaînes en croissance.

- Pour accroître la concentration en styrène ([S]) au coeur de la fibre, le méthanol et le styrène sont nécessaires donc il y a un mélange optimal voir la figure 3. Par contre

en surface seul le styrène est nécessaire donc l'optimum correspond à 100% de styrène.

- D'autre part la mobilité des chaînes en croissance dans la cellulose est accrue par le méthanol qui mouille la cellulose. En surface, le méthanol n'a pas d'influence.

- En combinant ces influences pour obtenir l'expression de la masse molaire, on aboutit à des courbes qui reproduisent les mêmes tendances que dans la réalité.

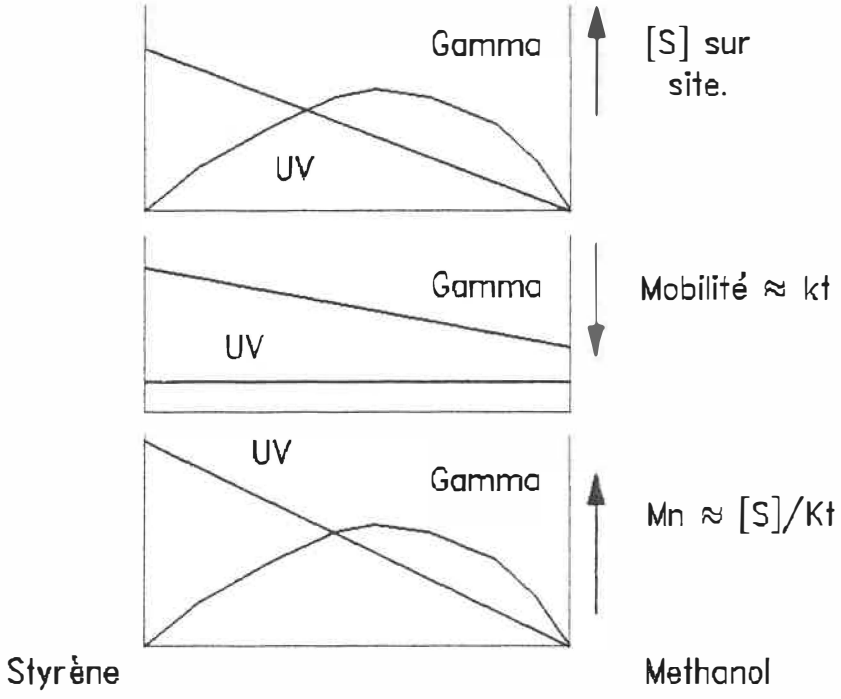


Figure 3 Influence du mode d'initiation (rayons γ et UV) sur la position du maximum.

2.5 Méthodes de caractérisation de la cellulose greffée.

L'intérêt des recherches sur le greffage ne réside pas seulement dans l'exploration de nouveaux procédés, il réside aussi dans la mise au point de techniques d'analyse adaptées au problème de la cellulose greffée.

2.5.1 Caractérisation de l'hydrophilie.

L'affinité de la cellulose greffée avec l'eau a fait l'objet d'une attention particulière (39). Expérimentalement on mesure l'accroissement de poids en fonction de l'humidité. Définissons tout d'abord l'augmentation de poids:

$$\begin{pmatrix} Augmentation \\ de\ poids \end{pmatrix} = \frac{Pg_{h1} - Pg_{h0}}{PO_{h0}} * 100$$

Ce pourcentage est défini par rapport à la masse de cellulose et pas par rapport à la masse totale. On se rend compte alors que dans la majorité des cas, le greffage ne perturbe pas la cellulose. Dans certains cas pourtant en greffant de l'acide acrylique, on provoque une décristallinisation de la cellulose. L'échantillon, plongé dans l'eau, peut alors absorber jusqu'à 30 fois son poids (5). Dans notre cas pourtant le traitement est superficiel et la cristallinité n'est pas modifiée par le traitement Corona (40,28).

2.5.2 Caractérisation des copolymères.

2.5.2.1 Preuve de greffage.

Pour distinguer les homopolymères (polymères synthétiques non fixés à la cellulose), des copolymères (cellulose-polymère synthétiques), on peut laver la cellulose greffée avec un solvant du polymère. Cette technique est très simple, mais rien ne garanti que les homopolymères formés à l'intérieur de la cellulose ne soient pas enchevêtrés au point que leurs extractions soient impossibles. La mesure du pourcentage de polymère greffé est donc toujours surévaluée. Huang (41) a mis au point une technique intéressante pour obtenir le pourcentage exact de greffage. Après avoir extrait les homopolymères par lavage, la cellulose, préalablement acétylée, est solubilisée. L'échantillon ne peut plus retenir les homopolymères qui peuvent donc être extraits. Huang trouve ainsi que, pour la cellulose greffée dans la masse par irradiation gamma, le taux de greffage déterminé par simple lavage est surévalué de 23% environ. Parallèlement Taga et Inagaki (42) ont amélioré le procédé d'extraction en réduisant en poudre les échantillons avant de faire l'extraction au Soxlhet. Ils ont pu ainsi extraire les 20% d'homopolymères réputés inextractibles. Il suffit donc de rapprocher les homopolymères de la surface (en réduisant l'échantillon en poudre) pour obtenir une extraction satisfaisante. Alors avec le procédé Corona, ce problème d'extraction ne se pose donc

pas puisque la copolymérisation qu'il induit se produit en surface.

Une autre technique a été mise au point (43,44) pour séparer les copolymères des homopolymères. Elle consiste à dissoudre l'échantillon dans des conditions chimiques relativement douces. Ainsi le copolymère porte à son extrémité quelques groupements cellulosiques alors que l'homopolymère n'en contient pas. Les auteurs ont mis au point une technique de séparation par chromatographie sur couche mince. Pour confirmer cette méthode, ils ont analysé les polymères extraits en infra-rouge et on peut conclure que la séparation est efficace. Pourtant il faut être prudent. Il y a une nette différence entre peu de groupements cellulosique et pas de groupements. Pour qu'une chaîne soit greffée, il suffit d'un seul groupement cellulosique.

2.5.2.2 Détermination des caractéristiques du copolymère.

On rapporte dans la littérature (45) certains travaux concernant l'analyse du copolymère (cellulose-polymère synthétique). La technique mis au point est la suivante. Tout d'abord, on isole le copolymère en dissolvant la cellulose et les homopolymères. La partie cellulosique du copolymère est alors convertie en carbanilate. Le copolymère obtenu (cellulose tricarbanilate-polystyrène) est soluble dans une grande variété de solvants. On peut procéder ainsi à une

analyse en diffraction de la lumière qui nous permet d'obtenir la masse molaire des deux fractions.

Il existe aussi des techniques plus simples où l'analyse porte uniquement sur le polymère synthétique. Pour isoler celui-ci, on décompose la cellulose. On peut procéder par hydrolyse, acétolyse ou attaque enzymatique.

L'hydrolyse de la cellulose se fait en milieu acide d'une façon catalytique. On peut utiliser l'acide sulfurique (43) (H_2SO_4) ou l'acide hypochlorique (HClO). L'utilisation de l^Xxcide sulfurique a un inconvénient majeur, lorsqu'il s'agit de copolymère de styrène. En effet, le groupement phenyl est susceptible d'être sulphoné. La calibration de la mesure de la masse molaire devient alors impossible.

L'acétolyse de la cellulose (46) se fait dans un mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique additionné de traces d'acide sulfurique pour éviter comme précédemment la sulfonation du polystyrène.

2.6 Objectifs:

Dans la littérature, on voit que beaucoup de travaux ont été effectués dans le domaine de l'activation du polyéthylène par Corona (12 et références citées). Pourtant la cellulose a fait l'objet de beaucoup moins d'études (13). D'autre part, de nombreux chercheurs (4) ont étudié l'activation de la cellulose par des techniques complexes (rayons γ, initiateurs chimiques) et certains ont émis le doute que Corona soit capable de greffer la cellulose (47). Cependant, il faut noter que d'autres chercheurs (48,49) sont parvenus à greffer des monomères grâce à l'activation Corona.

Notre premier objectif sera de poursuivre l'exploration et l'optimisation de ce procédé. Dans une deuxième partie, nous chercherons à comprendre le mécanisme de ce greffage. L'analyse physique des copolymères formés, la comparaison avec d'autres méthodes de greffages, nous y aideront. Notons d'ailleurs que l'utilisation de la GPC permettra non seulement de déterminer la masse molaire moyenne mais aussi la distribution de la masse molaire de ces polymères. Ce type de travail n'a, à notre connaissance, jamais été fait.

3 PARTIE EXPÉRIMENTALE:

3.1 Préparation des échantillons:

3.1.1 Le substrat cellulosique.

Le greffage a été effectué sur le papier filtre Whatman n°42. Il s'agit d'un papier sans cendre, la cellulose est donc très pure. D'autre part, son uniformité et sa reproductibilité ont fait l'objet d'un soin particulier.

3.1.2 Le monomère et le solvant.

Le styrène a été utilisé dans ce travail car lors des études de greffage sur la cellulose, ce fut un monomère modèle. Le styrène a été distillé sous vide pour en retirer l'inhibiteur et les oligomères. Par la suite il fut conservé à 4°C environ. Le solvant (qui joua le rôle de compatibilisant) fut le méthanol de grade A.C.S.

3.1.3 La décharge Corona.

Pour traiter les échantillons par décharge Corona, nous avons construit une cellule à symétrie radiale (figure 4). Elle est constituée de deux supports en plexiglas maintenus parallèles, à une distance précise. Les électrodes sont assujettis au support. La plaque de diélectrique en quartz est maintenu grâce un guide sur l'électrode inférieure. L'air contenu entre les électrodes, n'est pas renouvelé durant le

traitement. On retrouvera les principales dimensions du système sur la figure 4.

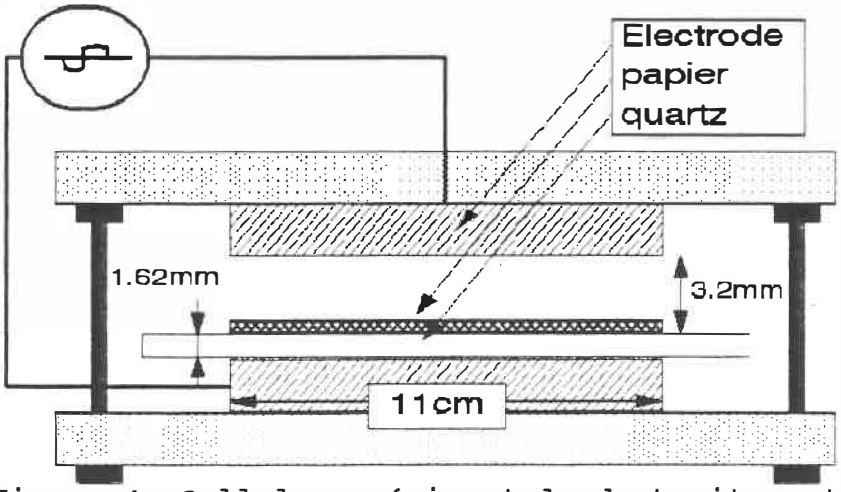


Figure 4. Cellule expérimentale de traitement Corona.

Le système d'alimentation permet de créer une décharge électrique en courant alternatif. Pour accorder l'impédance des circuits, la fréquence a été maintenue à 3.6 kHz. On notera que la fréquence de la décharge (compris entre 800 Hz et 3000 Hz) n'affecte pas le traitement du polyéthylène (50). Les caractéristiques courant-voltage de la décharge Corona sont présentées à la figure 5. On remarquera l'hystérésis dû à la difficulté d'initier le processus. En effet, la décharge Corona est un processus auto-entretenu mais l'initiation dépend de la création de charges primaires qui sont générées par la radioactivité naturelle.

Ce système est très sensible: une faible variation de voltage (3%) fait varier l'intensité dans de grande propor-

tion (60%). C'est pourquoi, on mentionne toujours l'intensité du courant de préférence au voltage. Dans les conditions standards l'intensité est maintenue à 15 mA pendant 1mn. Enfin les expériences furent effectuées à la température de 23 ± 1°C avec une humidité relative variant de 24% à 34%. Pour chaque expérience, ces paramètres sont précisés (cf annexes).

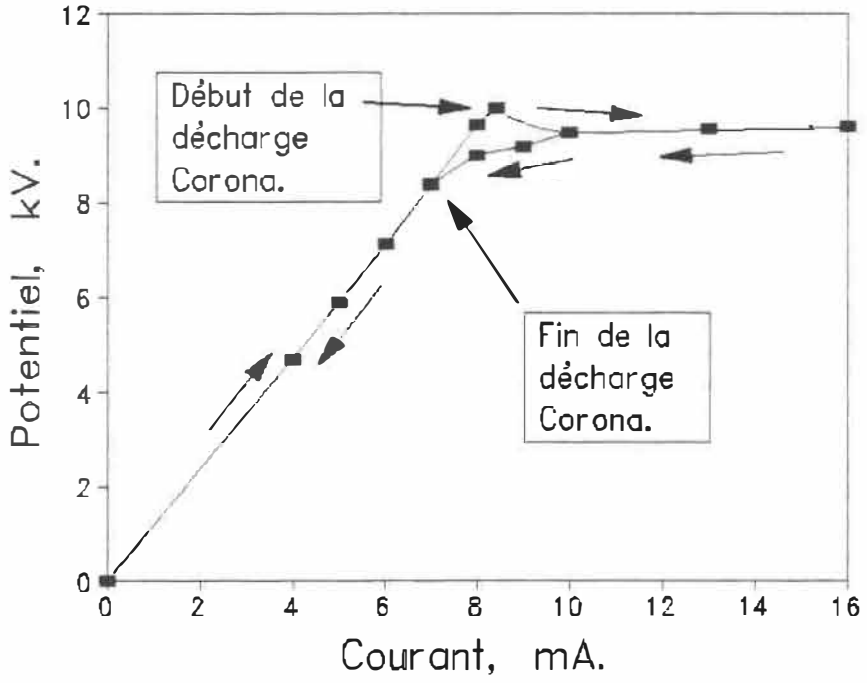


Figure 5 Graphique intensité-potentiel du système expérimental.

3.1.4 La séquence de polymérisation.

La séquence des opérations (activation, polymérisation) a une grande importance. Dans le but de favoriser le greffage au détriment de l'homopolymérisation, on a choisi d'activer la cellulose seule, puis de la mettre en contact avec le monomère.

3.1.5 L'incubation.

L'incubation correspond au laps de temps écoulé entre l'activation par Corona et la polymérisation. L'incubation a été effectuée à l'air libre et à température ambiante. Cependant, pour certaines expériences, le papier filtre a séjourné à une température supérieure à celle de la pièce. Dans ce cas, l'échantillon était placé entre les deux plaques chauffantes d'une presse. Grâce à la grande inertie thermique du système, une température précise a pu être maintenue pour des laps de temps relativement courts (1 mn).

3.1.6 La polymérisation.

La polymérisation peut se produire en phase liquide ou en phase gazeuse. Pour polymériser en phase gazeuse (51), on a placé l'échantillon dans un ballon relié à la fois à une source de styrène et à une source de vide. L'atmosphère de vapeur pure est obtenue par des purges successives de vapeur de monomère. La température est de 25°C.

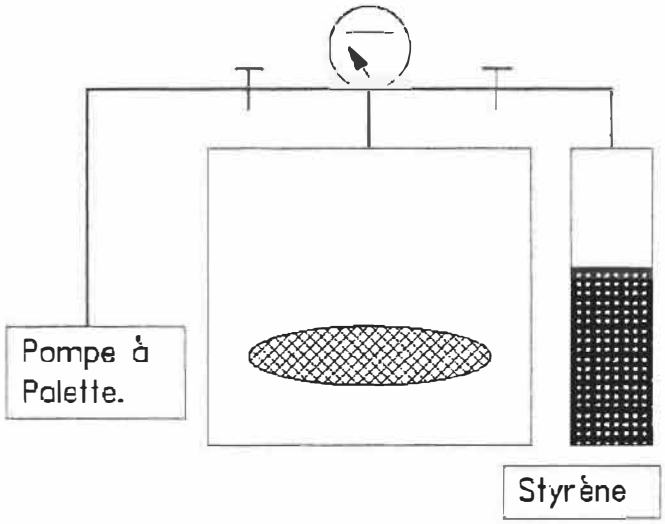


Figure 6 Montage permettant la polymérisation en phase gazeuse.

Pour la phase liquide, on a utilisé un ~~mo^Xxage~~ montage conventionnel de polymérisation où l'atmosphère et la température peuvent être contrôlées précisément (voir figure 7). Pour débuter la polymérisation, le réacteur est rempli avec 400 ml de mélange solvant-styrène. Sous barbotage d'azote (prépurifié de la compagnie Medigaz) et forte agitation, on fait monter la température à la valeur choisie. L'agitation est alors arrêtée. Lors de l'introduction des échantillons, pour éviter la contamination du réacteur avec l'oxygène, on augmente momentanément le débit d'azote. En fin de polymérisation pour désactiver les radicaux, les échantillons sont plongés dans un mélange eau-méthanol additionné de métabisulfite de sodium ($Na_2S_2O_5$) pour une période de 5 minutes. Le lavage permet aussi de diluer le styrène. Les échantillons

sont ensuite placés dans un four à 80°C sous un vide partiel (0.3 x 10^5 Pascals environ) pendant une nuit.

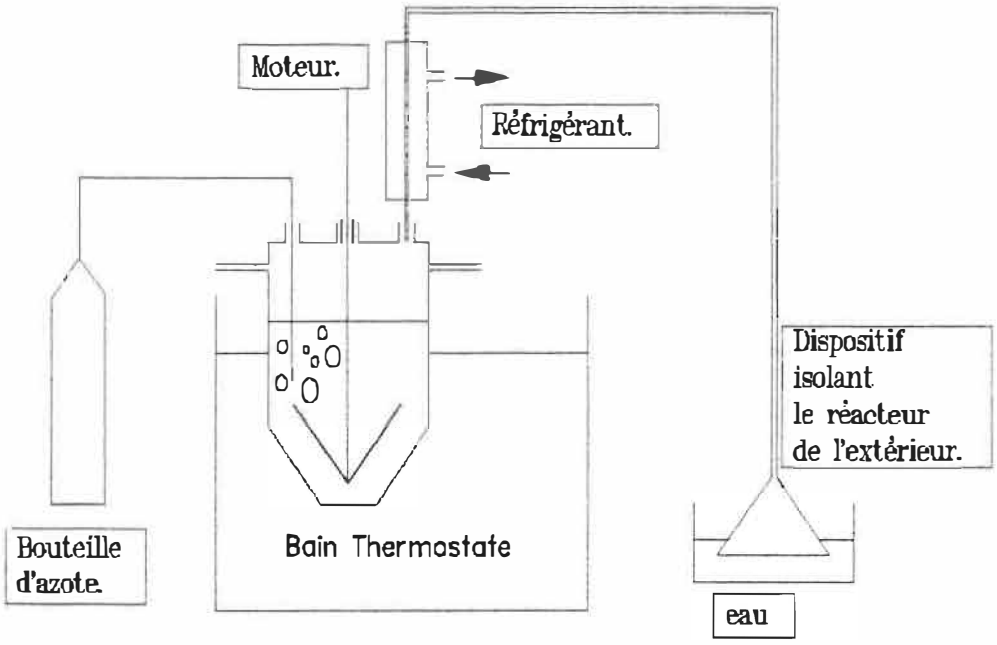


Figure 7 Montage expérimental de polymérisation en phase liquide.

3.1.7 Les conditions standards.

Tableau IV Conditions d'utilisation standards.

Étapes	Paramètres	Valeur standard.
Décharge Corona	Intensité	15 mA
	Durée	1 minute
Incubation	Durée	5 minutes
Polymérisation	Composition du mélange	50:50 Méthanol:styrène
	Température	50°C
Lavage	Durée	5 minutes
Séchage	Température	≈ 80°C
	Durée	12 heures

3.2 Caractérisation physico-chimique de la cellulose greffée.

3.2.1 Les analyses gravimétriques.

La densité surfacique de polymère déposé, est défini ainsi:

$$M_{PS} = \frac{Pg_{h1} - PO_{h1}}{Surface\ du\ papier} \left(\frac{g}{m^2}\right)$$

Notons que le papier filtre Whatman n°42 pèse environ 100g/m², donc la densité surfacique est approximativement égale au pourcentage d'augmentation de poids.

Le poids du papier a été mesuré à humidité constante avant et après le traitement. Mais sur la période d'expérimentation, l'humidité du laboratoire n'a pu être maintenue constante, donc les expériences ont été menées à des humidités différentes. Pour pouvoir comparer les expériences entre elles, il faut donc s'assurer que l'humidité de la pièce est bien mesurée et que la cellulose traitée absorbe la même quantité d'humidité que la cellulose non traitée. On a donc pris deux échantillons: le premier non traité et le second greffé. Leurs masses ont été mesurées 250 secondes après avoir été retirées d'une étuve sous vide (ce sera la référence) et à l'équilibre à différentes humidités relatives. On a ensuite calculé le pourcentage d'eau absorbée par rapport à la référence (voir annexe), voir la figure 8.

On remarque tout d'abord que la précision de la mesure de l'humidité est de ±3% d'humidité environ. Remarquons aussi que la cellulose traitée absorbe moins l'humidité que la cellulose non traitée. Cette différence est de 0.1% d'eau en moyenne ce qui est minime. Donc pour toutes les mesures gravimétriques, l'erreur est évaluée à ± 0.2 g/m².

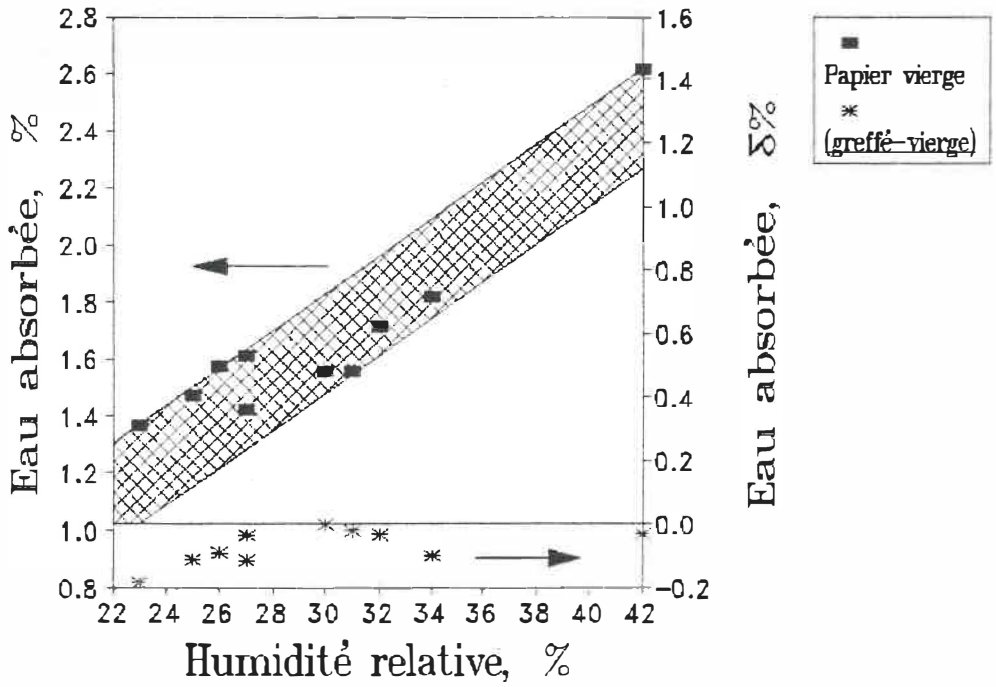


Figure 8 Influence de l'humidité relative sur la masse de la cellulose.

3.2.2 Mesure de l'hydrophobie.

Pour mesurer l'affinité à l'eau des échantillons traités, l'angle de contact apparent d'une goutte d'eau fut déterminé. Toutefois lorsque le traitement est très faible, la goutte d'eau est presque immédiatement absorbée par le papier. A ce moment là on mesure le temps mis par le papier pour absorber la goutte d'eau. Cette goutte d'eau a bien sûr toujours le même volume: .0092 ± .0003 ml. Toutes les valeurs obtenues

sont la moyenne d'au moins trois mesures successives à des emplacements différents.

3.2.3 Analyse par ESCA.

La composition chimique de la surface des échantillons fut analysée grâce à l'ESCA. Brièvement, cette technique consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec des rayons X puis à étudier l'énergie des photo-électrons émis. Cette analyse de surface (les électrons ne peuvent traverser plus de 1 à 5nm dans le solide) permet de connaître la composition atomique ainsi que le degré d'oxydation des espèces présentes.

L'analyse des échantillons a été faite dans le Laboratoire de Surface de l'École Polytechnique de Montréal. L'appareil utilisé est un ESCALAB MK II avec une source de rayons X ayant une anode en magnésium. L'interprétation des spectres a été faite en utilisant les données des travaux de Gray (52) et Ahmed et al. (53).

3.3 Caractérisation du copolymère.

3.3.1 Extraction et mesure de la masse molaire des homopolymères.

Pour extraire les homopolymères des échantillons, ceux-ci furent lavés à l'acétone dans un appareil de Soxhlet pendant un minimum de 24 heures. La solution d'homopolymère ainsi obtenue fut concentrée. Notons que les homopolymères sont légèrement colorés, donc dégradés. La masse molaire que nous utilisons dans la partie discussion est probablement sous-évaluée. On remarquera pourtant que les valeurs de polydispersité obtenues sont telles que cette dégradation peut être considérée comme négligeable.

Ayant obtenu le polymère, on a déterminé la distribution des masses molaires à l'aide d'une GPC de Waters modèle 150C. La colonne est une Jordi Gel Mixed Bed (50cm x 10mm). Le solvant est le chloroforme. Le débit est de 1 ml/mn. La température d'opération est de 25°C. L'étalonnage de la GPC a été fait en utilisant 9 standards fournis par Waters. La courbe de calibration est obtenue avec un modèle polynômial de degré 3 (Voir Annexe).

3.3.2 Dissolution et mesure de la masse molaire des copolymères.

L'extraction du polystyrène des copolymères se fait grâce à une acétolyse (46). L'échantillon de 1 gramme environ et

dont on a extrait les homopolymères est placé dans un ballon. On ajoute 75 cm^3 d'acide acétique, 75 cm^3 d'anhydride acétique et 0.75 ml d'acide sulfurique concentré. Le mélange est chauffé à reflux pendant 2 heures. On filtre le milieu sur un Büchner. Le polystyrène non dissout s'y retrouve. Il est lavé deux fois à l'acide acétique. Puis lavé à l'eau jusqu'à ce que l'odeur d'acide ne se distingue plus. Enfin il est lavé au méthanol. Le polystyrène toujours au fond du filtre est séché sous vide à 100°C pendant environ 2 heures. On lave le filtre et le réacteur avec du toluène chaud pour dissoudre le polystyrène et le toluène est évaporé. Le résidu est transparent et clair, il n'y a donc pas de dégradation.

Comme précédemment le polystyrène est analysé en chromatographie par perméation de gel. Pour analyser les spectres présentant deux pics, on a procédé de différentes façons. Si les pics sont bien résolus, leurs caractéristiques respectives sont obtenues en modifiant les bornes d'analyse du traceur de courbe. La proportion entre les fractions polymériques, est calculée en faisant le rapport des surfaces des pics. Si les pics ne sont pas résolus, on digitalise le spectre (soit grâce à une table à digitaliser, soit en rentrant les données à la main). Par la suite, les pics sont déconvolués en postulant que la distribution des masses molaires des polymères est la somme de deux gaussiennes (54).

4 RÉSULTATS:

4.1 Effet du traitement Corona.

4.1.1 Analyse ESCA.

L'analyse ESCA permet de connaître très précisément l'état chimique de la surface. Cette analyse se limitera à l'étude du carbone car bien que l'azote se fixe sur la cellulose, la résolution de l'appareil ne nous permet pas de déconvoluer ces spectres.

Le spectre du pic du carbone de la cellulose non traité (figure 9) et celui de la cellulose traitée (figure 10) furent comparés. Les observations suivantes ont été faites:

- Pour le pic situé à 285 eV, on constate dans le cas de la cellulose non traitée qu'il est faible. Il correspond au carbone non oxydé et est probablement dû à la présence d'une couche mince d'acide gras en surface. Dans le cas de la cellulose traitée, le pic a été réduit de 50%. Cette couche d'acide gras est donc assez facilement soustraite ou oxydée par Corona.

- Le pic situé à 287 eV correspond aux atomes de carbone liés à un oxygène (degré d'oxydation +I). Il s'agit là du pic le plus intense, puisque 5/6 du carbone de la cellulose a ce degré d'oxydation. Avec le traitement, on ne remarque pas de modification majeure.

- Le pic situé à 288.7 eV correspond au carbone lié à deux atomes d'oxygène (degré d'oxydation +II). Il représente

1/6 du carbone de la cellulose. On remarque que la taille de ce pic augmente lorsque la cellulose est traitée. La preuve est faite que Corona oxyde la cellulose.

- Le dernier pic situé à 290 eV correspondant cette fois au carbone au degré d'oxydation +III. Ce pic n'est pas présent dans la cellulose non traitée, mais après le traitement Corona, il apparaît.

L'activité de Corona est donc double: premièrement, elle oxyde ou volatilise la couche supérieure du matériau faisant ainsi un nettoyage de surface. Deuxièmement la cellulose est oxydée.

Tableau V Récapitulatif des résultats de l'ESCA.

Espèces chimiques	Énergie de liaison (Ev)	Pourcentage dans la cellulose		
		vierge		traité
		théorique(*)	expérimentale	
C	285	0	6.6	3.7
C-O	287	83.3	80.16	76.1
O-C-O	287.7	16.7	13.24	16.3
O-C=O	290	0	0	3.9
Rapport	O/C	0.83	0.75	0.8

⊗ basé sur la structure de la cellulose

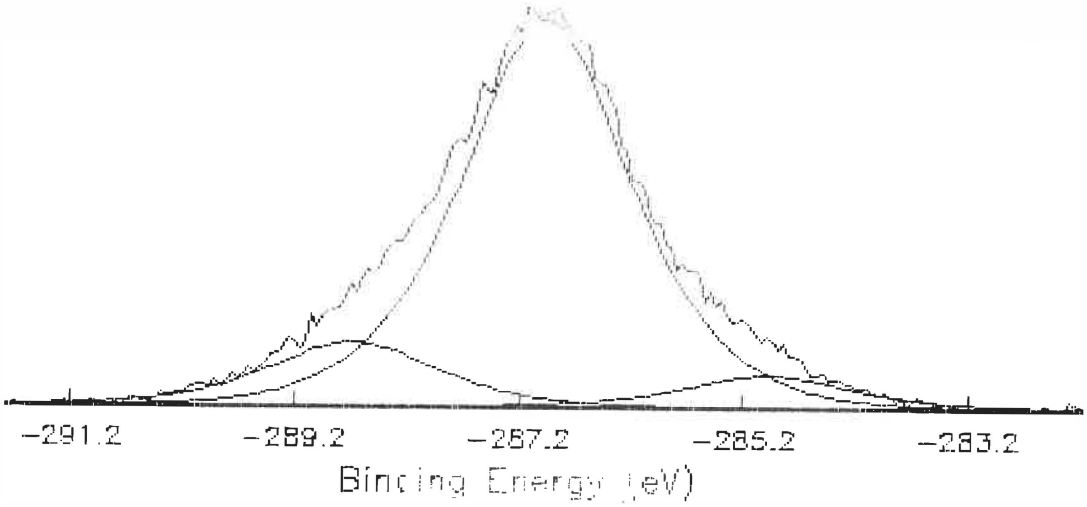


Figure 9 Spectre ESCA expérimental (courbe supérieure) et déconvolué (courbes inférieures) du papier filtre non traité.

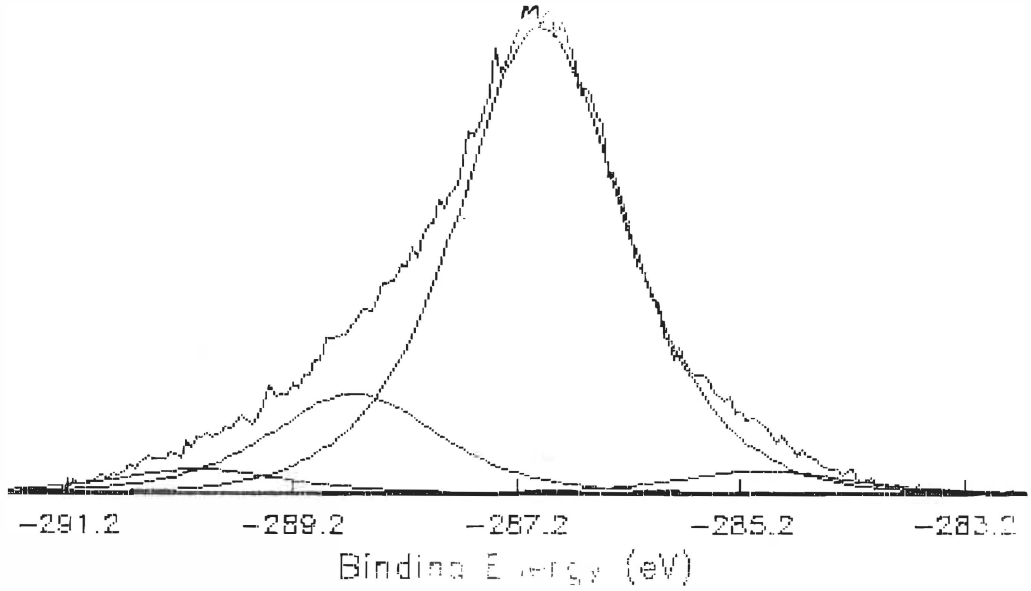


Figure 10 Spectre ESCA expérimental (courbe supérieure) et déconvolué (courbes inférieures) du papier filtre traité par décharge Corona (Conditions de traitement: 1 minutes, 15 mA).

4.1.2 Analyse par microscopie électronique à balayage.

Une microphotographie d'échantillon non traité est présenté à la figure 11. On remarque deux sortes de fibres,

des fibres d'un diamètre approximatif de 25µm et des fibrilles de 1 µm de diamètre ou moins. La présence de ces fibrilles est due au traitement mécanique que l'on a fait subir à la fibre pour obtenir du papier filtre. L'organisation de cet ensemble de fibres est assez aléatoire.

En observant les échantillons traités par Corona durant 1 min à 15 mA (figure 12), on se rend compte de différents changements. Par endroits les fibrilles sont brisées, comme le montre le détail de la figure 13 alors que les grandes fibres demeurent intactes.

En traitant les échantillons d'une façon excessive, soit 10 min à 15 mA, on observe que l'échantillon, observé à contre-jour, est perforé. Ces perforations peuvent aussi être observé sur la microphotographie de la figure 14. Ceci s'explique de la façon suivante. Le papier à une porosité qui n'est pas parfaitement uniforme. En certains points, elle est plus grande. Comme la cellulose est un isolant électrique, cela signifie qu'en ces points la résistance est plus faible. Lors du traitement du papier par Corona le courant va s'y concentrer. Au fur et à mesure que celui-ci se poursuit la cellulose s'y dégradera . Cette zone de faiblesse sera donc encore plus faible. Le courant s'y concentrera d'autant plus. Ceci aboutira à la perforation du papier. Il est donc nécessaire de maintenir le temps d'exposition à une valeur

faible pour que le traitement soit aussi homogène que possible.

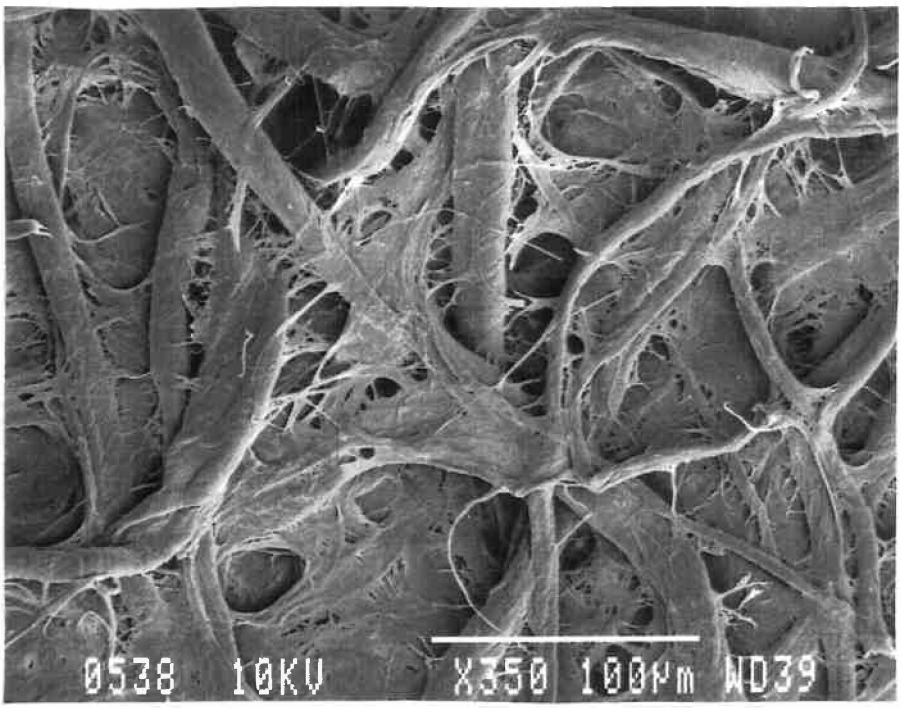


Figure 11 Microphotographie d'un papier filtre non traité.

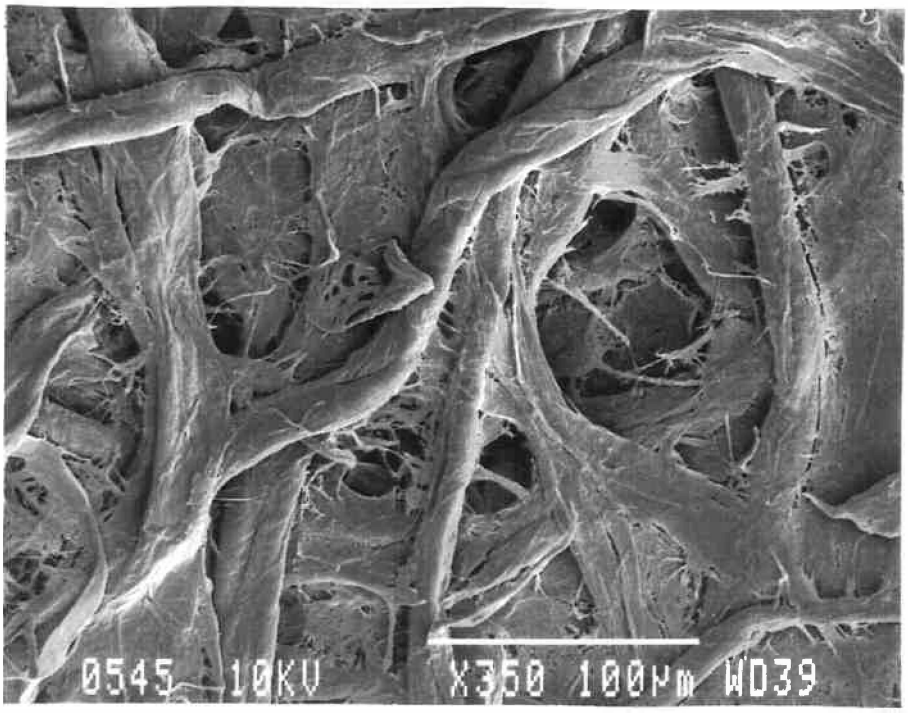


Figure 12 Microphotographie d'un papier filtre traité par Corona. Conditions de traitement: temps 1min, courant 15mA.

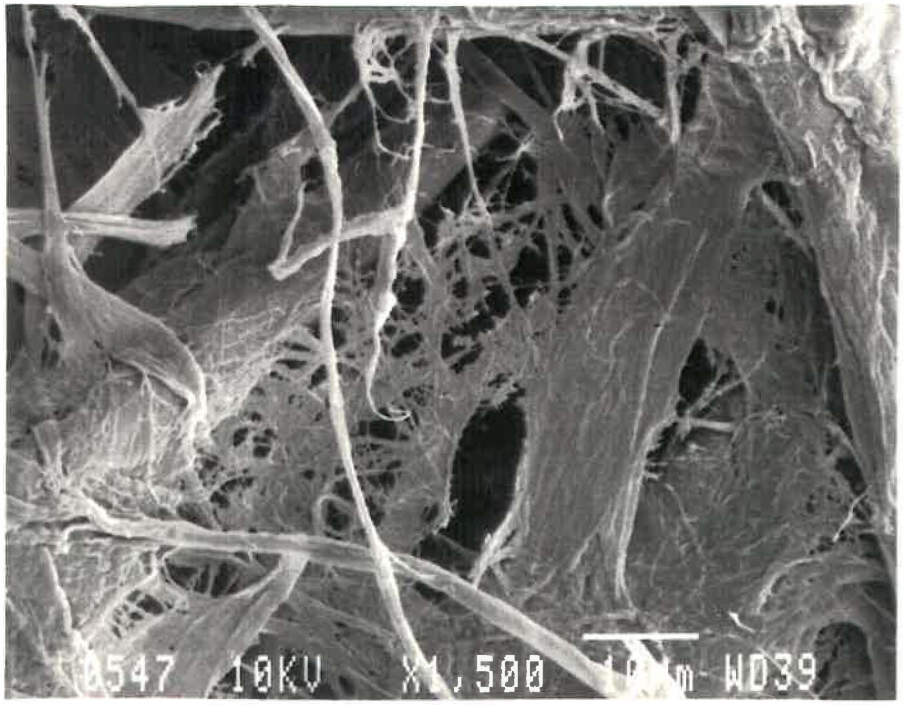


Figure 13 Microphotographie d'un détail de papier filtre traité par Corona. Conditions de traitement: temps 1mn, courant 15mA.

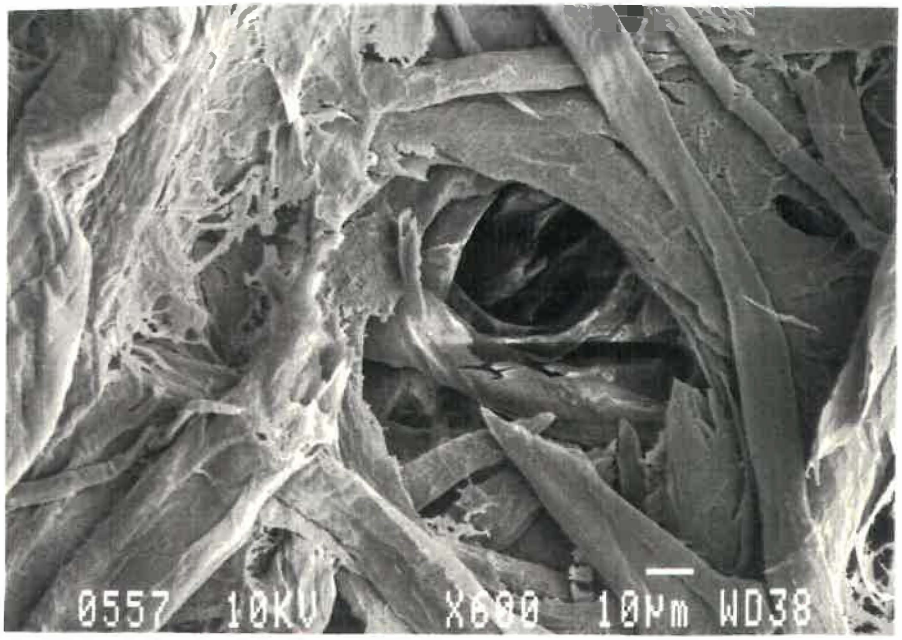


Figure 14 Microphotographie d'un échantillon fortement traité par Corona. Conditions de traitement: temps 10mn, courant 15mA.

4.2 La polymérisation en phase gazeuse.

L'analyse la plus sensible dont nous disposons consiste à mesurer le temps que met une goutte d'eau de taille déterminée à pénétrer dans l'échantillon. Grâce à cette analyse on constate que le traitement Corona suivi de la mise en contact avec des vapeurs de styrène permet de modifier légèrement le caractère hydrophobe de la cellulose (tableau VI). Pourtant avec une analyse ESCA, on ne distingue pas de modifications. On peut donc conclure que ce traitement est très peu efficace. Ceci n'est pas surprenant puisqu'avec une activation par rayons γ certains auteurs (51) ont abandonné cette technique de polymérisation en phase gazeuse au profit d'une polymérisation en phase liquide (plus performante).

Tableau VI Test de mouillabilité pour le greffage en phase vapeur.

Numéro de l'échantillon	Temps de traitement Corona (sec.)	Temps de mouillage moyen (sec.)
1	10	10.
2	20	13.
3	40	11.
4	80	10.
5	160	13.
non traité	0	4.
Intensité du traitement 15 mA.		
Temps de mise en contact avec les vapeurs: 12 heures.		

4.3 La polymérisation en phase liquide.

Certains articles (35) stipulent que le greffage de la cellulose, initiée par rayons γ, peut se faire en présence d'oxygène. Cependant au cours de notre expérimentation, il a été impossible d'obtenir des résultats similaires avec une activation par décharge Corona. On peut attribuer cet échec au fait que lors de l'irradiation γ, la polymérisation a lieu au sein même de la cellulose, donc relativement à l'abri de l'oxygène de l'air. Par contre, avec Corona, la polymérisation a lieu à la surface, celle-ci est donc affectée par la concentration d'oxygène dans l'air.

4.4 Caractérisation physico-chimique de la surface.

La première expérience a consisté à mesurer l'accroissement de poids de la cellulose traité. Pour des conditions variées, on dépose entre 0.5 et 20 g/m² de polystyrène. L'affinité de la cellulose traité avec l'eau semble avoir aussi varié de façon significative: pour des échantillons fortement traités, le papier devient hydrophobe (temps de pénétration de la goutte supérieure à 3 minutes, angle de contact supérieur à 90°). Entre ces deux facteurs, on observe une dépendance certaine (figure 15). A partir du moment où la densité surfacique de polystyrène dépasse 2g/m², les échantillons sont hydrophobes.

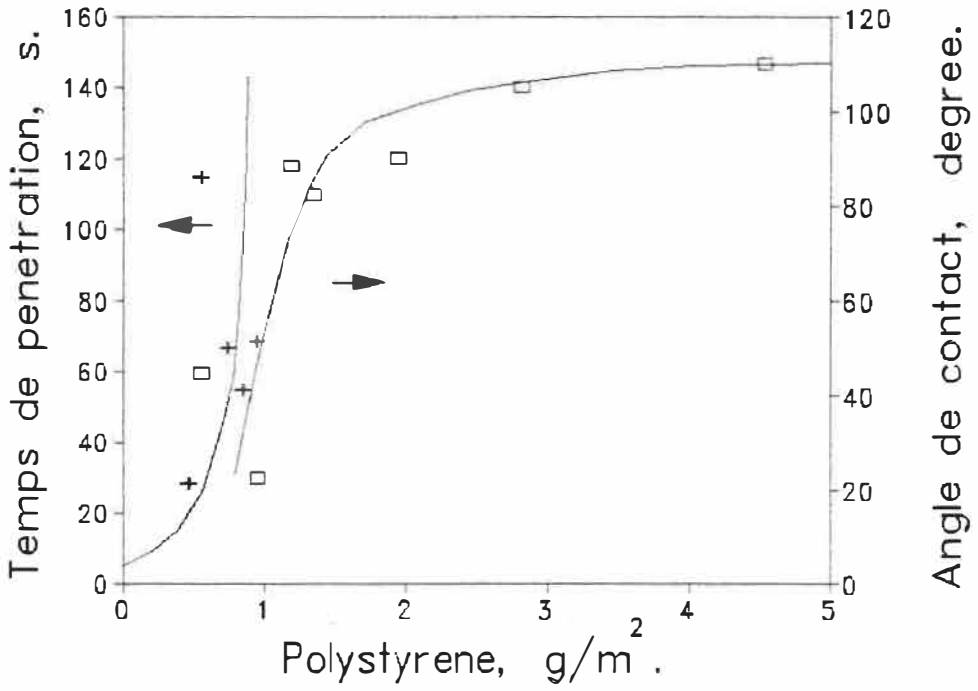


Figure 15 L'hydrophobie des échantillons en fonction de la quantité de polystyrène déposée.

Il semble donc qu'avec ce traitement réduit à 2 g/m², le papier est recouvert par une pellicule quasi-continue de polystyrène et pas avec des domaines séparés.

4.5 Analyse par microscopie électronique.

Pour analyser l'homogénéité du film qui recouvre la cellulose, un échantillon fortement greffé (≈6g/m²) a été observé en microscopie électronique voir figure 16.

Sur la face supérieure du papier, on ne perçoit aucun changement. Il n'y a pas de domaines de polystyrène. Cette observation confirme le fait que le Polystyrène est déposé

sous forme de film sur la fibre. Malheureusement, on n'observe pas non plus d'accroissement du diamètre des fibres.

Pour faire apparaître la pellicule de polystyrène on a donc pelé un échantillon fortement traité (20 g/m^2). On effectue cette opération en collant du ruban adhésif (de marque 3M Highland Tape "3696") de part et d'autre de l'échantillon. On déchire ensuite le papier par le milieu (55). La microphotographie de cet échantillon pelé est présenté à la figure 17. En comparant cette photo à celle d'un échantillon non greffé et pelé (figure 18) le doute n'est plus possible: Les fibres sont couvertes par une pellicule de polystyrène. L'épaisseur du film est voisine de 1 μm. On peut aussi conclure que même dans les interstices du papier, la cellulose est traitée.

Une dernière remarque à ce chapitre: en observant l'échantillon en microscopie électronique, on remarque que certaines fibres sont délaminées (figure 19). Ceci est surprenant car au cours d'un test de pelage, on brise les liaisons entre les fibres, mais pas les fibres, qui sont plus solides (55). Ici le polystyrène semble renforcer les liaisons entre les fibres au point de les rendre plus résistantes que les fibres elles-même.

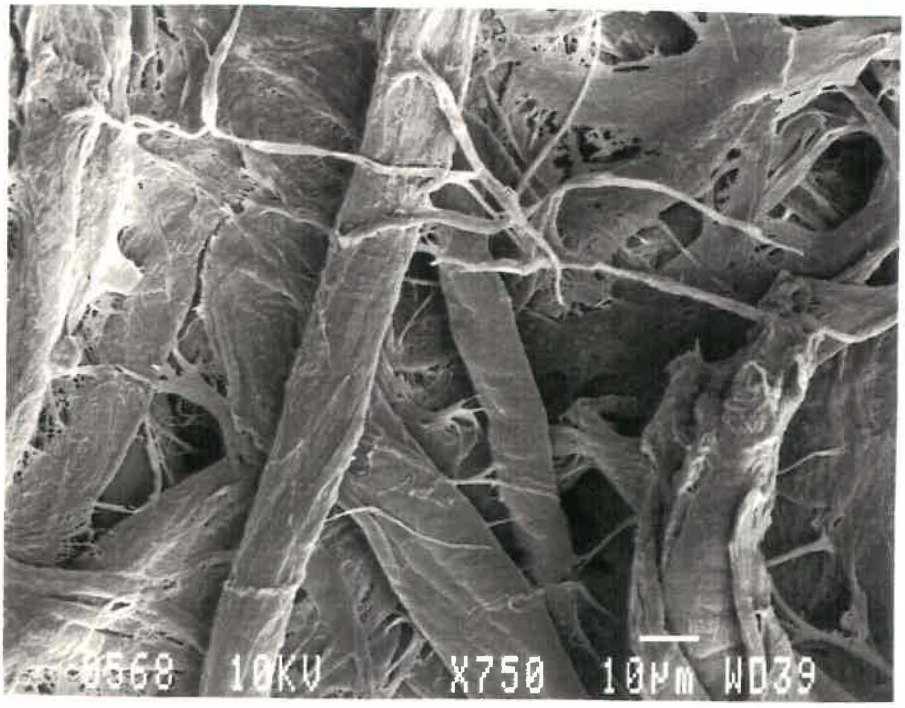


Figure 16 Microphotographie d'un échantillon greffé.

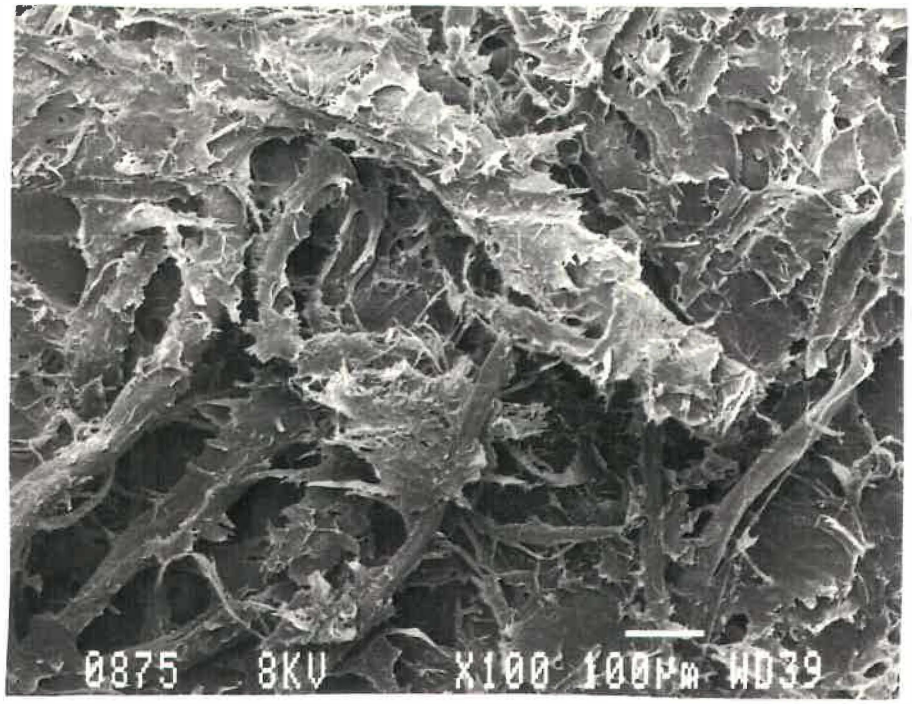


Figure 17 Microphotographie d'un échantillon greffé et pelé.

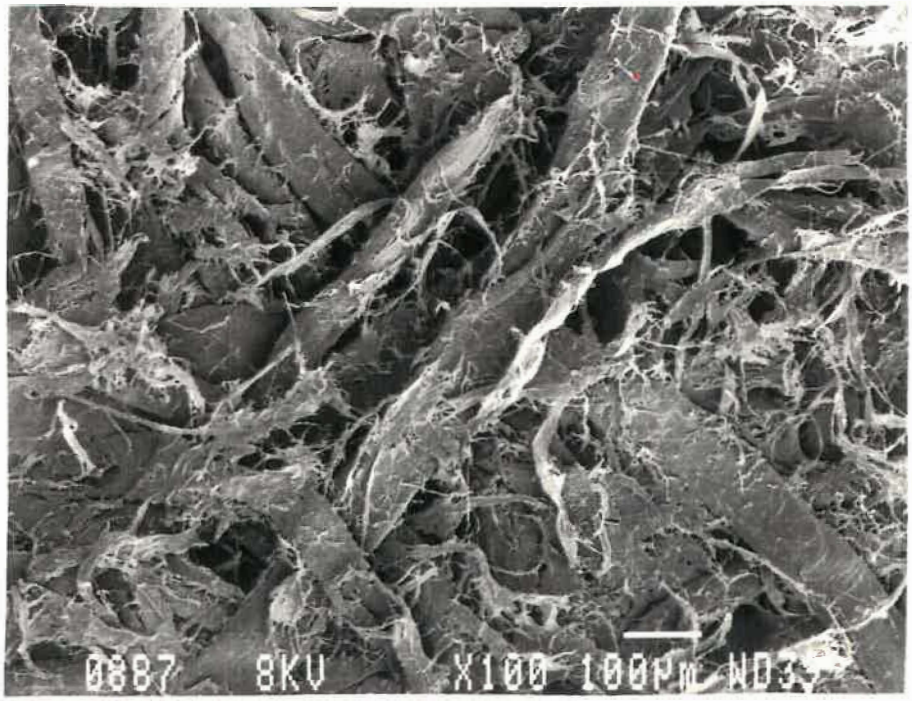


Figure 18 Microphotographie d'un échantillon non greffé et pelé.

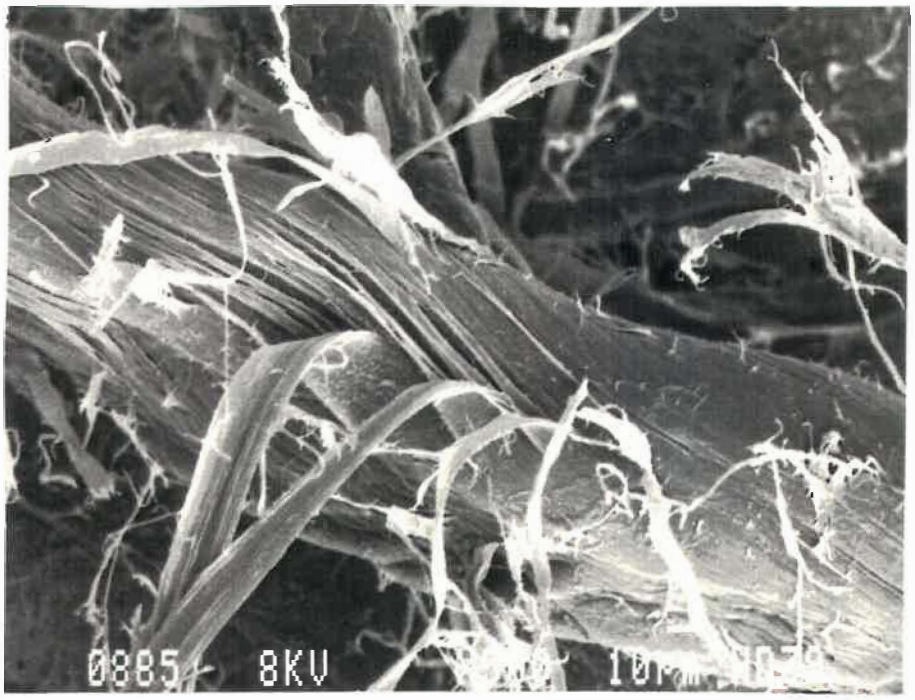


Figure 19 Microphotographie d'une fibre délaminée.

4.6 Analyse du procédé.

4.6.1 Étude du traitement Corona.

Dans une première série d'expériences, on a fait varier l'intensité du traitement Corona, la durée de celui-ci restant constante. Les résultats sont présentés à la figure 20. On remarque que, plus l'intensité augmente, plus le greffage augmente. Dans la limite des conditions d'opérations, on n'observe pas de saturation. Un comportement similaire a été observé par Carley et Kitze (24). En effet en augmentant l'intensité du traitement Corona sur du polyéthylène, ils observent un accroissement de la concentration en peroxydes, qui sont des initiateurs de polymérisation, sans signe de saturation.

Dans une seconde série d'expériences, on fait varier la durée du traitement, figure 21. Dans la limite de la zone explorée, la durée de la décharge n'affecte presque pas la quantité de polymère déposée. Cette observation a souvent été faite (13). C'est d'ailleurs un des principaux avantages de Corona, un traitement court suffit pour obtenir une réponse maximale. On relève pourtant une exception dans la littérature: Sakata et Goring (48) ont besoin de 20 minutes de traitement pour atteindre la saturation.

Ceci nous amène à remarquer que du point de vue de la production d'initiateurs de polymérisation, augmenter l'intensité du traitement n'est pas équivalent à augmenter la

durée de celui-ci. On ne peut donc pas exprimer l'efficacité d'un traitement Corona en terme d'énergie dissipée.

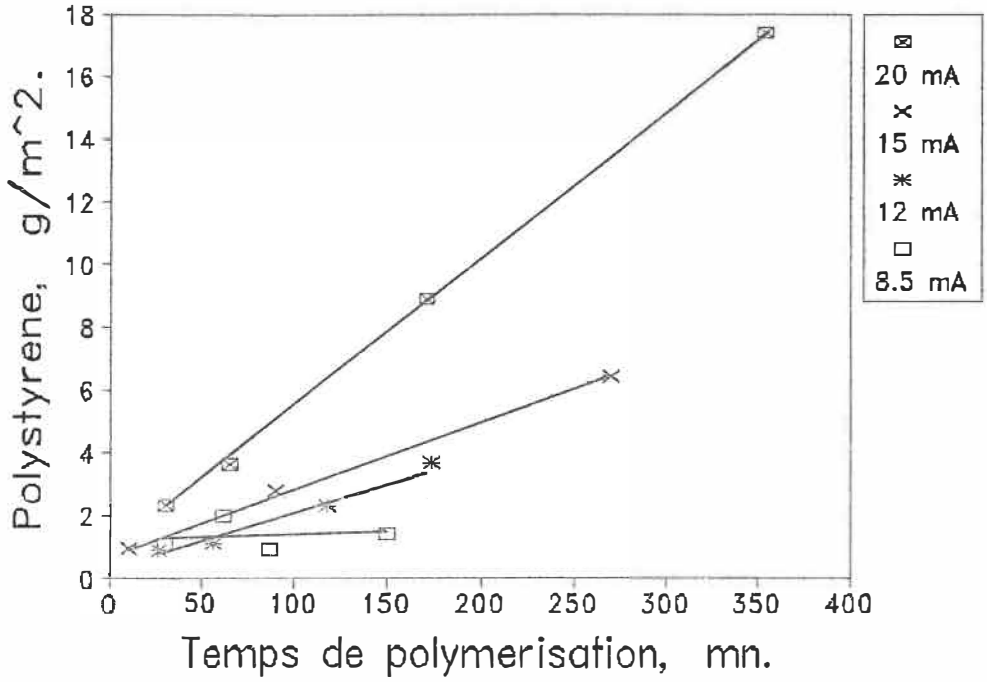


Figure 20 Influence de l'intensité du traitement Corona sur la densité surfacique (dans les conditions standards de traitement: 60 secondes)

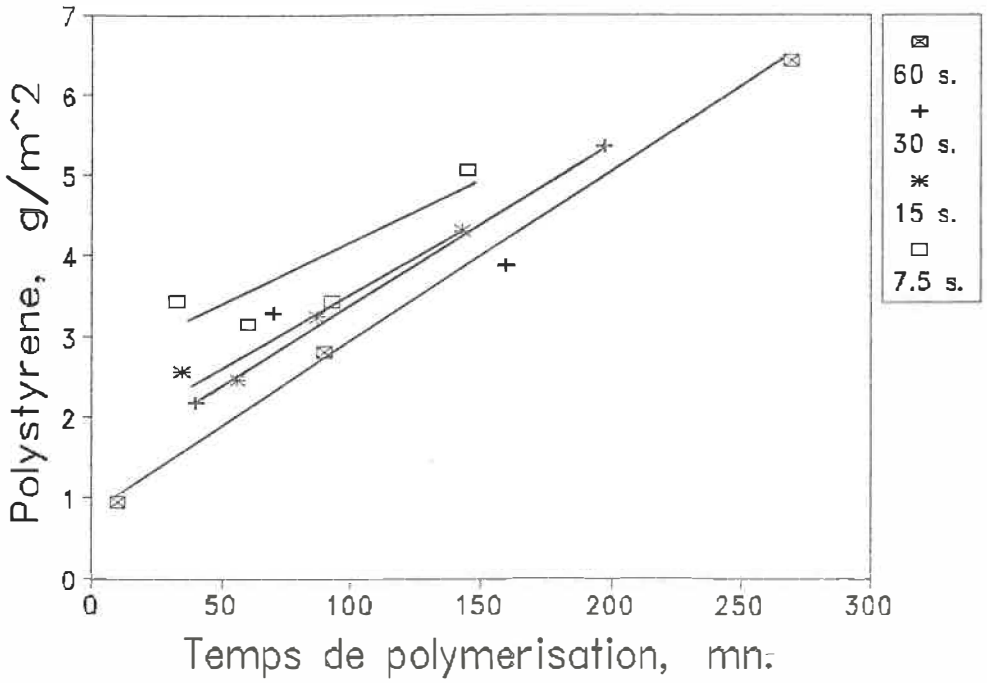


Figure 21 Influence de la durée du traitement Corona sur la densité surfacique (dans les conditions standards de traitement: 15 mA).

4.6.2 Influence du temps et de la température d'incubation.

En faisant varier la durée du temps d'incubation à température ambiante (25°C), on remarque que le traitement Corona vieillit très peu. En effet entre deux échantillons, le premier ayant subit un temps d'incubation de 1 mn et le second un temps d'incubation de trois jours, la densité surfacique de polystyrène n'a diminué que de 30% environ (pour un temps de polymérisation de 102 minutes).

Dans une seconde série d'expériences, on a fixé la température d'incubation à 56°C (±3°C) (figure 22). On se rend compte que le taux de polymérisation chute après 1 heure environ, ce qui est prévisible. Mais on observe aussi après une ou deux minutes d'incubation une augmentation significative du rendement (≈ + 250%). Comme nous le verrons dans la partie discussion, il y a deux sortes de polymères greffés dont la masse molaire est très différente. Dans le cas présent, on se rend compte que seule la fraction de polymère greffé de faible masse est responsable de cet accroissement.

Le phénomène observé est soit le résultat d'une réaction de la cellulose avec l'oxygène de l'air, soit le résultat d'une réaction interne à la cellulose (réorganisation interne). Pour explorer ce phénomène plus à fond, il serait donc intéressant de répéter cette expérience d'incubation à chaud dans une enceinte sous vide ou au moins dans un courant d'argon.

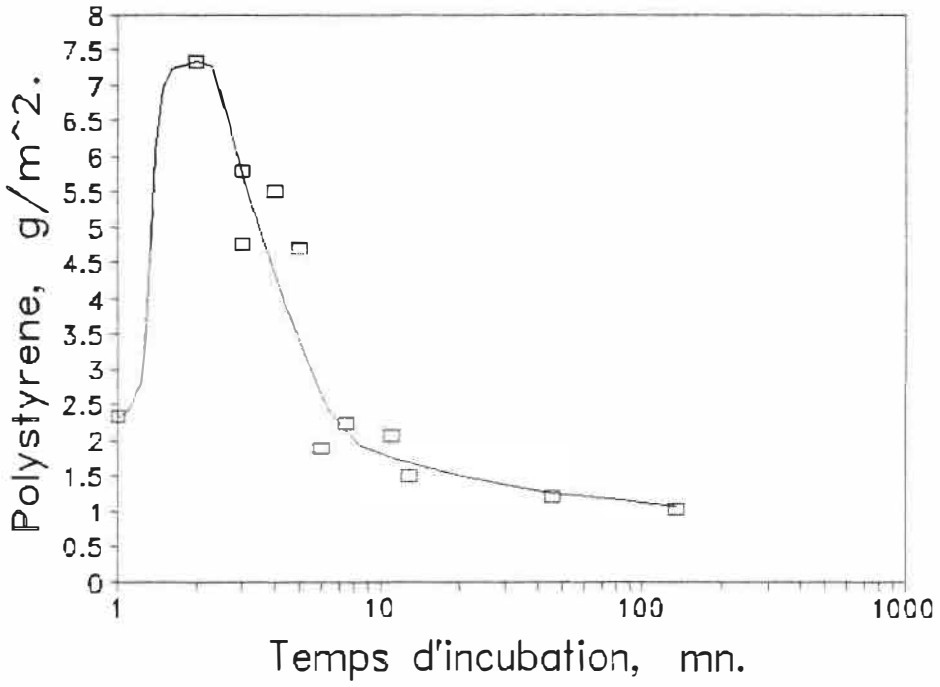


Figure 22 Influence du temps d'incubation à 56 °C sur la densité surfacique (durée de la polymérisation 78 mn).

4.6.3 Étude de la polymérisation.

Pour optimiser la polymérisation, il faut déterminer la concentration et la nature des initiateurs. Après avoir analysé en GPC les polymères greffés d'un échantillon polymérisé pendant 270mn, on a déterminé que la masse molaire moyenne est de 90000 environ. En prenant une surface spécifique de 1.2m²/g pour la cellulose (56), le nombre d'initiateurs par unité de surface est de:

$$\frac{\left(\begin{matrix}Nombre\ de\\ polymères\end{matrix}\right)}{\left(\begin{matrix}Surface\\ spécifique\end{matrix}\right)} = \frac{M_{PS}*N}{S_p*\overline{Mn}} = 3.10^{13}\frac{initiateurs}{cm^2}$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle qu'obtiennent Carley et Kitze (24) pour une activation par décharge Corona du polyéthylène. Leurs résultats varient entre $1x10^{13}$ et $6x10^{13}$.

En changeant la température de polymérisation, on peut faire varier le comportement des initiateurs et ainsi déterminer leur énergie d'activation. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 23. On remarque une augmentation de la vitesse de polymérisation vers 50°C. La masse molaire moyenne du polymère greffé fut alors déterminée. En s'aidant de la linéarisation de la loi d'Arrhénius:

$$\ln\left(\frac{PS/\overline{Mn}}{m^2}\right) = Cst - \frac{Ea}{R}*\left(\frac{1}{T}\right)$$

nous avons tracé le graphique de la figure 24. Le relatif alignement des points expérimentaux, nous permet de conclure que les initiateurs de polymères greffés ont un comportement homogène. On trouvera ci-après le tableau VII comparant nos résultats avec ceux de la littérature (57,58). Soulignons qu'il est difficile de comparer les énergies d'activation déterminées en phase solide avec celles qui sont déterminées en phase gazeuse ou liquide (59). En effet le comportement

des peroxydes est fortement influencé par le milieu où se produit leur décomposition. Toutefois, à la lumière des résultats obtenus, il est fort probable que les initiateurs de polymérisation ne sont pas des radicaux libres. Il s'agit très probablement de peroxydes.

Tableau VII Tableau comparatif des énergies d'activation des initiateurs de polymères greffé.

Phase	Nature des initiateurs	Ea (kJ/mole)
déterminé en phase solide	radical dans la cellulose	23 ± 1
	valeur expérimentale	42 ± 5
déterminé en phase gazeuse	peroxyde di-substitué	123 à 184

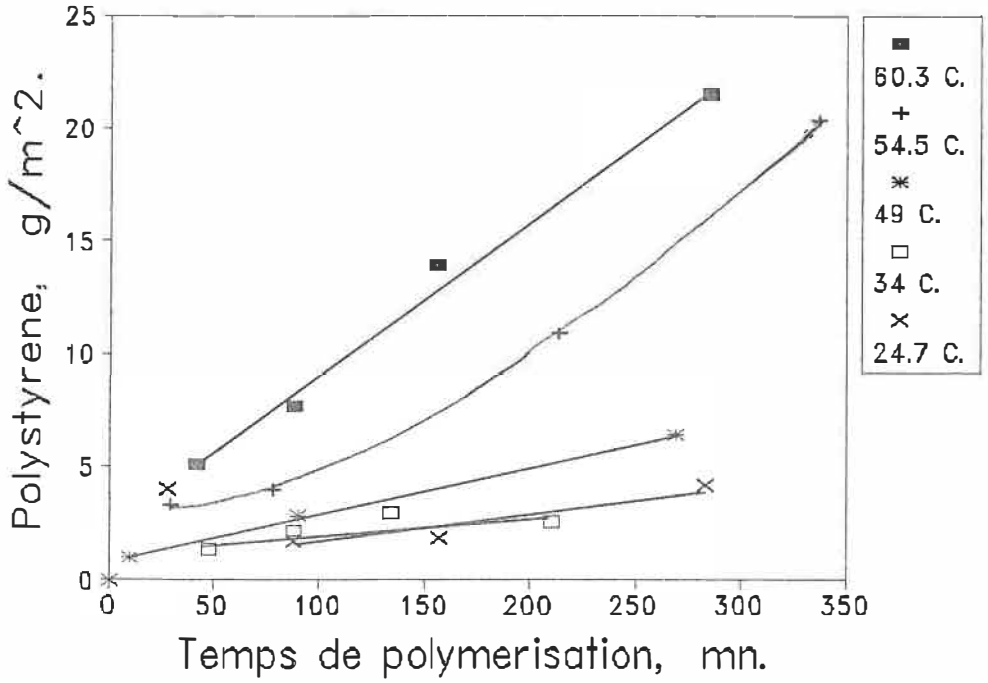


Figure 23 Influence de la température de polymérisation sur la densité surfacique de polystyrène.

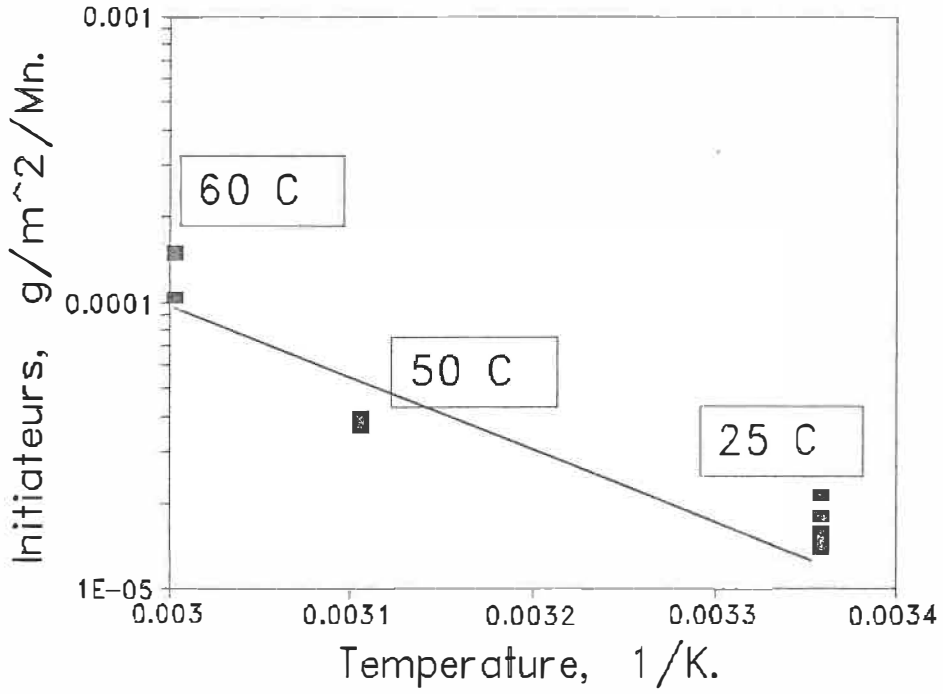


Figure 24 Graphique d'Arrhénius pour les initiateurs de polymères greffés.

5 DISCUSSIONS.

5.1 Étude des homopolymères.

Le taux de greffage est relativement important 75% (pour un temps de polymérisation de 90 mn dans les conditions standards, (cf tableau III page 16 (60)). Ceci s'explique par la séquence de polymérisation. L'activation se fait sur la cellulose avant la mise en contact avec le monomère.

L'analyse en GPC des homopolymères d'un certain nombre d'échantillons dont celui présenté à la figure 25, ont révélé que la masse molaire de ces polymères est assez constante. Elle varie entre 52000 et 72000. Cette masse molaire est voisine de celle du polystyrène que l'on peut recueillir sur les parois du réacteur. Sa masse molaire moyenne est de 117000. Quant à leur polydispersité, elle est voisine de 1,7, ce qui est normal pour une polymérisation radicalaire (61).

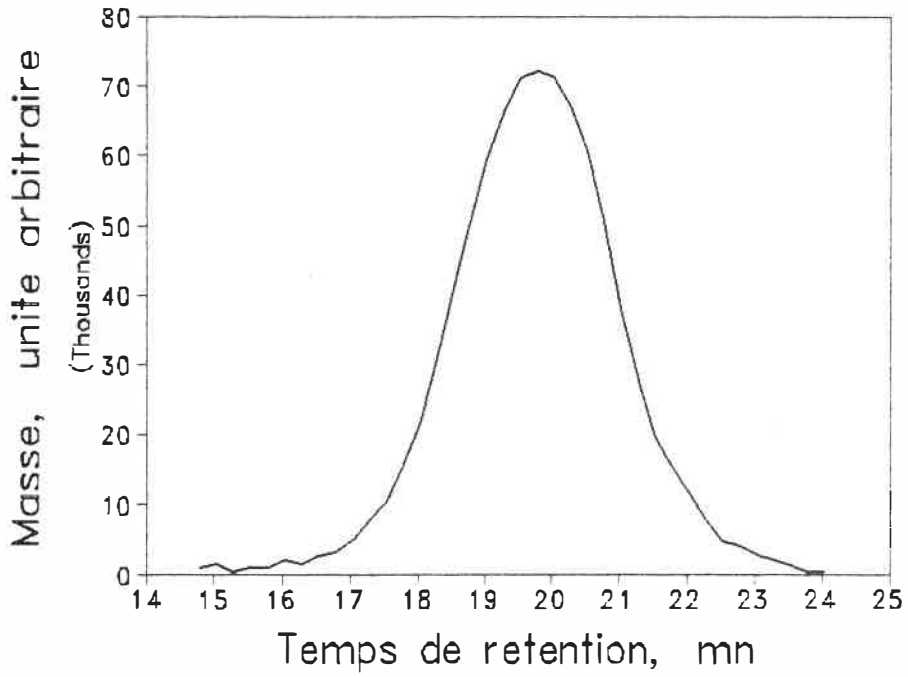


Figure 25 Spectre GPC des homopolymères d'un échantillon traité pendant 30 sec.

5.2 Hypothèse sur la nature des initiateurs d'homopolymères.

Les initiateurs des homopolymères peuvent provenir de trois sources différentes: Soit les initiateurs d'homopolymères sont de même nature que les initiateurs de copolymères, la partie cellulosique étant tellement courte que le copolymère est soluble dans l'acétone. Soit les homopolymères sont initiés une ou plusieurs des gaz qui jouent le rôle d'intermédiaire réactionnel dans la décharge Corona. Enfin dernière possibilité, les homopolymères proviennent de l'autopolymérisation du styrène dans le réacteur. Pour déterminer la

véracité de ces modèles, on les a confrontés à un certain nombre d'expériences.

5.2.1 Influence de l'intensité du traitement Corona.

En analysant la quantité d'homopolymères et de polymères greffés en fonction de l'intensité du traitement Corona, le graphique de la figure 26 fut obtenu. On se rend compte que seule la quantité d'homopolymère varie de façon significative.

La quantité d'homopolymères varie alors que les conditions de polymérisation (températures, durée, composition) sont constantes, donc les homopolymères ne proviennent pas de l'auto-polymérisation du styrène. D'autre part les homopolymères et le polymère greffé n'ont pas le même comportement, donc il ne s'agit pas de copolymères ayant une trop petite composante cellulosique. Finalement il semble que les homopolymères soient initiés par certaines espèces gazeuses très réactives produites par la décharge Corona.

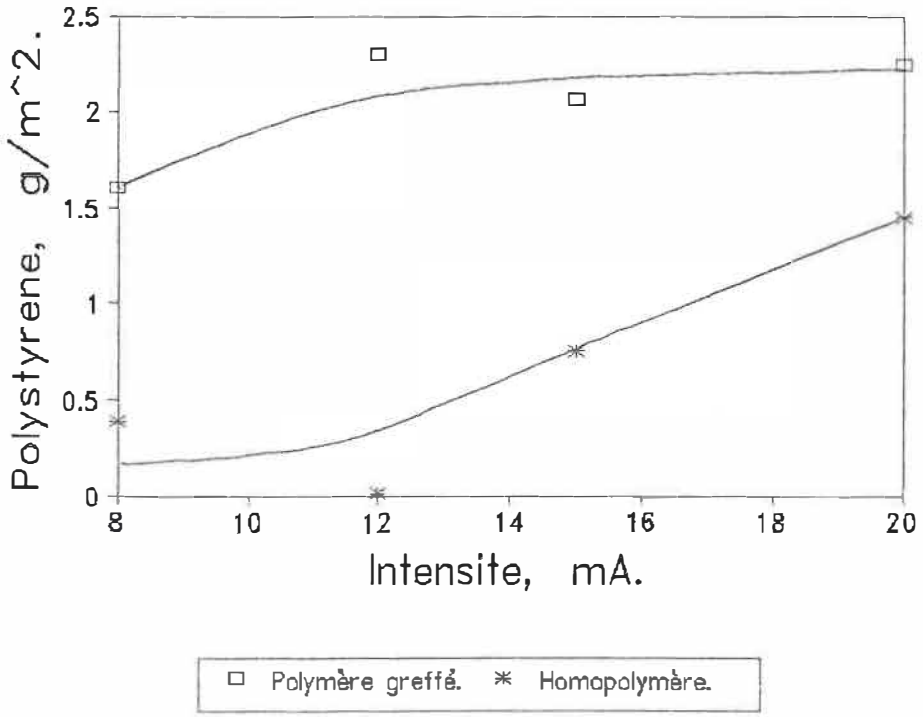


Figure 26 Influence de l'intensité du traitement Corona sur la quantité d'homopolymères (temps de polymérisation ≈ 85 min).

5.2.2 Influence de la durée du traitement Corona.

Dans une seconde série d'expériences, on a fait varier la durée du traitement. Après l'analyse de quelques échantillons, le graphique de la figure 27 a été tracé. En augmentant la durée du traitement, la quantité d'homopolymère ne varie pas. Donc les homopolymères sont créés par des espèces qui sont si réactives que leur concentration est limitée quelle que soit la durée du traitement. Il s'agit donc certainement d'intermédiaire réactionnel.

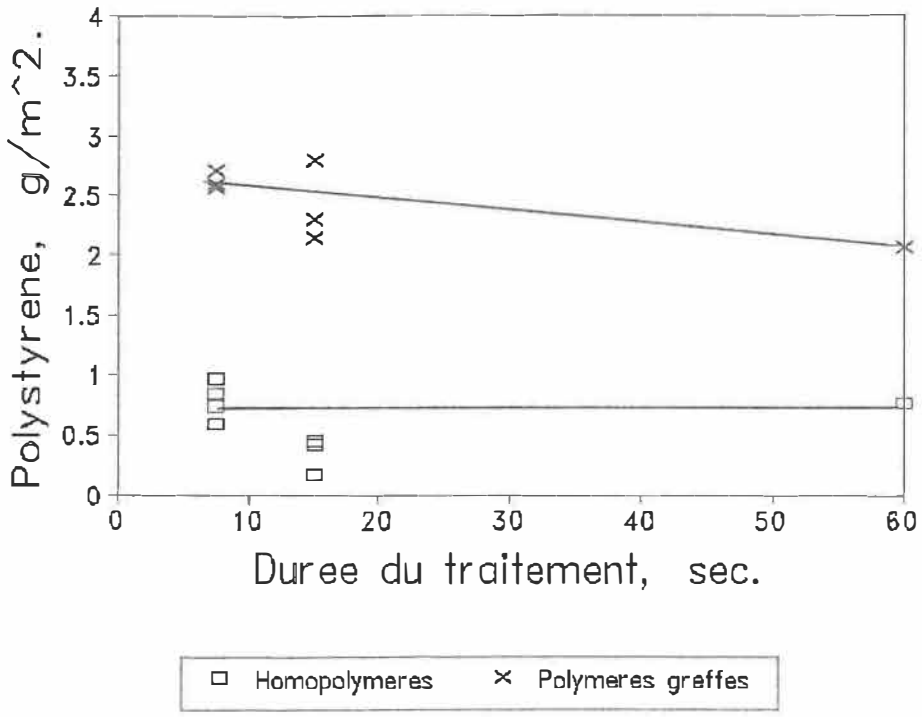


Figure 27 Influence de la variation de la durée du traitement Corona sur la quantité d'homopolymères (temps de polymérisation ≈ 70mn).

5.2.3 Influence du temps d'incubation.

L'influence du temps d'incubation sur la quantité d'homopolymères a été étudié à température ambiante. On a obtenu le graphique de la figure 28 et on peut en déduire que les initiateurs de polymères greffés sont stables. Seul les initiateurs d'homopolymères se dégradent avec le temps.

Encore une fois, cela prouve que les initiateurs d'homopolymères ne sont ni des copolymères particuliers, ni le résultat de l'auto-polymérisation du styrène. Il ne peut donc

s'agir que des gaz réactifs produits par Corona. Ils se dégradent facilement avec le temps.

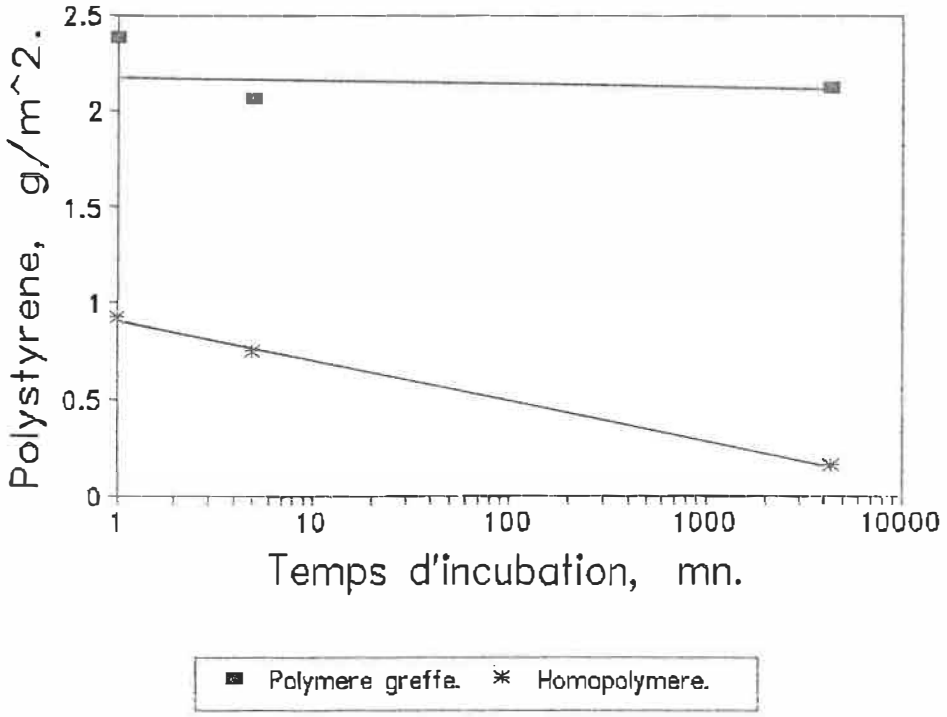


Figure 28 Influence du temps d'incubation à 25°C sur la quantité d'homopolymères (temps de polymérisation 102mn).

5.2.4) Influence de la température de polymérisation.

Notons enfin qu'en faisant varier la température de polymérisation (figure 29), on remarque que les initiateurs d'homopolymères n'ont pas le même comportement que les initiateurs de polymères greffés. Cette expérience confirme encore la précédente remarque.

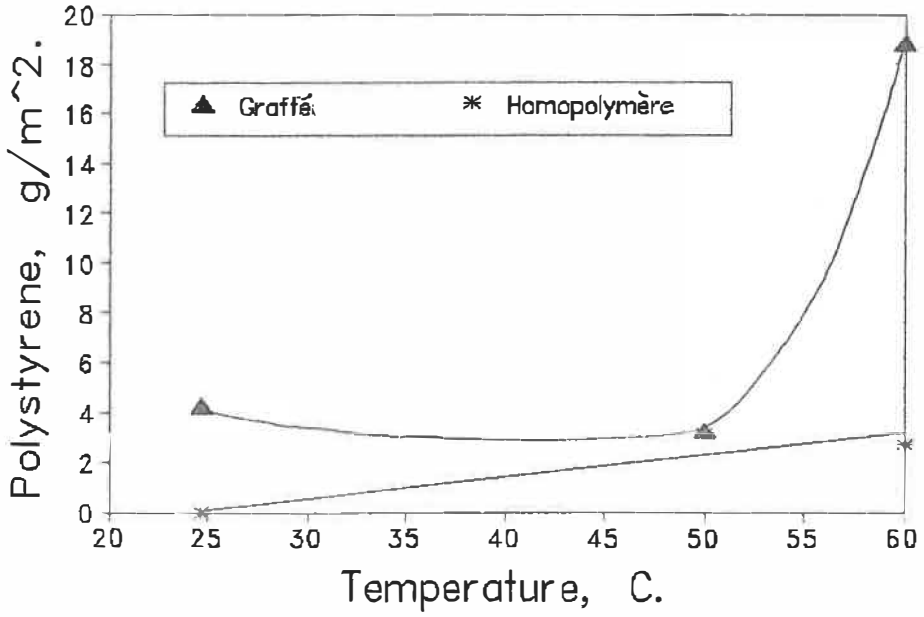


Figure 29 Influence de la température de polymérisation sur la quantité d'homopolymère.

5.3 Étude de la masse molaire du polystyrène greffé.

L'analyse en GPC du polystyrène greffé, a révélé la présence de deux pics dont les maximums sont très distincts (un facteur dix entre les masses molaires moyennes) (figure 30). La polymérisation se fait donc suivant deux mécanismes.

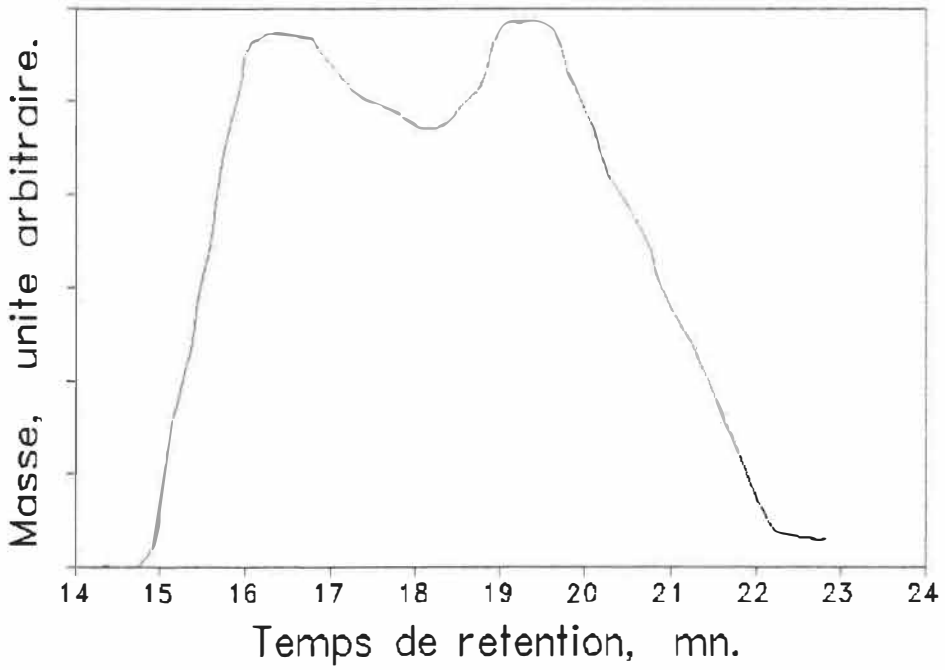


Figure 30 Spectre GPC du polystyrène greffé d'un échantillon polymérisé pendant 270mn.

Pour analyser plus précisément ce spectre, nous l'avons déconvolué. Les résultats sont donnés au tableau VIII.

Tableau VIII Résultats de l'analyse du polystyrène greffé.

Pic	$\overline{M}n$ x10^-3	$\overline{M}w$ x10^-3	Polydis-persité	Proportion, pourcentage
1 er	700	910	1.3	9
2 ième	75	172	2.3	42
homopolymère				49

5.4 Hypothèses de mécanisme.

Quel est l'origine de ce double mécanisme? La particularité de cette polymérisation est qu'elle se produit en milieu hétérogène. Les principales réactions qui peuvent se produire sont les suivantes (6):

Initiation:

$$\begin{pmatrix} \textit{Initiateur fixé} \\ \textit{sur la cellulose} \end{pmatrix} \rightarrow \textit{Cellulose}^{\circ}\ (C^{\circ})$$

$$\begin{pmatrix} \textit{Initiateur non fixé} \\ \textit{sur la cellulose} \end{pmatrix} \rightarrow \textit{Radical}^{\circ}\ (R^{\circ})$$

Propagation:

$$\begin{cases} C^{\circ} + S \rightarrow C\text{-}S^{\circ} \\ C\text{-}(S)_{n}\text{-}S^{\circ} + S \rightarrow C\text{-}(S)_{n+1}\text{-}S^{\circ} \end{cases}$$

$$\begin{cases} R^{\circ} + S \rightarrow R\text{-}S^{\circ} \\ R\text{-}(S)_{n}\text{-}S^{\circ} + S \rightarrow R\text{-}(S)_{n+1}\text{-}S^{\circ} \end{cases}$$

Dans un souci de clarté après la propagation, nous ne distinguons que les radicaux ou les polymères en croissance greffés (G°) et les radicaux ou les polymères en croissance non greffés (P°).

<u>Terminaison:</u>

- Recombinaison

$$2\ G^{\circ} \xrightarrow{k^{1}_{Re}} G\text{-}G \approx G$$

$$2\ P^{\circ} \xrightarrow{k^{2}_{Re}} P\text{-}P \approx P$$

$$P^{\circ} + G^{\circ} \xrightarrow{k^{3}_{Re}} P\text{-}G \approx G$$

- Dismutation

$$2\ G^{\circ} \text{ --> } G\text{-}C(C_6H_5)=CH_2 \approx G + G\text{-}CH(C_6H_5)\text{-}CH_3 \approx G$$

$$2\ P^{\circ} \text{ --> } P\text{-}C(C_6H_5)=CH_2 \approx P + P\text{-}CH(C_6H_5)\text{-}CH_3 \approx P$$

$$G^{\circ} + P^{\circ} \text{ --> } G\text{-}C(C_6H_5)=CH_2 \approx G + P\text{-}CH(C_6H_5)\text{-}CH_3 \approx P$$

Transfert de chaîne:

- Entre un radical et le solvant

$$G^{\circ} + \text{Solvant} \rightarrow G + \text{Solvant}^{\circ}$$

$$P^{\circ} + \text{Solvant} \rightarrow P + \text{Solvant}^{\circ}$$

- Entre le radical solvant et un monomère

$$\text{Solvant}^{\circ} + S \rightarrow S^{\circ} + \text{Solvant}$$

$$\text{Solvant}^{\circ} + C \rightarrow C^{\circ} + \text{Solvant}$$

(la constante de vitesse est comparativement très faible) (62)

Il apparaît donc que les polymères greffés peuvent être synthétisés suivant deux mécanismes. Le premier où le polymère croît depuis la cellulose. Le deuxième qui est généré en solution puis qui se greffe lors d'une réaction de terminaison. Ces deux modes de synthèses conduisent à des masses molaires différentes. En omettant les réactions de dismutation au profit des réactions de recombinaison on obtient (63):

$$\overline{DP_n} = \frac{\textit{Vitesse de polymérisation}}{\left(\begin{array}{c}\textit{Vitesse}\\ \textit{d'amorcage}\end{array}\right) + \left(\begin{array}{c}\textit{Vitesse de}\\ \textit{transfert}\end{array}\right)}$$

d'où en faisant l'hypothèse de l'état stationnaire:

Vitesse d'amorçage = Vitesse de terminaison

On obtient:

$$\overline{DP_G} = \begin{cases} \dfrac{2\ k_p[S]}{(2k^1_{Re}[G^o] + k^3_{Re}[P^o] + k_{tr}[Solvant])} \\ OU/ET \\ \dfrac{2\ k_p[S]}{k^3_{Re}[G^o]} \end{cases}$$

Cela pourrait être une explication de ce double mécanisme (64).

Si ce modèle est exact alors, lors de la réaction de terminaison des polymères croissants en solution, une fraction se greffe et le restant demeure en homopolymères. Donc pour des conditions de polymérisation identiques, la masse d'homopolymère et la masse de polymère qui se termine sur la cellulose sont proportionnels. D'autre part d'après le calcul fait plus haut le pic de haut poids moléculaire correspond au polymère qui croit en solution puis se fixe lors d'une réaction de terminaison. En conclusion si ce modèle est exact, il doit y avoir une corrélation entre les masses d'homopolymère et de polystyrène de haute masse molaire obtenu à partir du copolymère.

5.4.1 Influence de l'intensité du traitement et du temps d'incubation.

Certaines expériences, montrant l'influence de l'intensité du traitement Corona sur la quantité de polymère formée, ont été étudiées dans la partie sur les homopolymères. En

analysant en GPC les polymères greffés, on obtient le graphique de la figure 31. Il est clair alors que la quantité d'homopolymère n'est pas lié à la quantité de polymère greffé de haut poids.

De même on a poursuivi l'étude de l'influence du temps d'incubation. Une analyse des polymères greffés en GPC (figure 32) montre que la quantité d'homopolymère n'est pas liée à la quantité de polymère greffé de haut poids. Cette hypothèse de mécanisme de greffage ne permet pas d'expliquer l'observation.

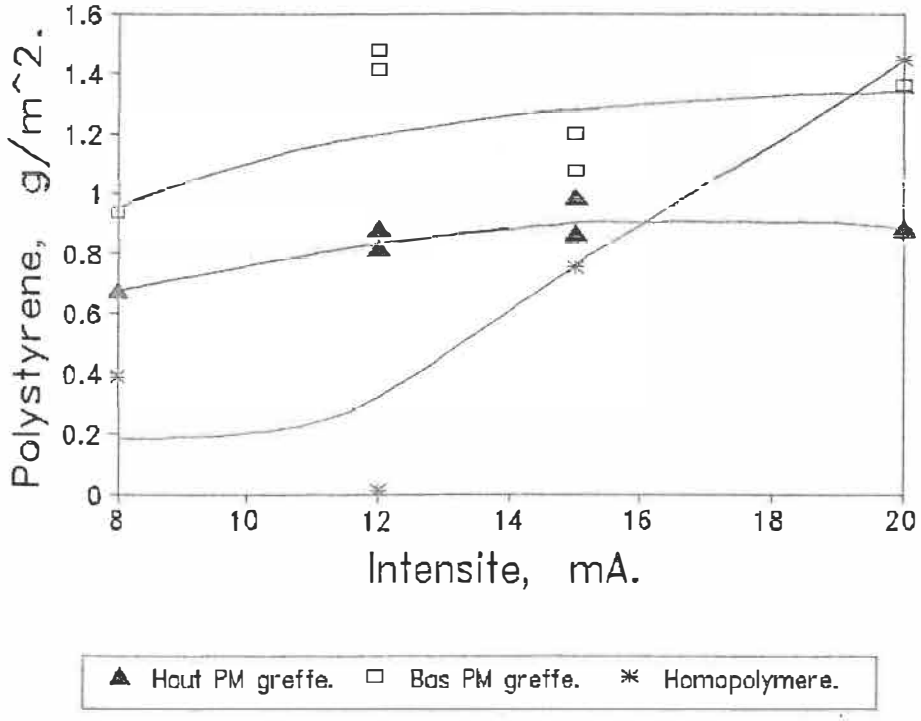


Figure 31 Influence de l'intensité du traitement Corona sur les différentes fractions de polymères.

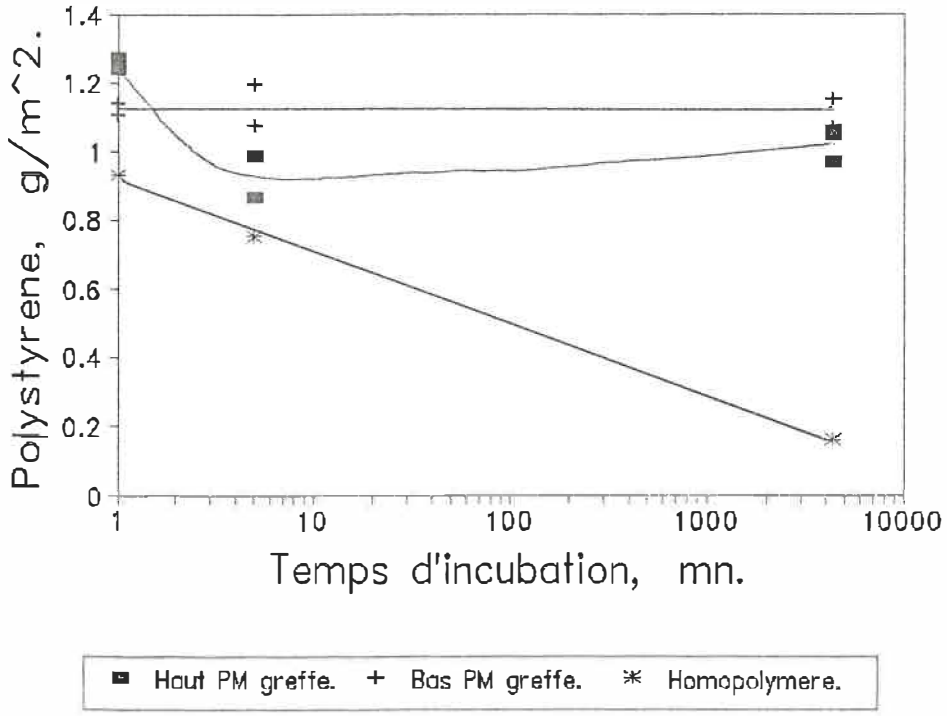


Figure 32 Influence du temps d'incubation à 25°C sur les différentes fractions de polymères.

5.4.2 L'effet de gel.

Il est possible comme cela a été proposé par Dilli et ses collaborateurs (35), ainsi que par d'autres auteurs (4), que la cellulose soit le siège d'un effet Trommsdorff. Cependant cet effet n'est pas généralisé puisqu'une partie des polymères greffés ont une masse molaire équivalente à celle que l'on observe pour une polymérisation en solution.

5.4.3 Présence d'agents de transfert ou d'inhibiteurs.

L'existence de la fraction polymérique de faible masse peut être due à la présence pendant une partie de la polymérisation d'espèces jouant le rôle d'agents de transfert ou d'inhibiteurs. Il s'agirait d'espèces mobiles créées par Corona comme certains hydroperoxydes, des ozonides, les NO_x, l'oxygène etc... Ceux-ci sont suffisamment stables pour ne pas débuter de polymérisation (65) mais ils sont capables de réagir avec un polymère en croissance (66). En présence de ces espèces, la réaction de terminaison se fait grâce à ces espèces mobiles donc la masse molaire des polymères est faible. En l'absence de ces espèces, la réaction de terminaison se fait entre les chaînes polymériques en croissance. Il y a un effet Trommsdorff donc la masse molaire résultante est grande.

La conséquence d'un tel mécanisme est que la synthèse des polymères de faible masse se fait en premier pour consommer ces espèces, les polymères de hautes masses étant synthétisés par la suite.

5.4.4 Influence du temps de polymérisation.

L'évolution de la quantité des polymères greffés a été analysé en fonction du temps. Le graphique de la figure 33 fut obtenu. Ces résultats montrent que la fraction de haut poids moléculaire est créée en début de polymérisation et pas

en fin après que les polymères de bas poids moléculaire se soient formés.

D'autre part ici comme pour beaucoup d'autres expériences, on n'observe pas de période d'incubation initiale. Cette hypothèse doit être rejeté.

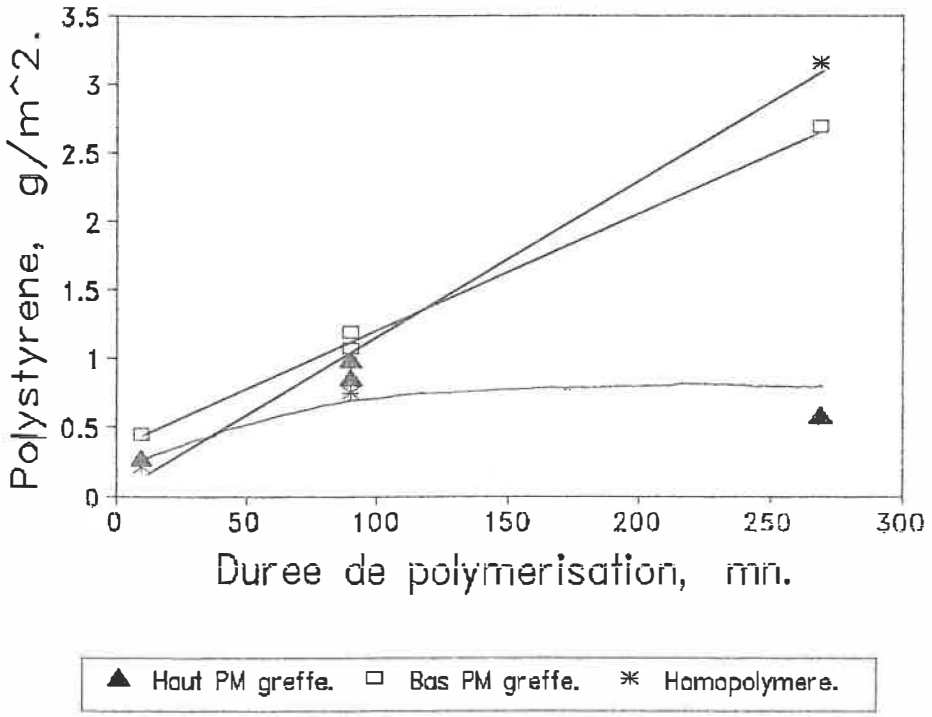


Figure 33 Influence du temps de polymérisation sur les différentes fractions de polymères.

5.4.5 Effet de gel limité aux zones fortement traitées.

L'existence de la fraction de haut poids moléculaire peut être dû à une accumulation locale d'initiateurs (particula-

rité morphologique ou inhomogénéité du traitement Corona) (figure 34). Les premiers polymères formés sont précipités par le méthanol. La viscosité du milieu augmente et pour les polymérisations suivantes, on observe un effet de gel.

Cet effet serait annulé (disparition du pic de haut poids moléculaire) si au lieu d'utiliser du méthanol, on utilisait de l'acétone qui ne précipite pas le polystyrène.

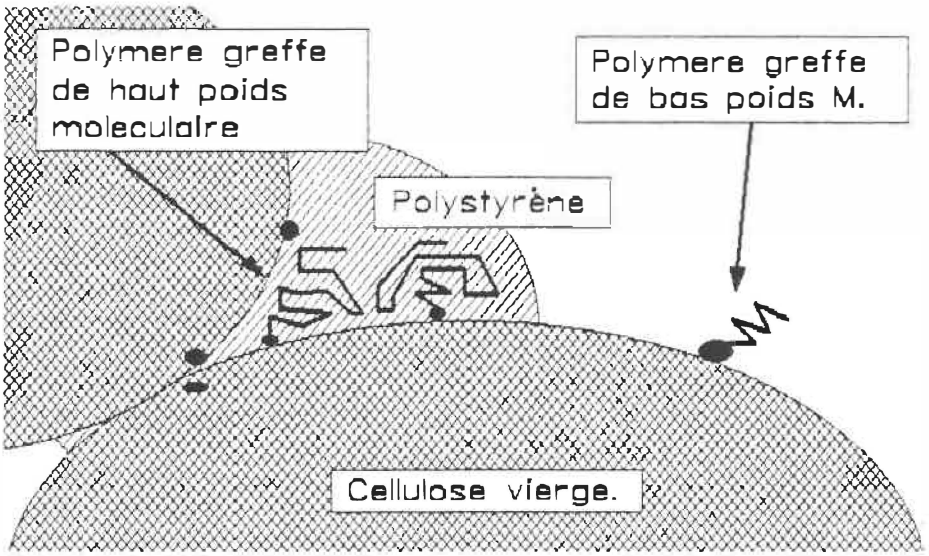


Figure 34 Effet de gel limité aux zones fortement traitées.

5.4.6 Comparaison des effets du méthanol et de l'acétone.

On a effectué une expérience où le méthanol a été remplacé par l'acétone. L'analyse des spectres GPC montre la présence de deux pics superposés. La déconvolution d'un des spectrogrammes donne les résultats du tableau IX.

Il apparaît que le mécanisme de polymérisation n'est pas grandement perturbé par le changement de solvant exception faite de la faiblesse du rendement: 3 g/m² à comparer à 6 g/m² dans le cas du méthanol, pour un temps de polymérisation équivalent.

Ceci nous amène à rejeter cette hypothèse. La faiblesse du rendement est certainement due au fait que le méthanol est un meilleur solvant pour le couple cellulose-styrène que l'acétone.

Tableau IX Analyse d'un spectre GPC du polystyrène greffé en présence d'acétone (pendant 355min).

Pic	$\overline{M}n$ x10^-3	$\overline{M}w$ x10^-3	Polydispersité
1	550	935	2
2	110	209	2

5.4.7 Effet de gel limité à certaines zones de la cellulose.

Toujours en conservant l'hypothèse d'un effet Trommsdorff, il est possible qu'il soit limité à la couche de cellulose dégradée. Dans l'épaisseur de cette zone, la viscosité est suffisante pour que l'on observe un effet de gel. Par contre, en surface, la viscosité du mélange réactionnel est trop faible pour induire un effet de gel. Voila ce qui expliquerait la présence des deux pics et surtout la

similitude entre le $\overline{Mn}$ du pic de bas poids moléculaire et le $\overline{Mn}$ des homopolymères.

Pour vérifier cette hypothèse, on propose de faire varier la concentration du solvant dans le mélange. Une autre expérience consiste à ajouter un agent de transfert peu compatible avec la cellulose. En observant une différence de comportement entre les deux pics, on pourrait en déduire certains aspects de la morphologie de cette polymérisation.

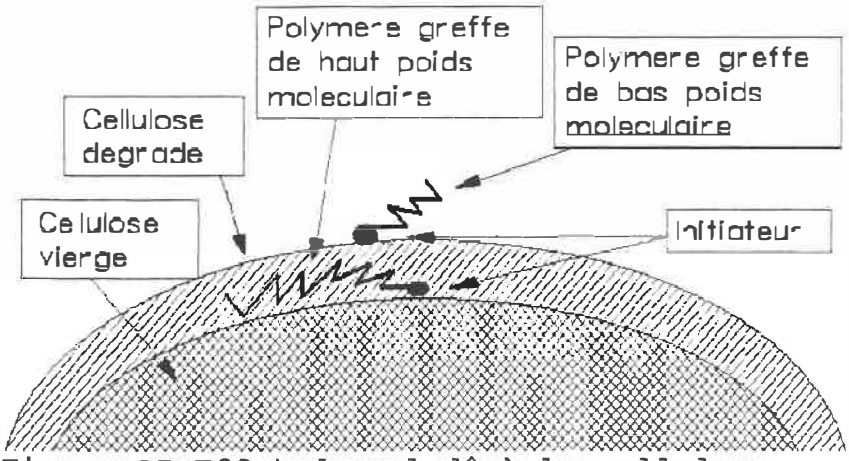


Figure 35 Effet de gel dû à la cellulose.

5.4.8 Influence de la fraction de méthanol dans le milieu réactionnel.

On a effectué quatre séries d'expériences avec des pourcentages variables de styrène. On observe un maximum vers 50%. Grâce à l'analyse en GPC, figure 36 on remarque que les trois fractions (homopolymères, polymères greffés de bas et

de haut poids moléculaire) ont aussi un maximum vers 50%. De plus une analyse plus précise de ce graphique permet de constater que le rendement maximum pour les polymères greffés de bas poids moléculaire se situe au delà de 50%. Par contre pour le haut poids moléculaire, le maximum se situe plus aux alentours de 50%. Le tracé du graphique représentant les proportions de chaque fraction polymérique (figure 37) confirme cette différence de comportement.

Ce maximum n'est pas dû à une variation de l'effet de gel car la masse molaire des deux fractions ne présente pas de maximum aux alentours de 50%.

Tentons d'expliquer ce phénomène en s'inspirant de l'interprétation de Davis et Garnett (37) lorsqu'ils comparent l'activation par UV et par rayons γ. Un maximum est révélateur de deux phénomènes qui s'opposent:

- Plus la concentration du styrène est élevée, plus la vitesse de propagation est élevée.
- Mais plus la concentration de méthanol est élevée, plus la cellulose est mouillée et devient donc accessible au styrène.

Avec cette explication, revenons au graphique de la figure 37. La proportion de polymère de bas poids moléculaire diminue avec le pourcentage de méthanol. Donc pour cette fraction, le solvant joue un rôle mineur. Ce qui signifie qu'elle est plus accessible que la fraction de hauts poids

molaire. La polymérisation de la fraction de bas poids molaire se fait donc à la surface. Cette observation est en faveur du modèle proposé.

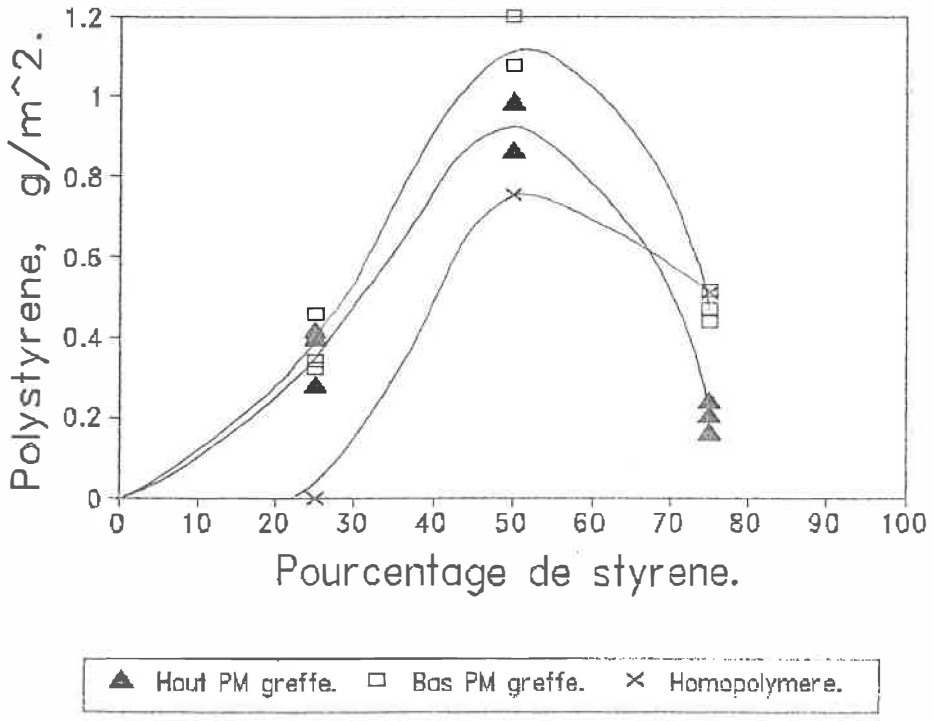


Figure 36 Influence du pourcentage de styrène sur les différentes fractions polymériques (pour un temps de polymérisation de ≈90min).

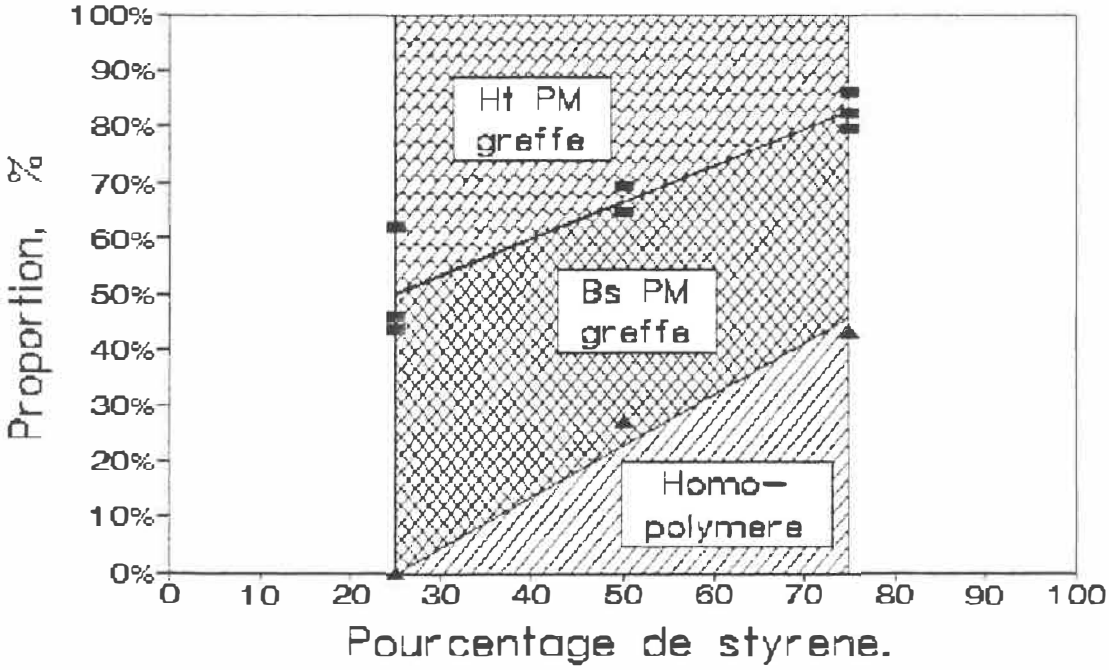


Figure 37 Influence du pourcentage de styrène sur le pourcentage de chaque fractions de polymère.

5.4.9 Influence d'un agent de transfert.

Le CBr_4 fut choisi comme agent de transfert; sa constante de transfert est de 2.2 à 60°C (67) et il est soluble dans les alcools. Des échantillons furent préparés en ajoutant 0.00228 mole/l de CBr_4 dans la solution de polymérisation.

Les prévisions théoriques nous donnent (63):

Sans CBr_4

$$\overline{DP_n} = \frac{k_p[S]\,[P^\circ]}{Vitesse\ de\ terminaison}$$

Avec le CBr_4

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{Vitesse\ de\ terminaison}{k_p[S]\,[P^{\bullet}]} + \frac{C_{tr}[CBr_4]}{[S]}$$

$$avec\ C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p}$$

Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux.

Tableau X Influence du CBr_4 sur le polystyrène greffé.

Pic	Sans CBr4		Avec CBr4		
	Expérimentale		Expérimentale		Théorique
	$\overline{M}n$ x10^-3	Poly-disp.	$\overline{M}n$ x10^-3	Poly-disp.	$\overline{M}n$ x10^-3
1	978	2	120	1.5	83
2	85	2	16	1.8	44

On observe d'importantes anomalies. Celles-ci ne peuvent être attribuées à des erreurs expérimentales car l'erreur sur le temps de rétention serait de plus de 30 secondes. Première anomalie, le pic de haut poids moléculaire est moins affecté que prévu. Ceci peut s'expliquer en supposant que le CBr_4 a de la difficulté à atteindre le lieu de polymérisation de ces polymères et la concentration locale est donc plus faible que prévue.

Par contre le pic de bas poids moléculaire est plus affecté que ne le laisserait prévoir le rapport de $[CBr_4]/[S]$.

Il faut donc envisager soit une augmentation locale de la concentration du CBr_4, soit une diminution locale de la concentration du styrène au voisinage de la cellulose.

Ces hypothèses peuvent paraître hasardeuses, vu le nombre d'anomalies constatées, pourtant force est de constater que les deux familles de polymères ont des comportements différents, et celles-ci ne peuvent s'expliquer qu'en considérant des anomalies locales de concentrations, c'est-à-dire grâce à une interprétation morphologique.

5.5 Proposition d'un mécanisme de polymérisation.

Lors de l'activation par décharge Corona, une certaine quantité d'espèces gazeuses très réactives comme le peroxyde d'hydrogène et l'ozone sont formées. Une partie de ces espèces migre dans la cellulose. En surface, on forme des peroxydes qui sont fixés sur la cellulose.

Lors de la polymérisation, les espèces gazeuses formées par Corona donnent naissance aux homopolymères. Les peroxydes fixés sur la cellulose, initient la copolymérisation. Si les peroxydes se situent en surface, les conditions de polymérisation seront celles d'une polymérisation en solution (faible masse molaire). S'ils se situent dans la cellulose (à une dizaine de nanomètres de profondeur) il y a diminution de la mobilité des chaînes en croissance, on observe alors un effet de gel. Cet effet conduit à une augmentation sig-

nificative (un facteur dix) de la masse molaire des copolymères formés.

6 CONCLUSION.

Une intéressante technique de greffage du styrène sur la cellulose a été mise au point. La cellulose acquiert alors de nouvelles propriétés de surface qui se caractérisent entre autre par une totale hydrophobie. Corona se compare très avantageusement aux techniques d'activation plus conventionnelles (bombe au Cobalt, plasma conventionnel) qui, pour obtenir des résultats similaires, nécessitent un montage et des conditions opératoires beaucoup plus élaborées.

Le processus d'activation par Corona a été analysé. On a pu distinguer les peroxydes fixés sur la cellulose de ceux qui ne le sont pas. Ce type d'étude n'a, à notre connaissance, jamais été faite. Ainsi l'influence respective de l'intensité et de la durée du traitement ont été mieux compris. On est aussi en mesure de proposer un modèle sur le procédé de copolymérisation: Les gaz réactifs générés par Corona qui ont migré dans la cellulose provoquent la formation d'homopolymères. Les peroxydes fixés sur la cellulose donnent naissance à des copolymères. Si la copolymérisation a lieu en surface la masse molaire est approximativement celle des polymères formés en solution. Si la copolymérisation a lieu sous la surface de la cellulose, on observe un net effet de gel. Celui-ci est dû à la restriction de mobilité des chaînes en croissance dans la cellulose.

7 TRAVAUX FUTURS.

Certains points devraient faire l'objet de nouvelles recherches. Il faudrait étudier la partie cellulosique du copolymère. Car du point de vue des propriétés d'adhésion, plus la partie cellulosique est grande, meilleure est l'attache du polystyrène.

Par la suite on pourra étudier les applications de la cellulose greffée (5): Les composites (thermoplastique - cellulose) pour lesquelles les propriétés d'adhésion entre les deux phases sont si importantes. Les textiles comme le coton que l'on peut rendre résistant à l'abrasion, hydrophobe ou même hémostatique. Et pour terminer, les papiers filtres qui peuvent acquérir les propriétés des résines échangeuses d'ions. Il s'agit là certainement de l'application la plus prometteuse de la cellulose greffée. Il faudra surveiller ce domaine à l'avenir (68).

Enfin on pourra étudier les applications de la cellulose activée par Corona puis mise en contact avec des polymères contenant des doubles liaisons. Cette opération serait effectuée lors d'une extrusion, d'un laminage ou encore lors du couchage du papier. Au cours de ce processus, on peut penser que les radicaux réagissent avec les doubles liaisons pour former des liens entre les fibres et la matrice. Vue la simplicité du procédé, cette perspective semble à court terme prometteuse.

BIBLIOGRAPHIE:

[1]. D. G. Gray, "Surface Properties of Cellulose and Wood Fibers" dans "Colloid and Surface in Reprographic Technology", Ed. M. Hair, M.B. Croucher, A.C.S. Symposium series, Washigton, D.C. (1982) Vol.200

[2]. P. Zadorecki et A. Michell, "Future Prospects for Wood Cellulose as Reinforcement in Organic Polymer Composites", Polym. Composites, 10(2), 69-77 (1989)

[3]. P. Zadorecki et P. Flodin, "Surface Modification of Cellulose Fibers. II. The Effect of Cellulose Fiber Treatment on the Performance of Cellulose-Polyester Composites", J. Appl. Polym. Sci., 30, 3971-3983 (1985)

[4]. A. Hebeish et J. T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Polymers/Properties and Applications 4, Springer-Verlag, Berlin (1981)

[5]. V. Stannett, "Some Challenge in Grafting to Cellulose and Cellulose Derivatives", dans "Graft Copolymerization of Lignocellulosic Fibers", Ed. David Hon, ACS Symposium series Vol.187, Washigton, D.C. (1982), p.3-90

[6]. J. C. Jr. Arthur, "Cellulose, Graft Copolymers", dans Encycl. Polym. Sci. Eng. 2ième ed. John Wiley & Sons, New-York (1985), Vol.3, p.68-86

[7]. J. C. Jr. Arthur, "Cotton", Encycl. Polym. Sci. Eng. 2ième ed., John Wiley & Sons, New-York (1985), Vol.4, p.261-284

[8]. P. W. Rose et E. M. Liston, "Treating Plastics Surfaces with Cold Plasmas", Plastics Eng., 41-45 (octobre 1985)

[9]. H. V. Boenig, "Plasma Polymerization", Encycl. Polym. Sci. Eng. 2ième ed., John Wiley & Sons, New-York (1985), Vol.11, p.248-61

[10]. S. Sapieha, M. Verreault, J. E. Klemberg-Sapieha, E. Sacher et M. R. Wertheimer, " X-ray Photoelectron Study of the Plasma Fluorination of Lignocellulose", Appl. Surf. Sci., 44, 165 (1990)

[11]. G. Carlsson, G. R. Ström, "Reduction and Oxidation of Cellulose Paper by Means of Cold Plasma" A.C.S. Symposium Vol.199, Boston (1990)

[12]. L. J. Gerenser, J. F. Elman, M. G. Mason et J. M. Pochan, "ESCA Studies of Corona-Discharge-Treated Polyethylene Surfaces by Use of Gas-Phase Derivatization", Polym., 26, 1162-1166 (1985)

[13]. O. Demuth et M. Sotton, "Traitements de Surface des Fibres Textiles par Plasmas Froid. Exemple d'Application aux Fibres de Coton", Bull. Scient. ITF, 12(47) (3ième trimestre 1983)

[14]. R. Bartnikas et E. G. Mc Mahon, "Engineering Dielectrics. Volume I. Corona Measurement and Interpretation", ASTM Stand., Philadelphia, Vol.669 (1979), p.17

[15]. H. Miller Glenn, "Corona Discharge", "Electric spark", "Electrical Conduction in Gases", "Dark Current", "Glow Discharge", "Brush Discharge", dans Mc Graw-Hill Encyclopedia, 6ième Édition, McGraw Hill Book Company, New-York (1987)

[16]. C. Y. Kim et D. A. I. Goring, "Surface Morphology of Polyethylene after Treatment in a Corona Discharge", J. Appl. Polym. Sci., 15, 1357-1364 (1971)

[17]. C. Y. Wu, M. R. Wertheimer, A. Yelon, S. A. Boggs et J. Densley, "Free Radical Formation in Electrical Trees in Polyethylene", dans "Conference on Electrical Insolation and Dielectric Phenomena", Buck Hill Falls, PA (1976)

[18]. F. K. Mc Taggart, "Plasma chemistry in electrical discharges", Elsevier Plublishing Company, New-York (1967)

[19]. C. Y. Kim ,J. Evans et D.A.I. Goring, "Corona-Induced Autohesion of Polyethylene", J. Appl. Polym. Sci., 15, 1365-1375 (1971)

[20]. E. A. Ogryzlo, "Gaseous Singlet Oxygen", dans "Singlet Oxygen", Academic Press Inc. (1979), p.53

[21]. C. J. Fortin, D. R. Snelling et A. Tardif, "The Ultraviolet Flash Photolysis and the Reaction of $O(^1D)$ with H_2O", Can. J. Chem., 50, 2747 (1972)

[22]. A. W. Francis, R. K. Barnes, "Ozone", "Ozonolysis", Mc Graw-Hill Encyclopedia, 6ième Édition, Mc Graw Hill Book Company, New-York (1987)

[23]. B. Ranby, J. F. Rabek, "Singlet Oxygen Reactions with Synthetic Polymers", Stockholm Symposium, 2-4 septembre 1976

[24]. J. F. Carley et P. T. Kitze, "Corona-Discharge of Polymeric Films II Chemical Studies", Polym. Eng. Sci., 20(5), 330-338 (1980)

[25]. A. Hebeish et J. T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Polymers/Properties and Applications 4, Springer-Verlag, Berlin (1981), p.171-172

[26]. E. Keinan,H. T. Varkony, "Ozonation of Single Bonds", dans "The Chemistry of Functional Groups, Peroxides", Ed. S. Patai, John Wiley & Sons Ltd, Toronto (1983), p.649-681

[27]. "Ozone Chemistry and Technology", Ed: J.S. Murphy, J.R. Orr, The Franklin Institute press, Philadelphie (1975)

[28]. Y. Uehara, I. Sakata, "Effect of Corona Discharge Treatment on Cellulose Prepared from Beech Wood", J. Appl. Polym. Sci., 41, 1695-1706 (1990)

[29]. J. A. Coffman et W. R. Browne, "CORONA Chemistry", Sci. Amer. 212(6), 90 (1965)

[30]. A. Hebeish et J. T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Polymers/Properties and Applications 4, Springer-Verlag, Berlin (1981), p.71

[31]. A. Hebeish et J. T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Polymers/Properties and Applications 4, Springer-Verlag, Berlin (1981), p.119

[32]. A. Hebeish et J. T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Polymers/Properties and Applications 4, Springer-Verlag, Berlin (1981), p.60

[33]. C.H. Bamford, "Radical Polymerization", Encycl. Polym. Sci. Eng. 2ième ed., John Wiley & Sons, New-York (1985), Vol.:13, p.828

[34]. A. M. North, G. A. Reed, "Diffusion-Controlled Termination During the Initial Stages of Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate", Trans. Faraday Soc., 27, 859-870 (1960)

[35]. S. Dilli et J. L. Garnett, "Radiation Induced Reactions with Cellulose II The Trommsdorff Effect: Dose and Dose Rate Studies Involving Copolymerization with Monomers in Methanol", J. Appl. Polym. Sci., 11, 839-858 (1967)

[36]. A. Hebeish et J. T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Polymers/Properties and Applications 4, Springer-Verlag, Berlin (1981), p.34

[37]. N. P. Davis, J. L. Garnett et R. G. Urquhart, "Comparison of Photosensitised and γ-Ray-Induced Graft Copolymerization of Monomers to Cellulose", J. Polym. Sci. Symp., 55, 287-301 (1976)

[38]. A. Hebeish et J. T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Polymers/Properties and Applications 4, Springer-Verlag, Berlin (1981), p.137

[39]. A. Hebeish et J. T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Polymers/Properties and Applications 4, Springer-Verlag, Berlin (1981), p.295

[40]. A. Venkateswaran et R. L. Desai, "Corona Treatment Changes some Physical Properties of Cellulose", J. Appl. Polym. Sci., 22(11), 3185-3191 (1978)

[41]. R. Y. M. Huang, "Structure and Properties of Cellulose Graft Copolymers. I Radiation-Induced Rayon-Styrene Graft Copolymers", J. Appl. Polym. Sci., 10, 325-341 (1966)

[42]. T. Taga et H. Inagaki, "The Separation and Characterization of Side Chain Polymer in Cellulose-Styrene Graft Copolymers" Angew. Makromol. Chem., 33, 129 (1973)

[43]. F. K. Guthrie, "Bonding in Ceric Ion Initiated Graft Polymers of Polyvinyl Chloride on Cellulose", Tappi, 46(11) (1963)

[44]. T. I. Min et H. Inagaki "New Aspects of Graft Copolymerization of Styrène onto Cellulose Induced by Gamma Rays", Polym., 21, 309 (1980)

[45]. A. Hebeish et J. T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Polymers/Properties and Applications 4, Springer-Verlag, Berlin (1981), p.257

[46]. T. Graczyk et V. Hornof, "The Effect of Agitation, Purge Time, and non-simultaneous Addition of Acid and Initiator on Xanthated Cellulose-Polystyrene Graft Copolymer", J. Polym. Sci. Polym. Chem., 23(3), 851-857 (1985)

[47]. A. Hebeish et J. T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Polymers/Properties and Applications 4, Springer-Verlag, Berlin (1981), p.65

[48]. I. Sakata et D. A. I. Goring, "Corona-Induced Polymerization of Ethyl Acrylate onto Cellulose Film", J. Appl. Polym. Sci., 20, 573-579 (1976)

[49]. M. Morita et I. Sakata, "Effect of Corona Pretreatment on the Polymerization of Ethylenimine onto Woody Fibers", Sen'i Gakkaishi, 43(9), 480-485 (1987)

[50]. J. F. Carley et P. T. Kitze, "Corona-Discharge Treatment of Polyethylene Films I. Experimental Work and Physical Effects", Polym. Eng. Sci., 18(4) (1978)

[51]. J. C. Jr. Arthur, "Graft Polymerization onto Polysaccharides", dans W. M. Pasika, Advances Macromol. Chem., 2, 1-87 (1970)

[52]. D. G. Gray, "The Surface Analysis of Paper and Wood Fibres by ESCA", Cellulose Chem. Technol., 12, 735-743 (1978)

[53]. A. Ahmed, A. Adnot, J. L. Grandmaison, S. Kaliaguine et J. Doucet, "ESCA Analysis of Cellulose Materials", Cellulose Chem. Technol., 21, 483-492 (1987)

[54]. A. R. Cooper "Molecular Weight Determination", Encycl. Polym. Sci. Eng. 2ième ed., John Wiley & Sons, New-York (1985), Vol.:10, p.413

[55]. J. Skowronski, "Fibre-to-Fibre Bonds in Paper. Part II. Measurement of the Breacking Energy of Fibre-to-Fibre Bonds.", Pulp & Paper Research Institut Reports PPR 751, Montréal (1989)

[56]. G. M. Dorris et D. G. Gray, "Effect of Relative Humidity on the External Area of Paper", J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 77, 713-724 (1981)

[57]. C. S. Sheppard, "Peroxy Compounds", Encycl. Polym. Sci. Eng. 2ième ed., John Wiley & Sons, New-York (1985), Vol.:11, p.1-20

[58]. A. Hebeish et J. T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Polymers/Properties and Applications 4, Springer-Verlag, Berlin (1981), p.111

[59]. M. Lazar, "Solid-State Reactions of Peroxides", dans "The Chemistry of Functional Groups, Peroxides", Ed.:S. Patai, John Wiley & Sons, Toronto (1983), p.778

[60]. A. Hebeish et J. T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Polymers/Properties and Applications 4, Springer-Verlag, Berlin (1981), p.119

[61]. W. J. Freeman, "Characterization of Polymers", Encycl. Polym. Sci. Eng. 2^{ieme} ed., John Wiley & Sons, New-York (1985), Vol.:3, p.300

[62]. A. Hebeish et J. T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Polymers/Properties and Applications 4, Springer-Verlag, Berlin (1981), p.49

[63]. C. H. Bamford, "Radical Polymerization", Encycl. Polym. Sci. Eng. 2ième ed., John Wiley & Sons, New-York (1985), Vol.13, p.709

[64]. J. C. Jr. Arthur, "Cellulose, Graft Copolymers", dans Encycl. Polym. Sci. Eng. 2ième ed. John Wiley & Sons, New-York (1985), Vol.3, p.72

[65]. B. Plesnicar, "Oxidations with Peroxy Acids and other Peroxides", dans "Oxidation in Organic Chemistry", Ed.: W. S. Trahanovsky, Academic Press, New-York (1978), Vol.:5(C), p.212

[66]. S. W. Benson, R. Shaw, "Organic Peroxides", Ed.: D. Swern, Wiley Interscience, New-York (1970), Vol.:1, p.105

[67]. G. Swift et K. A. Hughe, "Solution Polymerization", Encycl. Polym. Sci. Eng. 2ième ed., John Wiley & Sons, New-York (1985), Vol.:15, p.413

[68]. A. Gangneux, D. Wattiez, E. Marechal, "Synthèse et Étude de Celluloses Échangeuses d'Ions. Leur Emploi dans l'Épuration des Eaux Résiduaires de l'Industrie Textile.", Articles n°I,II et III, Europ. Polym. J., 12, 535-557 (1976)

8 Annexes (Influence de l'humidité sur le poids du papier)

Mesure du poids d'un échantillon de papier après un séjour sous vide.

Temps depuis le retrait du four, secondes	Papier non traité, g	Papier greffé, g
31	.9603	
45		.9699
62	.9659	
80		.9736
90	.9691	
108		.9758
124	.9715	
138		.9777
173	.9794	
196		.9751
210	.9811	
228	.9766	
244		.9818
260	.9782	
275		.9832
290	.9793	
300		.9838

Le poids total a sec a été déterminé par extrapolation a 250 sec.

Papier non traité, g	Papier greffé, g
.9776	.9411

Poids du papier à l'équilibre à différents pourcentages d'humidités relatives.

Papier non traité		Papier greffé		Humidité relative	Température °C
Poids, g	% d'eau absorbée	Poids, g	% d'eau absorbée		
.9928	1.5	.9968	1.5	30	22
.9928	1.5	.9967	1.5	31	23
.9943	1.7	.9980	1.6	32	24
.9930	1.5	.9962	1.5	26	22
.9933	1.6	.9970	1.6	27	23
.9953	1.8	.9983	1.7	34	24
.9910	1.3	.9933	1.2	23	23
.9920	1.4	.9950	1.4	25	22
.9915	1.4	.9945	1.3	27	24
1.0032	2.6	1.0065	2.6	42	24

9 Annexes (Étalonnage GPC).

Temps de rétention en min	Masse molaire moyenne en nbr. (Étalon Waters)
23.85	1800
22.54	9000
20.53	35000
20.52	50000
19.8	95000
19.8	95000
18.4	240000
17.79	340000
15.72	1750000
15.39	2300000

10 Annexes (Récapitulation des résultats GPC).

Duree polym. mn	particu-larite	homopolymere Mn	Mw	I	quan. g/m^2	dissolution Mn	Mw	I	quan. g/m^2
127	sans bisulfate					116000	5E+05	4	
						86000	1E+05	2	
335	solvant acetone				0.74	133000	5E+05	4	2.56
						132000	5E+05	4	2.56
						141000	5E+05	3	2.56
						158000	5E+05	3	2.56
						158000	6E+05	4	2.56
						136000	5E+05	4	2.56
						145000	5E+05	4	2.56
						113000	5E+05	5	2.56
269	solvant methanol				3.15	82000	3E+05	4	3.28
						87000	4E+05	4	3.28
						84000	4E+05	5	3.28
						90000	4E+05	4	3.28
285	Température Polymérisation 60 C	26000	57000	2	2.7	129000	8E+06	64	18.8
		52000	62000	1	2.7	182000	4E+06	22	18.8
					2.7	126000	8E+05	7	18.8
					2.7				18.8
269					3.15	82000	3E+05	4	3.28
						87000	4E+05	4	3.28
						84000	4E+05	5	3.28
						90000	4E+05	4	3.28
283	24.7 C				0	200000	1E+06	5	4.27
					0	269000	1E+06	4	4.27
					0	288000	1E+06	4	4.27
					0	313000	1E+06	4	4.27
					0	239000	1E+06	5	4.27
42	60 C	71000	169000	2	err	71000	2E+05	2	5.1
		72000	214000	3	err	72000	2E+05	3	5.1
283	24.7 C				0	200000	1E+06	5	4.27
					0	269000	1E+06	4	4.27
					0	288000	1E+06	4	4.27
					0	313000	1E+06	4	4.27
					0	239000	1E+06	5	4.27

75	Styrène 75%		0.51	84000	4E+05	5	0.68
			0.51	112000	4E+05	4	0.68
			0.51	123000	5E+05	4	0.68
90	50%		0.75	109000	5E+05	5	2.06
			0.75	108000	6E+05	5	2.06
				101000	6E+05	6	2.06
				110000	6E+05	5	2.06
				106000	6E+05	5	2.06
108	25%		0	189000	7E+05	4	0.74
			0	183000	6E+05	3	0.74
			0	168000	8E+05	5	0.74
			0	176000	6E+05	4	0.74
			0	200000	6E+05	3	0.74
30	75%			90000	3E+05	3	0.84
				104000	5E+05	4	0.84
				105000	3E+05	3	0.84
				84000	3E+05	3	0.84
10	50%		0.22	77000	4E+05	5	0.73
				76000	4E+05	6	0.73
108	25%		0	189000	7E+05	4	0.74
			0	183000	6E+05	3	0.74
			0	168000	8E+05	5	0.74
				176000	6E+05	4	0.74
				200000	6E+05	3	0.74
90	50%		0.75	109000	5E+05	5	2.06
			0.75	108000	6E+05	5	2.06
				101000	6E+05	6	2.06
				110000	6E+05	5	2.06
				106000	6E+05	5	2.06
125	75%		1.09	133000	4E+05	3	1.44
				150000	5E+05	3	1.44
65	Intensité 20mA		1.44	99000	5E+05	5	2.24
			1.44	102000	5E+05	5	2.24
90	15mA		0.75	109000	5E+05	5	2.06
			0.75	108000	6E+05	5	2.06
				101000	6E+05	6	2.06
				110000	6E+05	5	2.06
				106000	6E+05	5	2.06

118	12mA		0.01	105000	4E+05	4	2.3
			0.01	88000	4E+05	5	2.3
				89000	4E+05	5	
62	8mA		0.39	97000	5E+05	5	1.61
				90000	5E+05	6	1.61
102	incubation 1mn		0.93	151000	7E+05	5	2.38
			0.93	147000	7E+05	5	2.38
90	5mn		0.75	109000	5E+05	5	2.06
			0.75	108000	6E+05	5	2.06
				101000	6E+05	6	2.06
				110000	6E+05	5	2.06
				106000	6E+05	5	2.06
102	4320mn		0.16	134000	7E+05	5	2.12
			0.16				2.12
90	Incubation 1mn à 25 C		0.75	109000	5E+05	5	2.06
			0.75	108000	6E+05	5	2.06
				101000	6E+05	6	2.06
				110000	6E+05	5	2.06
				106000	6E+05	5	2.06
78	Incubation 3mn à 56 C		1.16	122000	4E+05	4	3.61
				118000	4E+05	4	
			1.16	103000	5E+05	5	3.61
90	Durée du traitement 60 Sec.		0.75	109000	5E+05	5	2.06
			0.75	108000	6E+05	5	2.06
				101000	6E+05	6	2.06
				110000	6E+05	5	2.06
				106000	6E+05	5	2.06
93	7.5 sec		0.84	126000	1E+06	8	2.6
			0.84	141000	1E+06	7	2.6
			0.84	226000	1E+06	5	2.6
			0.84	127000	1E+06	8	2.6
10			0.22	77000	4E+05	5	0.73
				76000	4E+05	6	0.73
90			0.75	109000	5E+05	5	2.06
			0.75	108000	6E+05	5	2.06
				101000	6E+05	6	2.06
				110000	6E+05	5	2.06
				106000	6E+05	5	2.06

269			3.15	82000 3E+05 4 87000 4E+05 4 84000 4E+05 5 90000 4E+05 4	3.28 3.28 3.28 3.28
285	60C	26000 57000 2 52000 62000 1	2.7 2.7 2.7 2.7	129000 8E+06 64 182000 4E+06 22 126000 8E+05 7	18.8 18.8 18.8 18.8
42	60C	71000 169000 2 72000 214000 3	err err	71000 2E+05 2 72000 2E+05 3	5.1 5.1
30	75%			90000 3E+05 3 104000 5E+05 4 105000 3E+05 3 84000 3E+05 3	0.84 0.84 0.84 0.84
75	75%		0.51 0.51 0.51	84000 4E+05 5 112000 4E+05 4 123000 5E+05 4	0.68 0.68 0.68
125	75%		1.09	133000 4E+05 3 150000 5E+05 3	1.44 1.44
40	30 Sec.	57000 108000 2	0.55		1.64
197	30 Sec.	65000 0	0.17		5.19
PS recueillit sur Paroi du réacteur		1E+05 209000 2			

premier pic Mn	Mw	I	quan. g/m^2	deuxieme pic Mn	Mw	I	quan. g/m^2
550000	9E+05	2	1.43	110000	2E+05	2	1.13
628000	9E+05	1	0.59	62000	1E+05	2	2.69
732000	1E+06	1		61000	1E+05	2	
624000	8E+05	1		60000	1E+05	2	
508000	7E+05	1		58000	1E+05	2	
978000	2E+06	2	8.27	85000	2E+05	2	10.5
			7.66				11.1
			7.09				11.7
			8.32				10.5
628000	9E+05	1	0.59	62000	1E+05	2	2.69
732000	1E+06	1		61000	1E+05	2	
624000	8E+05	1		60000	1E+05	2	
508000	7E+05	1		58000	1E+05	2	
1.3E+06	2E+06	2	3.03	300000	5E+05	2	1.24
1.1E+06	1E+06	1	0.1	71000	2E+05	2	5
				72000	2E+05	3	
1.3E+06	2E+06	2	3.03	300000	5E+05	2	1.24
884000	1E+06	1	0.24	67000	2E+05	3	0.44
764000	9E+05	1	0.21	83000	2E+05	2	0.47
			0.16				0.52

718000 1E+06 1 647000 1E+06 2 836000 1E+06 1 933000 1E+06 1 825000 1E+06 1	0.86 0.99	66000 1E+05 2 60000 1E+05 2 63000 1E+05 2 73000 2E+05 2 67000 1E+05 2	1.2 1.08
800000 1E+06 2	0.42 0.4 0.28	140000 3E+05 2	0.32 0.34 0.46
550000 8E+05 1	0	130000 3E+05 2	0.84
525000 9E+05 2	0.28	70000 2E+05 2	0.45
800000 1E+06 2	0.42 0.4 0.28	140000 3E+05 2	0.32 0.34 0.46
718000 1E+06 1 647000 1E+06 2 836000 1E+06 1 933000 1E+06 1 825000 1E+06 1	0.86 0.99	66000 1E+05 2 60000 1E+05 2 63000 1E+05 2 73000 2E+05 2 67000 1E+05 2	1.2 1.08
550000 8E+05 1	0.33	100000 2E+05 2	1.11
759000 1E+06 1 755000 1E+06 1	0.88 0.88	65000 1E+05 2 67000 1E+05 2	1.36 1.36
718000 1E+06 1 647000 1E+06 2 836000 1E+06 1 933000 1E+06 1 825000 1E+06 1	0.86 0.99	66000 1E+05 2 60000 1E+05 2 63000 1E+05 2 73000 2E+05 2 67000 1E+05 2	1.2 1.08
730000 9E+05 1 739000 1E+06 1 729000 1E+06 1	0.88 0.82	74000 2E+05 2 62000 1E+05 2 64000 1E+05 2	1.41 1.48

782000 1E+06 1 783000 1E+06 1	0.68	66000 1E+05 2 58000 1E+05 3	0.93
727000 1E+06 2 726000 1E+06 2	1.24 1.27	77000 1E+05 2 76000 1E+05 2	1.14 1.11
718000 1E+06 1 647000 1E+06 2 836000 1E+06 1 933000 1E+06 1 825000 1E+06 1	0.86 0.99	66000 1E+05 2 60000 1E+05 2 63000 1E+05 2 73000 2E+05 2 67000 1E+05 2	1.2 1.08
818000 1E+06 2	0.97 1.05	78000 1E+05 2 80000 1E+05 2	1.15 1.07
718000 1E+06 1 647000 1E+06 2 836000 1E+06 1 933000 1E+06 1 825000 1E+06 1	0.86 0.99	66000 1E+05 2 60000 1E+05 2 63000 1E+05 2 73000 2E+05 2 67000 1E+05 2	1.2 1.08
802000 1E+06 1 815000 1E+06 1	1.26 1.12	92000 2E+05 2 88000 2E+05 2	2.35 2.49
718000 1E+06 1 647000 1E+06 2 836000 1E+06 1 933000 1E+06 1 825000 1E+06 1	0.86 0.99	66000 1E+05 2 60000 1E+05 2 63000 1E+05 2 73000 2E+05 2 67000 1E+05 2	1.2 1.08
1.1E+062E+06 1 1E+06 2E+06 2 1E+06 2E+06 2 1.1E+062E+06 1	1.41 1.48 1.66 1.62	60000 2E+05 3 58000 2E+05 3 84000 2E+05 2 61000 2E+05 3	1.18 1.12 0.94 0.98
525000 9E+05 2	0.28	70000 2E+05 2	0.45
718000 1E+06 1 647000 1E+06 2 836000 1E+06 1 933000 1E+06 1 825000 1E+06 1	0.86 0.99	66000 1E+05 2 60000 1E+05 2 63000 1E+05 2 73000 2E+05 2 67000 1E+05 2	1.2 1.08
628000 9E+05 1 732000 1E+06 1 624000 8E+05 1 508000 7E+05 1	0.59	62000 1E+05 2 61000 1E+05 2 60000 1E+05 2 58000 1E+05 2	2.69

978000 2E+06 2	8.27 7.66 7.09 8.32	85000 2E+05 2	10.5 11.1 11.7 10.5
	0 0	71000 2E+05 2 72000 2E+05 3	5.1 5.1
	0 0 0 0	90000 3E+05 3 104000 5E+05 4 105000 3E+05 3 84000 3E+05 3	0.84 0.84 0.84 0.84
884000 1E+06 1 764000 9E+05 1 800000 1E+06 1	0.24 0.21 0.16	67000 2E+05 3 83000 2E+05 2 130000 3E+05 2	0.44 0.47 0.52
550000 8E+05 1	0.33	100000 2E+05 2	1.11

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
3 9334 00290753 1