

GREFFAGE DE PATES DE BOIS PAR DES POLYELECTROLYTES

par

Luc Puissant

Thèse présentée à l'Ecole des études
supérieures de l'Université d'Ottawa
en vue de l'obtention du grade de
M.A.Sc. en génie chimique

UMI Number: EC55705

INFORMATION TO USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted. Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleed-through, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

UMI[®]

UMI Microform EC55705
Copyright 2011 by ProQuest LLC
All rights reserved. This microform edition is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.

ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

RESUME

L'acide polyméthacrylique a été greffé sur la pâte de bois à usage chimique par la méthode xanthate. Les effets de l'acidité du milieu réactionnel et de la température ont été étudiés: le rendement de greffage est maximum lorsque la concentration en acide sulfurique dans le milieu réactionnel est de 3.3×10^{-2} môle par litre et la température de 35 à 50°C. La cinétique de disparition du monomère obéit à la relation $v = K(1-X)X^2$ où X représente la fraction massique de monomère encore présent dans le milieu réactionnel. La masse moléculaire moyenne du substrat cellulosique est diminuée d'environ 1/3 dans un tel milieu après 3 heures de réaction. Après acétylation du produit un précipité contenant essentiellement l'anhydride de l'acide polyméthacrylique a été isolé et il semble donc que l'étude des masses moléculaires moyennes de polymères greffés soit possible. Nous avons obtenu des échangeurs de cations de capacités théoriques inférieures ou égales à 5.4 meq/g, la capacité pouvant facilement être modifiée puis qu'elle dépend linéairement du rapport initial monomère/pâte du milieu réactionnel.

REMERCIEMENTS

L'auteur tient à présenter ses sincères remerciements au Docteur Hornof pour ses nombreux conseils durant ce travail de recherche,

au Conseil des Arts du Canada pour la bourse qui lui a été offerte afin de poursuivre l'obtention d'un M.A.Sc.,

au personnel technique du département pour son aide et sa sympathie,

aux autres professeurs et aux étudiants pour leur accueil amical parmi eux,

à Monsieur Séguin et à la Compagnie Internationale du Papier du Canada pour lui avoir aimablement fourni la pâte à usage chimique utilisée pendant sa recherche.

TABLE DES MATIERES

| | Page |
|--|------|
| Page titre | i |
| Résumé | ii |
| Remerciements | iii |
| Table des matières | iv |
| Liste des tableaux | vi |
| Liste des figures | vii |
| Nomenclature et définitions | ix |
| | |
| Introduction | 1 |
| Chapitre I: Recherche Bibliographique | 3 |
| I-A Constituants du bois et propriétés de la cellulose | 4 |
| I-B Modification de la cellulose par greffage | 12 |
| Chapitre II: Partie expérimentale | 29 |
| II-1 Produits utilisés | 30 |
| II-2 Matériel utilisé | 32 |
| II-3 Procédure, expérimentale de greffage | 34 |
| II-3.1 Préparation chimique de la pâte pour la polymérisation | 34 |
| II-3.2 Polymérisation | 36 |
| II-4 Détermination iodométrique du degré de xanthation | 38 |
| II-5 Influence de l'acidité du milieu sur le greffage | 40 |
| II-6 Effet de la température | 46 |
| II-7 Composition du milieu réactionnel pendant la réaction | 50 |
| II-7.1 Etude de la disparition du monomère au cours de la réaction | 50 |
| II-7.2 Evolution du greffage au cours de la réaction | 58 |

| | | |
|--------------------------|---|-----|
| II-8 | Effet du rapport monomère/pâte | 61 |
| II-9 | Effet de la consistance du milieu réactionnel | 64 |
| II-10 | Importance de la xanthation, du Tween 40, des ions Fe^{++} et de la pureté du monomère | 66 |
| II-11 | Analyse des copolymères | 68 |
| II-11.1 | Conditions de réaction | 68 |
| II-11.2 | Mesure de la capacité échangeuse d'ions | 69 |
| II-11.3 | Détermination de la viscosité intrinsèque des produits de réactions et des pâtes non copolymérisées | 74 |
| II-11.4 | Poids moléculaire de la pâte originale et de A4 | 76 |
| II-11.5 | Acétylation des produits | 78 |
| II-11.6 | Spectroscopie infrarouge | 79 |
| II-11.7 | Analyses élémentaires | 90 |
| Chapitre III: Discussion | | 93 |
| Conclusion | | 106 |
| Appendice: | Dosage de l'acide méthacrylique en solution aqueuse | 108 |
| Références | | 115 |

LISTE DES TABLEAUX

| Tableau | | Page |
|---------|--|------|
| 1 | Echangeurs d'ions cellulosiques | 11 |
| 2 | Principaux types de copolymères qui ont trouvé des applications pratiques et leurs usages | 27 |
| 3 | Conditions opératoires de la préparation de la pâte pour la polymérisation | 35 |
| 4 | Effet de l'acidité sur la copolymérisation | 43 |
| 5 | Effet de la température sur le greffage | 48 |
| 6 | Fraction du monomère restant dans le milieu réactionnel au cours de la réaction | 55 |
| 7a | Evolution du greffage au cours de la réaction | 58 |
| 7b | Evolution du greffage au cours de la réaction | 59 |
| 8 | Effet du rapport monomère/pâte sur l'addition de polymère | 62 |
| 9 | Effet de la consistance du milieu de réaction sur le rendement du greffage | 65 |
| 10 | Addition et rendement obtenus pour une procédure modifiée et non modifiée | 67 |
| 11 | Conditions des réactions des produits analysés et résultats | 70 |
| 12 | Capacités échangeuses d'ions | 72 |
| 13 | Viscosités intrinsèques des produits obtenus à différents rapports monomère/pâte avant et après extraction | 76 |
| 14 | Poids moléculaire de la pâte originale et de la pâte dégradée par le milieu de réaction | 77 |

| Tableau | | Page |
|---------|---|-------|
| 15 | Poids moléculaires des homopolymères extraits | 78 |
| 16 | Bandes d'absorption dans le spectre infrarouge de la cellulose non modifiée | 89-90 |
| 17 | Résultats des tests papetiers | 92 |
| 18 | Etalonnage: aire mesurée pour une quantité d'acide méthacrylique injectée | 113 |

LISTE DES FIGURES

| Figure | | Page |
|--------------------------|--|-------|
| 1 | Influence de l'acidité sur le rendement de la réaction de greffage | 44 |
| 2 | Influence de l'acidité sur l'addition de polymère | 45 |
| 3 | Effet de la température sur le rendement de la réaction de greffage | 49 |
| 4 | Exemples de courbes obtenues par chromatographie en phase gazeuse d'échantillons du milieu réactionnel | 52 |
| 5 | Disparition du monomère au cours de la réaction | 56 |
| 6 | Evolution du greffage et de l'homopolymérisation au cours de la réaction | 60 |
| 7 | Addition du polymère et rendement du greffage en fonction du rapport monomère/pâte | 63 |
| 8 | Courbe de dosage permettant de mesurer la capacité échangeuse d'ions et pK apparent déduit de ces courbes | 73 |
| 9, 10, 11, 12, 13, 14 | Spectres d'absorption dans l'infrarouge | 83-88 |
| 15 | Exemples de courbes obtenues par chromatographie en phase gazeuse de solutions aqueuses d'acide méthacrylique (colonne: 95% Chromosorb 101- 5% FFAP) | 112 |
| 16 | Courbe d'étalonnage du dosage de l'acide méthacrylique par chromatographie en phase gazeuse | 114 |

NOMENCLATURE ET DEFINITIONS

| | |
|---|--|
| A | Atténuation de la réponse du détecteur du chromatographe à phase gazeuse |
| A.C.S. | American Chemical Society |
| A1, A2, A3, A4, AA2, AE1, AE2, AE3, | Nomenclature donnée page 68 |
| Ae | %; addition du polymère après extraction à l'eau; $Ae = \frac{Me - MN}{MN} \times 100$ |
| Am | %; addition du polymère après extraction au méthanol; $Ae = \frac{Mm - MN}{MN} \times 100$ |
| c | Définition donnée page 75 |
| Cc, Co ₁ , Co ₂ | Définitions données page 71 |
| DS | Degré de substitution; mesure statistique du nombre de groupements hydroxyles substitués de l'unité glucosidique de la cellulose |
| DP | Degré de polymérisation; nombre statistique d'unités glucosidiques par macromolécule cellulosique |
| H | %; humidité de la pâte originale |
| I | μl; volume injecté dans le chromatographe à phase gazeuse |
| M | g; masse de monomère présente dans le milieu réactionnel |
| MH | g; masse de pâte humide originale utilisée pour la mercerisation |
| MN | g; masse nette de pâte sèche utilisée pour la polymérisation; $MN = MH \times (1-H) \times (1-S)$ |
| Me | g; masse du produit sec après extraction à l'eau |
| Mf | g; masse du produit sec à la fin de la réaction |
| Mm | g; masse du produit sec après extraction au méthanol |
| \bar{M} | masse moléculaire d'un polymère, moyenne viscosimétrique |

| | |
|----------------------------------|---|
| Mo | g; masse initiale de monomère dans le milieu réactionnel |
| mn | minute |
| PI | g; masse d'acide méthacrylique injectée dans le chromatographe à phase gazeuse |
| Ra | %; rendement apparent de la réaction de greffage $Ra = \frac{Mf - MN}{Mo} \times 100$ |
| Rh | %; rendement de la réaction d'homopolymérisation; $Rh = 100X - Rm$ |
| Rm | %; rendement de la réaction de greffage après extraction du produit au méthanol $Rm = \frac{Mm - MN}{Mo} \times 100$ |
| r ² | Coefficient de corrélation d'une régression linéaire |
| S | %; pourcentage de la masse de pâte originale solubilisée dans une solution 0.75M de soude après 45 minutes de mercerisation |
| Sc | Surface corrigée; $Sc = Sm \times A$ |
| Sm | Nombre adimensionnel proportionnel à la surface réelle des pics observées sur les chromatogrammes |
| T | °C; température |
| t | mn; durée ou temps écoulé depuis le début de la polymérisation |
| te, to | Définitions données page 74 |
| x | Rapport entre la masse de monomère encore présent dans le milieu de polymérisation et la masse de monomère initiale |
| α | Degré de dissociation du monomère ou du polymère |
| α' | Définition donnée page 72 |
| γ | Degré de xanthation; définition page 38 |
| η _r , η _{sp} | Viscosité relative et spécifique |

INTRODUCTION

La pâte de bois à usage chimique utilisée pendant cette recherche peut être considérée comme composée presque totalement d' α -cellulose. Pour arriver à ce degré de pureté, les autres composants du bois ont été éliminés principalement par voie chimique. Ce substrat relativement pur a été choisi pour minimiser les interactions des autres composants qui ont généralement un effet inhibiteur lors des réactions sur la cellulose. Dans un premier chapitre, les composants du bois sont revus rapidement ainsi que les principales propriétés physiques et chimiques de la cellulose afin de définir certains termes utilisés dans ce travail.

Le but de cette recherche a été de déterminer l'applicabilité de la méthode xanthate pour le greffage de polyélectrolytes sur la cellulose. Les avantages de cette méthode sur les autres proposées, sont revus dans le deuxième chapitre ainsi que les résultats, dans la mesure où il a été possible de se les procurer, que d'autres chercheurs ont obtenus en greffant l'acide méthacrylique que nous avons choisi comme monomère capable de former un polyélectrolyte.

Lors du greffage de l'acide méthacrylique sur la cellulose, nous avons été amenés à étudier différents paramètres de la réaction (pH, température, temps...) car les conditions de réactions typiques de la méthode xanthate ne donnaient pas un rendement de greffage escompté. L'étude du produit s'est révélée dans bien des cas différente des études

faites sur le greffage de d'autres monomères, principalement parce que le polymère est relativement soluble en milieu aqueux.

Cette recherche faite sur cette paire spécifique monomère-substrat peut néanmoins aider par ses particularités à mieux comprendre les possibilités de la méthode xanthate et trouver des applications notamment pour la préparation d'échangeurs d'ions cellulosiques.

CHAPITRE I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

IA CONSTITUANTS DU BOIS ET PROPRIETES DE LA CELLULOSE

Le bois ne possède pas une structure physique et une composition chimique simples. Il est composé à l'échelle microscopique de cellules ou fibres liées entre elles par des substances intercellulaires. La composition du bois varie suivant l'espèce et, globalement, le bois est constitué de 40 à 50% de cellulose, de 20 à 35% d'hémicelluloses, de 15 à 35% de lignine et de 3 à 10% de substances extractibles et de sels minéraux. Au début de ce chapitre nous parlerons brièvement de la nature chimique de ces constituants pour ensuite rappeler les propriétés physico-chimiques de la cellulose ainsi que ses modifications qui sont couramment utilisées dans l'industrie (1).

Lorsqu'on soumet à une extraction à froid du bois réduit en poudre avec des solvants comme l'acétone, l'eau, l'alcool, 3 à 10% du poids de la poudre originale se dissout. Cette fraction comprend des carbohydrates à poids moléculaires faibles, des terpènes, des acides aromatiques et aliphatiques, des alcools, des tannins, des substances colorantes, des phlobaphènes, des lignans, des alcaloïdes et des lignines solubles. Moins de 0.5% du bois est composé de sels minéraux qui sont plus ou moins complexés par les autres composants.

La lignine est une fraction importante du poids du bois. Elle n'a pas une structure connue précisément, la

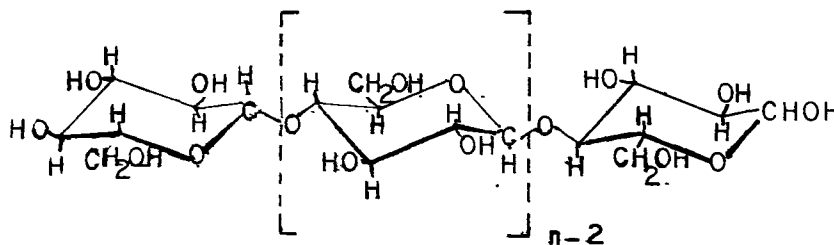
lignine native pouvant facilement être transformée par les réactions nécessaires à son isolation. La lignine se concentre entre les fibres et sur la couche extérieure des fibres et donne au bois sa rigidité en les agglomérant. Elle est formée de différents types de polymères tridimensionnels et amorphes, comprenant des phénylpropanes substitués, liés ensemble par des liaisons carbone-carbone ou des liaisons éthers. Pour la séparer des carbohydrates, il faut faire subir à la pâte de bois une hydrolyse acide transformant les carbohydrates en sucres ou la séparer par dissolution en la transformant par sulfonation, par des alkalis à chaud ou par oxydation et hydrolyse.

Les polysaccharides forment le centre des parois des fibres. Il s'agit de carbohydrates à haut poids moléculaire. Cette fraction traitée par une solution de soude concentrée se divise en deux parties; l'une soluble les hémicelluloses et l'autre insoluble, l' α -cellulose. Les hémicelluloses sont de poids moléculaires bas et sont des produits de condensation, appelés xylans et glucomannans, des saccharides principaux suivants: D-xylose, D-mannose, D-glucose, L-arabinose, D-galactose, acide D-glucoronique. Les hémicelluloses ne semblent pas liées chimiquement à la cellulose mais les nombreuses liaisons hydrogènes intermoléculaires rendent une séparation sans dégradation impossible. Pour la fabrication de papier, la présence d'hémicelluloses en quantité limitée est désirable; mais la vitesse de réaction des hémicelluloses étant plus grande que celle de la cellulose, due à leur nature

amorphe et à leur localisation sur la couche extérieure des fibres, elles doivent être retirées le plus possible des pâtes de bois à usage chimique.

La partie résistante aux alcalins est appelée α -cellulose. La pâte de bois contenant plus de 90% d' α -cellulose est utilisée dans la production de dérivés cellulosiques, de rayonne et de cellophane. En fait plus de 15% de carbohydrates non-cellulosiques résistant à l'alkali, peuvent être présents ce qui contraste avec la pureté de 98% de la cellulose obtenue à partir du coton.

La cellulose est le composant principal de la paroi des fibres. Il est maintenant reconnu que la cellulose pure ne contient pas de carbohydrate monomère autre que le D-glucose lié par des liaisons 4-glucosidiques. La cellulose, forme chaise, a la structure suivante:



Le poids moléculaire de la cellulose native ne peut être connu précisément dû aux dégradations qu'elle subit durant son isolation. Des degrés de polymérisation (D.P.) entre 7,000 et 10,000 ont été observés ($\bar{M} = 162 \times \text{D.P.}$). La cellulose est très cristalline mais le degré de cristallinité est variable.

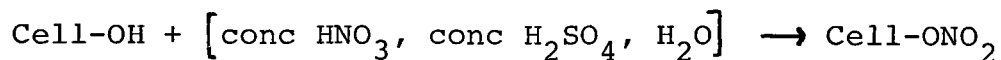
Plutôt que de parler de régions cristallines et de régions amorphes, il est préférable de considérer la cellulose comme formée de régions de degré d'ordre variant d'une manière continue. La cellulose cristalline native est appelée cellulose-I. Trois autres types de réseaux existent: la cellulose-II, -III, -IV; la cellulose-II est obtenue en traitant la cellulose-I par de la soude à 18% (mercerisation). Les dimensions du réseau cristallin sont plus grandes dues à la réduction du nombre de liaisons hydrogènes par la formation d'un complexe cellulose-soude. Les régions très cristallines de la cellulose sont difficilement attaquées lors des réactions chimiques à moins de modifier la cristallinité par des alkalis ou des solutions concentrées de sels. L'eau est un agent de gonflement de la cellulose ce qui en fait un élément de milieu réactionnel peu coûteux.

L'étude de la cellulose et de ses dérivés faiblement substitués est difficile car il n'existe pas de vrais solvants. En fait le cupriéthylènediamine, le cuprammonium hydroxyde et le tartrate de fer et de sodium sont des agents complexants qui permettent d'obtenir des solutions instables; la cellulose ne peut être régénérée que partiellement dégradée après avoir été mise en solution dans de tels solvants. Il en est de même lorsque l'on dissout la cellulose dans une solution à 72% d'acide sulfurique, une hydrolyse acide se produisant très rapidement surtout à température élevée. Un moyen pour isoler la cellulose en limitant les dégradations est de procéder à sa nitration dans un mélange d'acide nitrique

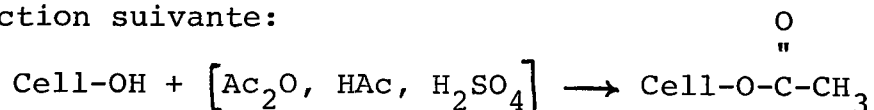
et d'acide phosphorique; le produit devient alors soluble dans l'acétate d'éthyle ou l'acétone.

Les réactions de la cellulose font principalement intervenir les groupements hydroxyles de l'unité glucose, l'un étant primaire, les deux autres secondaires. Les dérivés de la cellulose couramment utilisés dans l'industrie sont les esters et les éthers préparés par substitution des groupements hydroxyles. Ces produits présentent l'avantage d'augmenter la solubilité et la flexibilité de la chaîne cellulosique.

La nitrocellulose dont nous avons déjà parlée est le plus simple ester minéral:

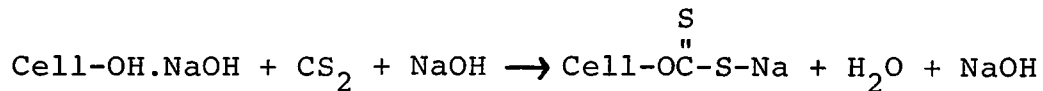


Le degré de substitution (DS maximum: 3) est contrôlé par le temps de réaction et la quantité d'eau. Le degré de polymérisation est ajusté par l'hydrolyse acide. La nitrocellulose à hauts DS et DP est utilisée pour faire des explosifs, les DS et DP intermédiaires servent à l'élaboration de films et de vernis tandis que les bas DS et DP sont utilisés pour la fabrication de plastiques. Dans de nombreuses applications l'ester organique, l'acétate de cellulose, a remplacé la cellulose nitrée plus inflammable. Il est préparé par la réaction suivante:



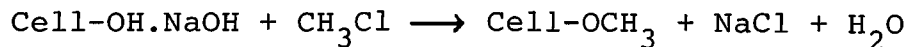
Le degré de substitution désiré est obtenu par variation du temps de réaction et par hydrolyse de l'ester. Durant l'acétylation, le degré de polymérisation est abaissé par l'hydrolyse acide et avec des temps de réaction prolongés, on peut obtenir une dégradation totale de la cellulose.

La réaction de xanthation est une importante réaction d'estérification puisque utilisée pour la fabrication de rayonne et de cellophane. La cellulose est d'abord mercerisée et laissée à l'air pour diminuer le degré de polymérisation. Ensuite du sulfure de carbone en présence de surfactants est ajouté et la réaction suivante se produit:



La dissolution du xanthate dans la soude forme une solution visqueuse appelée viscosse. Ensuite la cellulose est régénérée dans un bain acide à travers une rainure pour fabriquer la cellophane ou un orifice pour préparer la rayonne.

La cellulose méthylée est préparée suivant la réaction de substitution,



Le rapport des quantités de réactifs détermine le degré de substitution. On prépare de cette manière la cellulose éthylée, carboxyméthylée, hydroxyéthylée et cyanoéthylée. Ces produits sont utilisés pour la formation de films et comme agents épaississants des aliments et des cosmétiques.

Par estérification ou éthérification, on peut préparer des échangeurs d'ions cellulosiques qui sont maintenant très utilisés pour la séparation des protéines. Le tableau de la page suivante décrit les différents types disponibles actuellement. Ces échangeurs d'ions sont des composés à faible degré de substitution de façon à éviter leur solubilisation dans l'eau. Leur structure fibreuse permet l'échange et le passage de macromolécules tandis que l'hydrophilicité de la cellulose évite la formation d'un interface qui diminuerait la vitesse d'échange.

Dans ce chapitre nous avons rappelé les différents composants des pâtes de bois et définit par le fait même des termes que nous utiliserons par la suite (hémicellulose, lignine, mercerisation, xanthation, viscose...). L' α -cellulose n'est pas un produit totalement pur et les impuretés présentes peuvent limiter les rendements des réactions de modification. De par son insolubilité dans les solvants simples et de par sa cristallinité, les modifications sur la cellulose ne sont pas uniformes et lors des réactions on doit utiliser de préférence un agent de gonflement de la cellulose (eau, pyridine, etc...). Les différentes modifications de la cellulose dont nous avons brièvement parlé, sont largement appliquées dans l'industrie et le chapitre suivant sera consacré à un nouveau type de modification, différent dans son principe et dans ses buts.

Tableau 1: ECHANGEURS D'IONS CELLULOSIQUES (2)

| Echangeurs de cations | Groupements ionisables | capacité m eq/g |
|-----------------------|---|-----------------|
| CM cellulose | Carboxyméthyl $\text{O}-\text{CH}_2\text{COCH}$ | 0.5 - 1 |
| P Cellulose | Phosphate $\text{-O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}-\text{OH}$ | 0.7 - 7.4 |
| SE cellulose | Sulfoéthyle $\text{-O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{SH}$ | 0.2 - 0.3 |
| Echangeurs d'anions | Groupement ionisables | capacité m eq/g |
| AE cellulose | Aminoéthyle $\text{-O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ | 0.3 - 1 |
| DEAE cellulose | Diéthylaminoéthyle $\text{-O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 0.1 - 1.1 |
| TEAE cellulose | Triéthylaminoéthyle $\text{-O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | 0.5 - 1.0 |
| GE cellulose | Guanidoéthyle $\text{-O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\underset{\text{NH}}{\text{C}}-\text{NH}_2$ | 0.2 - 0.5 |
| PAB cellulose | p-aminobenzyle $\text{-O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ | 0.2 - 0.5 |
| Ecteola cellulose | triéthanolamine liée à la cellulose par des chaînes glycéryles et polyglycéryles | 0.1 - 0.5 |
| BD cellulose | DEAE cellulose benzoylée | 0.8 |
| BND cellulose | DEAE cellulose benzoylée et naphthoylée | 0.8 |
| PEI cellulose | cellulose faiblement phosphorylée ou polyéthylèneimine adsorbée sur la cellulose | 0.1 |

IB MODIFICATION DE LA CELLULOSE PAR GREFFAGE

Une nouvelle étape dans la modification de la cellulose est en cours d'évolution depuis une vingtaine d'années. Il ne s'agit plus de modifier seulement les propriétés de la cellulose par "simple" réaction chimique conduisant à un éther ou un ester mais d'attacher par des liaisons covalentes, sur la cellulose ou l'un de ses dérivés, des chaînons polymériques de nature différentes et de longueurs variables de façon à impartir de nouvelles propriétés au substrat tout en conservant ou en augmentant les propriétés qu'il possède déjà. Différentes méthodes ont été proposées pour arriver à cette fin et nous insisterons plus particulièrement sur les travaux faits par la méthode xanthate.

Différents problèmes se posent lors du greffage sur un composé cellulosique. Il est nécessaire de limiter la réaction indésirable d'homopolymérisation tout en gardant un degré d'addition de polymère suffisant. L'homopolymérisation augmente le coût de production par la consommation de monomère qu'elle représente et par la nécessité de séparer l'homopolymère du polymère greffé de façon à donner au produit final des propriétés stables. D'autre part il est intéressant de modifier le polymère de départ d'une manière uniforme, des chaînons greffés courts et nombreux étant préférables à des chaînons en petit nombre et à haut poids moléculaire. Du point

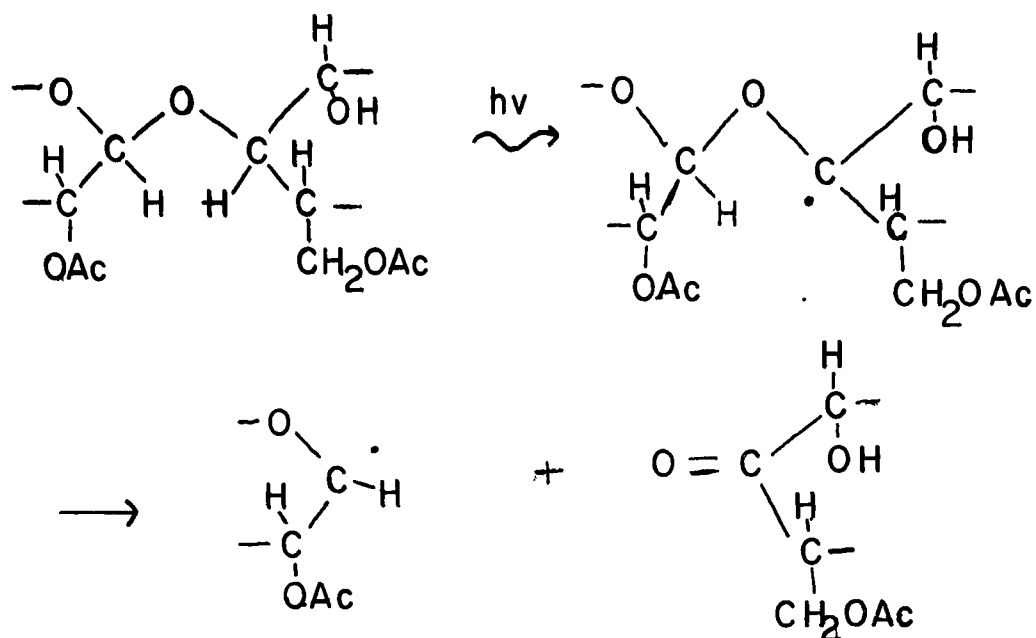
de vue industriel les techniques mises en oeuvre jouent un rôle important pour l'acceptation par l'industrie du procédé. Le choix du substrat cellulosique, coton, rayonne, pâtes de bois plus ou moins purifiées, ester ou éther cellulosique, de même que le choix du monomère à greffer se justifie par le but recherché; de fait intuitivement il est plus intéressant d'utiliser pour le greffage un monomère que l'on polymérise qu'un polymère dont la réactivité est faible de par la viscosité du milieu réactionnel qu'il implique.

Il est surprenant que la plupart des réactions de greffage soient faites par voie radicalaire vu le nombre de groupements hydroxyles de la cellulose. Les méthodes de polymérisation par condensation, ouverture de cycle ou par voie ionique ont été peu étudiées, les essais préliminaires ayant montré que généralement on obtenait soit des degrés de substitutions faibles, soit de fortes quantités d'homopolymère, soit d'importantes quantités de coproduits de réaction. De plus la polymérisation ionique nécessite la présence d'un milieu réactionnel anhydre. (3,4)

De nombreux chercheurs utilisent lors du greffage sur la cellulose une méthode d'initiation par radiation de sources ultraviolettes, d'accélérateurs d'électrons ou de produits radioactifs. Les rayons ultraviolets sont plus sélectifs mais ne pénètrent pas totalement le substrat. Les rayons γ du cobalt-60 ont généralement été préférés. On peut distinguer deux méthodes alors employées pour le greffage sur la cellulose (3,5):

- La méthode par pré-irradiation se fait en irradiant, en l'absence d'air et d'humidité de préférence, le polymère cellulosique. Des radicaux sont alors créés et ensuite le polymère est mis en contact avec la solution qui doit être un agent de gonflement de la cellulose et qui contient le monomère soluble ou sous forme d'émulsion stable. La présence d'oxygène et d'humidité entraîne la formation de peroxydes qui décomposent par chauffage et sont en partie responsables de l'homopolymérisation observée, celle-ci pouvant néanmoins se produire par transfert au solvant et au monomère durant la polymérisation.

- La méthode par irradiation mutuelle consiste à irradier le mélange contenant le substrat cellulosique et la solution du monomère. La première méthode bien que nécessitant une étape supplémentaire semble préférable pour limiter l'homopolymérisation qui dans le second cas peut se produire par l'irradiation du monomère. La polymérisation peut se faire en phase liquide ou gazeuse. Les radicaux formés proviennent de l'abstraction d'un atome d'hydrogène (des carbones 1 ou 5 ou hydrogène du groupement hydroxyle du carbone 6, E.S.R.) ou par rupture de la liaison glucosidique dont Stannett a proposé le mécanisme suivant (6).



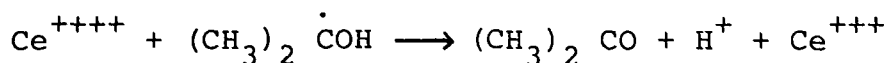
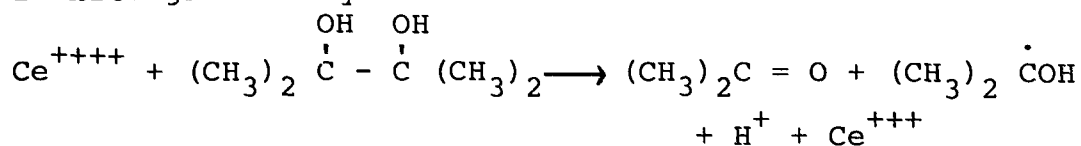
Si la dose totale est de 1 Mrad ou moins, ce qui est considéré comme un maximum pour que la force de rupture de la fibre cellulosique ne diminue pas d'une manière importante, Arthur (7) a observé que les coupures par molécule cellulosique sont de 4 à 5 en moyenne, que 30% des radicaux libres sont inaccessibles et restent à l'intérieur du copolymère, pouvant ainsi entraîner une dépolymérisation par transfert et que des 70% restants, seulement 1 à 3% sont utilisés pour le greffage, les autres étant détruits par transfert au solvant et au monomère.

Byrne et Arthur (8) ont greffé l'acide méthacrylique sur du coton par la méthode de pré-irradiation. Le maximum de copolymérisation était obtenu dans des mélanges de méthanol (15 - 30% en volume) et d'eau où l'acide polyméthacrylique montre une viscosité minimale (9). Après l'initiation, les réactions sont apparemment contrôlées par diffusion et montrent une cinétique du second ordre. La concentration relative d'homopolymère et de copolymère greffé dépend de la concentration de l'eau dans le mélange réactionnel. Lorsque celle-ci

est supérieure et inférieure à 40%, les 60% et 40% respectivement de l'acide polyméthacrylique formé sont du polymère apparemment greffé.

Les méthodes par irradiation exigent du point de vue industriel l'achat d'un équipement nouveau et la mise au point de techniques nouvelles. De plus l'inconvénient majeur est de dégrader la chaîne cellulosique. Aussi malgré le nombre important de publications consacrées à ce sujet, les applications industrielles sont limitées au greffage par irradiation électronique du bois pour en augmenter la dureté et à la modification du coton pour en augmenter le repassage permanent par une industrie américaine, Deering Milliken, le monomère utilisé étant le méthylol d'acrylamide (6).

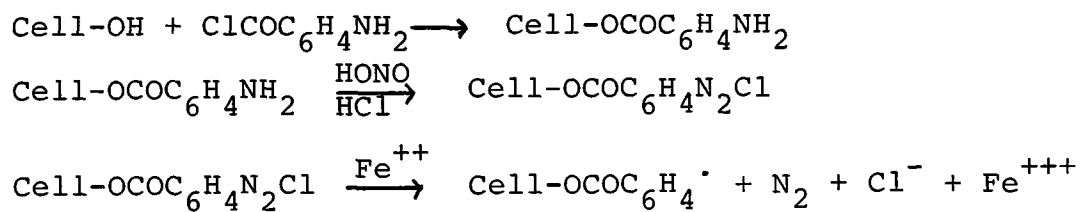
Une autre méthode très utilisée par les chercheurs consiste à oxyder la cellulose par l'ion cérique. On peut s'attendre à ce que la cellulose réagisse comme le pinacol (6) avec une coupure de la liaison entre les carbones 2 et 3 de l'unité glucosidique:



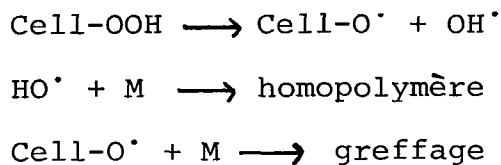
Cette méthode est pratique et simple et permet de bons degrés de conversion du monomère. Elle nécessite, dans le cas de l'acrylonitrile par exemple, un milieu très acide, endommageant

encore plus la chaîne cellulosique. Dans le cas de l'acide méthacrylique, Ogivara et ses associés (34) ont remarqué que l'ion cérique était plus efficace que d'autres initiateurs mais que le temps de réaction était relativement long. Stannett (3) indique qu'un équipement-pilote fonctionne avec succès d'une manière continue pour un greffage rapide sur le papier et les textiles.

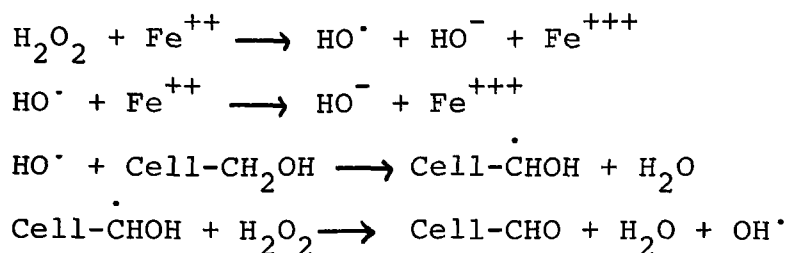
Une autre manière de procéder est de former l'initiateur de polymérisation sur le substrat cellulosique en produisant (6) un sel de diazonium:



ou un peroxyde par ozonisation:



L'inconvénient de la première méthode est de faire intervenir un réactif coûteux bien qu'elle ne donne pas formation d'homopolymère et qu'elle soit utilisable avec une très grande variété de monomères. La seconde permet la dégradation due à l'oxydation par l'ozone de la cellulose. Simionescu et Oprea (10) ont utilisé cette méthode pour greffer l'acide méthacrylique sur de la rayonne. L'acide méthacrylique était utilisé en solution dans l'eau et l'extraction de l'homopolymère était également faite à l'eau. Un temps d'ozonisation



Une partie du groupe redox initiateur étant absorbée dans le substrat, le greffage se produit de préférence à l'homopolymérisation.

D'un point de vue comparatif, la méthode xanthate s'inspire du type de réaction proposée par Chaudhuri et Hermans ainsi que de la méthode de Bridgeford. Les débuts de cette méthode commencent par la découverte de Faessinger et Conte que lors d'une xanthation douce d'un polymère, les xanthates formés sont des sites réducteurs effectifs sur le substrat et peuvent initier, en présence d'un agent oxydant tel qu'un peroxyde et d'un monomère vinylique, une polymérisation par greffage sur le substrat ainsi activé (11).

Les matériaux sur lesquels peut se faire la polymérisation, tels que réclamés dans les différents brevets qui ont été déposés, peuvent être tous les matériaux contenant de la cellulose, la laine ou les polyamides synthétiques, la condition de départ étant que le substrat soit capable de former des thiocarbonates ou des thiocarbamates.

La méthode se déroule suivant les différents étapes suivantes:

- Préparation du substrat
- Xanthation
- Lavage après Xanthation
- Echange d'ions
- Lavage
- Polymérisation par greffage
- Lavage

La préparation du substrat peut comprendre une étape de purification suivie ensuite d'une mercerisation de façon à augmenter l'uniformité de la réaction de xanthation qui peut se faire en solution ou à l'état gazeux. Avant la polymérisation, tous les coproduits solubles de thiocarbonatation doivent être retirés du système puisque leur présence peut initier l'homopolymérisation ($\text{Na}_2 \text{COS}_2$, NaSH , $\text{Na}_2 \text{CS}_3$, $\text{Na}_2 \text{CO}_3$)

Différentes séquences de lavage ont été proposées par les auteurs de la méthode et les chercheurs qui l'ont utilisée. Faessinger et Brickman (11) utilisent une séquence de lavage en 4 étapes avec de l'eau à pH 4-7 à des températures de 25 à 50°C ramenant le pH des eaux du lavage final à 7-7.5. Dimov et Pavlov (12) ont utilisé des lavages avec NH_4Cl jusqu'à ce que la coloration jaune-orange des eaux de lavage disparaisse.

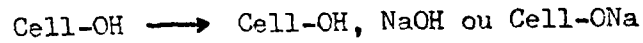
Le greffage peut être réalisé avec succès avec des thiocarbonates alcalins mais il a été remarqué que le temps d'induction de la polymérisation est réduit en remplaçant

un peu des ions alcalins par des ions ferreux. Généralement, il est suffisant d'introduire une à six parties par million (du poids du système) d'ions ferreux à l'aide d'une solution de sel de Mohr, c-à-d que 0.1 à 1% des sites thiocarbonatés sont touchés. Cet échange d'ions est suivi d'un lavage à pH 5-7 pour enlever l'excès d'ions ferreux qui également avec le peroxyde pourrait initier l'homopolymérisation.

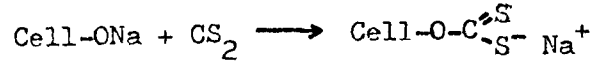
La composition typique du mélange de polymérisation comprend (11): 3.95% de substrat cellulosique, 1.32% de monomère(s), 0.05% de Tween 85 (dans le cas de monomères insolubles), 0.05% de peroxyde (% en poids du système). Si nécessaire un acide organique peut être ajouté pour fixer le pH entre 3 et 6. La liqueur contenant le monomère est introduite à température ambiante et le mélange réactionnel est progressivement chauffé à 45-50°C. Lorsque le peroxyde, de préférence le peroxyde d'hydrogène moins coûteux, attaque le thiocarbonate, des radicaux libres se forment sur la cellulose. Basé sur des études faites sur des modèles chimiques (11), il semble qu'une petite quantité de greffage se produise sur l'oxygène, conduisant à des chaînons polymériques greffés par des liaisons éthers. Après la polymérisation l'excès de peroxyde est enlevé par lavage ou détruit par le bisulfite de sodium.

A partir des mécanismes réactionnels proposés par Kraessig (6), Faessinger et Brickman (11) et Dimov et Pavlov (12), nous pouvons proposer le schéma montré sur la page suivante.

-Mercerisation



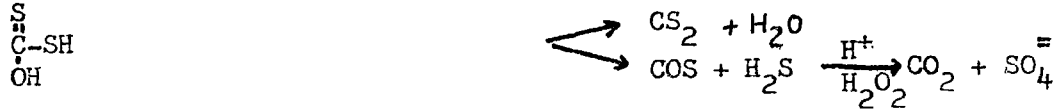
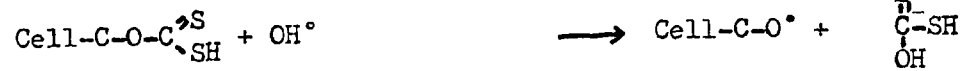
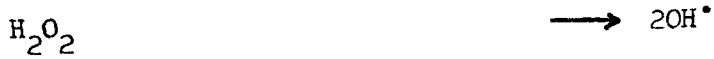
-Xanthation



-Echange d'ions



-Initiation



-Propagation



-Terminaison

transfert, combinaison, dismutation

La méthode xanthate ne nécessite pas d'atmosphère inerte et de réactifs hautement purifiés (10): il n'est pas nécessaire d'enlever l'inhibiteur du monomère généralement. D'après la même référence, la réaction ne se fait pas dans un milieu très acide qui pourrait endommager le substrat cellulosique.

Krässig travaillant sur la viscosité partiellement régénérée et avec des monomères comme l'acrylonitrile et un mélange de styrène et de méthacrylonitrile, a corroboré les résultats de Faessinger et Conte en observant que dans des conditions optimisées, on obtient une efficacité de greffage proche de 100%, la formation d'homopolymère n'excédant pas 5% (6). Par hydrolyse du copolymère, isolation des chaînons polymériques et mesures viscosimétriques, il a observé que les chaînes greffées sont de faibles poids moléculaires et en nombre important. Pour Krässig cette méthode présente en outre l'avantage d'être facile à opérer et de nécessiter du matériel déjà utilisé dans l'industrie textile.

L'étude de Dimov et Pavlov (12) révèle d'autres aspects de la réaction. L'acrylonitrile a été greffé sur du coton xanthogéné à différentes valeurs du degré de substitution (DS 0.02 à 0.2 ou γ nombre de xanthates pour 100 unités glucose = 6 à 60); la polymérisation n'était pas précédée d'une métathèse. Le peroxyde d'hydrogène a été choisi comme agent oxydant car il ne cause pas d'homopolymérisation lorsque mélangé avec l'acrylonitrile pendant 38 heures. Dimov et Pavlov ont montré que le temps d'initiation augmente

lorsque le pH croît de 0.3 à 3 et que la quantité de polymère greffé augmente également avec le degré de xanthation γ . Le temps de réaction étant fixé à 30 minutes, la quantité d'acrylonitrile greffé passe par un maximum à $\text{pH} \approx 1.5$, expliqué par la diminution de la saponification des groupements xanthates et par l'augmentation de la réactivité de l'acrylonitrile lorsque le pH croît. Aux pH plus élevés que 4 et à un temps de réaction de 12.5 heures la quantité totale de polymère greffé est plus grande. De même la concentration d' H_2O_2 présente un optimum. Une augmentation de la température augmente la vitesse de greffage mais également la formation d'homopolymère qui apparaît à 40°C .

Par cette méthode Kokta et Valade (13) ont remarqué l'effet synergétique qui se produit lors du greffage du styrène sur une pâte de bois, par l'addition au mélange réactionnel d'acrylonitrile ou d'acrylamide. Hornof, Kokta et Valade ont étudié l'effet de la lignine résiduelle sur le greffage de l'acrylonitrile. Contrairement à d'autres méthodes, un pourcentage de lignine supérieur à 4% n'empêche pas l'addition de polymère. D'autre part les traitements subis par la pâte durant sa fabrication ont une importance sur le greffage: avec une pâte au sulfite le greffage augmente avec le pourcentage de lignine contrairement à la pâte Kraft (14).

Remarquons d'autre part qu'il est possible d'introduire des groupes polyélectrolytes sur la cellulose greffée par le styrène et l'acrylonitrile en faisant une sulfonation du styrène ou une saponification de l'acrylonitrile. Hui et

Lepoutre (15) ont remarqué que, en comparant les résultats du greffage de l'acrylonitrile par trois méthodes, la méthode aux ions cériques, la méthode $\text{Fe}^{++} - \text{H}_2\text{O}_2$ et la méthode xanthate, cette dernière qui présentait après polymérisation le maximum de greffage, en montrait le moins après saponification du copolymère. Les auteurs expliquent ceci en supposant qu'un nombre important de chaînes greffées sont attachées à la cellulose par les groupements $-\text{O}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{S}-$ et que ces groupements sont détruits pendant la saponification.

Brickman (16) a proposé un procédé de greffage continu pour la méthode xanthate, basé sur le fait que le temps de réaction est diminué à moins de 3 minutes au lieu de 2 heures en utilisant des micro-ondes durant la polymérisation, qui augmentent l'énergie des substances polarisées du système.

Nous avons parlé dans ce chapitre de différentes méthodes de greffage sans pour autant prouver qu'il y avait réellement greffage. Il est difficile de donner une preuve irréfutable et les arguments avancés pour démontrer l'existence du greffage tiennent aux nouvelles propriétés données au produit qui sont différentes de celles obtenues par simple mélange du substrat cellulosique et du polymère, ne serait ce que par le fait qu'elle sont durables et résistent aux lavages. Le moyen utilisé pour séparer l'homopolymère consiste à faire subir au produit de fin de réaction une extraction avec un solvant approprié jusqu'à ce que le poids reste constant.

La caractérisation des chaînons greffés se fait par hydrolyse acide du substrat cellulosique et le plus souvent pour des polymères insolubles en milieux aqueux. La séparation du substrat copolymérisé de celui intouché n'a été faite qu'avec des éthers ou des esters cellulosiques lorsque le copolymère montrait une solubilité différente. De par la cristallinité de la cellulose on s'attend à ce que le greffage ne soit pas uniforme: des chercheurs ont même montré dans certains cas que les parties cristallines de la cellulose avaient le même spectre RX avant et après polymérisation.

Bien que les propriétés imparties soient stables, le greffage sur des substrats cellulosiques ne connaît pas une large acceptation par l'industrie. En effet on a le choix entre différents types de modification et seul le coût d'un procédé peut le justifier par rapport à un autre donnant les propriétés désirées. Par exemple lors de la modification des pâtes à papier, on a remarqué que l'acrylonitrile greffé augmentait les propriétés mécaniques à sec du papier (17). Le greffage entre alors en compétition avec les procédés de raffinement ou de simple mélange d'additifs ou de polyacrylonitrile avec la pâte de bois. Pour l'utilisation dans l'industrie papetière, le greffage doit se faire à la surface des fibres de façon à augmenter les liaisons entre elles et par le fait même augmenter les propriétés mécaniques. Pour les textiles, l'avantage du greffage peut être de donner des propriétés particulières comme une augmentation de la résistance au feu ou par le greffage de polyélectrolytes de leur conférer des propriétés d'échangeur d'ions, de limiter

Tableau 2

Principaux types de copolymères cellulosiques qui ont trouvé des applications pratiques et leurs usages (4)

| Polymère greffé | Propriétés | Champs d'application |
|--|--|--|
| 1) Polyacrylonitrile | apparence de la laine résistance accrue aux micro-organismes, à la lumière et à l'usure | tapis, tentes bonneterie, imperméables, |
| 2) Polyméthylionylpyridine | | |
| a) sels phosphates | non inflammable | décoration et matériaux de façade décoration de théâtre, |
| b) sels quaternaires ex: avec dimethylsulfate | échangeurs d'anions et formation de complexes | adsorption d'ions métalliques, formation de complexes coloration d'aliments |
| c) bases | faibles échangeurs d'ions | |
| 3) acide polyacrylique (et polyméthacrylique) | | |
| a) à l'état libre | faibles échangeurs d'ions | adsorption d'ions métalliques provenant d'aliments |
| b) sous forme de sels de Ca (Calcium) | cause coagulation de protéines et du sang | tissus pour la coagulation du sang (hémostatiques) |
| c) sous forme de sels de Ag et Cu | propriétés bactéricides destruction des bactéries | toiles de lit et sous-vêtements dans les cliniques, blouse de laboratoires pour docteurs habits de travail dans les fabriques d'antibiotiques et autres usines spéciales |
| 4) polymères vinyliques contenant du phosphore | non inflammable, agent chélatant | même chose que 2a même chose que 2b |
| 5) polymères contenant du fluor | propriétés d'imperméabilité et de résistance à l'huile | habits de travail bâches, imperméables |
| 6) polyisoprène et autres polyoléfinés | hydrophobe (imperméable à l'eau) résistance aux acides | outils industriels |

leur attaque par les bactéries ou de leur donner des propriétés hémostatiques. Le greffage sur les substrats celluloses permet de créer des membranes "semipermeables" utilisées en osmose inverse par exemple. De par son coût le greffage pour modifier les pâtes à papier semble réservé à la fabrication de papier à usages spéciaux. Comme le montre le tableau 2 de la page précédente, les industries textiles feront peut être un plus grand usage de la cellulose greffée. On peut envisager l'utilisation de la cellulose greffée avec des polyélectrolytes comme échangeurs d'anions ou de cations mais sa supériorité sur les échangeurs d'ions celluloses existants reste à démontrer.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

II-1 PRODUITS UTILISES

- Pâte à usage chimique jamais séchée, fournie par la Compagnie Internationale de Papier du Canada (moulin de Hawkesbury). La pâte a été conservée congelée puis réfrigérée avant son utilisation;
- Acide méthacrylique, Eastman Kodak, inhibé avec le paraméthoxyphénol. Sauf dans un cas indiqué, le monomère a été purifié par distillation; la colonne contenait des copeaux de cuivre afin de minimiser l'homopolymérisation possible. Seulement le centre du distillat a été récupéré et conservé au réfrigérateur jusqu'à son utilisation;
- Soude en pastilles, Fisher Scientific Company, certifiée A.C.S. La soude a été utilisée en solution 0.75 M préparée par pesée et également sous forme d'une solution 1.98 ± 0.01 N;
- Sulfure de carbone, CS_2 , Matheson Coleman and Bell, spectroqualité;
- Sel de Mohr, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, Fisher Scientific Company, certifié A.C.S. Une solution de 0.004% en poids a été préparée par pesée et dilution;
- Tween 40, polyoxyéthylène sorbitan monopalmitate, J.T. Baker Chemical Company, agent tensioactif;
- Acide sulfurique concentré, Fisher Scientific Company, certifié A.C.S. L'acide sulfurique a été utilisé sous

forme d'une solution 1.97 ± 0.01 N.

- Peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , 30%, Fisher Scientific Company, certifié A.C.S. Nous avons utilisé des solutions à 60 g/l vérifiées par dosage avec le permanganate;
- Solutions étalons, HCl 1N, Dilutit, Canadian Laboratory Supplies;
- Méthanol, Anachemia Ltée, certifié A.C.S.;
- Chromosorb 101, Johns Manville;
- FFAP, Chromatographic Specialties, Brockville, Ontario;
- Cupriéthylène diamine, 1.00 Molaire en Cu, Allied Chemical Specialty. Nous avons utilisé une solution 0.50 M préparée par dilution et gardée sous atmosphère d'azote;
- Bromure de Potassium, SPECAC, en poudre, Spectroqualité.

Remarque: Les solutions de sel de Mohr et de peroxyde d'hydrogène ont été conservées au maximum une semaine, au réfrigérateur en dehors de leur temps d'utilisation.

II-2 MATERIEL UTILISE

- Les réactions ont été faites dans un réacteur en pyrex équipé d'un agitateur mécanique en pyrex et téflon, d'une entrée et d'une sortie d'azote ainsi que d'une ouverture fermée par un bouchon rodé, permettant d'introduire des réactifs ou de prélever des échantillons;
- La température des réactions a été contrôlée à $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ en plongeant le réacteur dans un bain d'eau à chauffage réglé.
- Chromatographe à phase gazeuse, Gow Mac Instruments, Série 750, à détecteur à ionisation de flamme;
- Enregistreur - Intégrateur, Linear Instrument Corporation, modèle 252A;
- Seringues Hamilton, microvolumétrique de $10\mu\text{l}$, graduées tous les $0.1\ \mu\text{l}$;
- Seringue, Scientific Glass Engineering PTY. LTO. de $10\mu\text{l}$ graduée tous les $0.2\mu\text{l}$;
- Colonnes en acier inoxydable, longueur 5 pieds, diamètre intérieur et extérieur $1/8$ de pouce et $1/6$ de pouce.
(Voir appendice pour la préparation des colonnes);
- Appareils d'extraction Soxhlet munis de creusets frittés (porosité: coarse);
- Viscosimètre Ubbelohde, constante 0.00980 centistoke/seconde;

- Bain d'huile thermostaté capable de maintenir une température de $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$;
- Chronomètre, Time It, Precision Scientific Company;
- Spectrophotomètre infra-rouge à réseau, Perkin Elmer, modèle 267;
- Matrice Perkin Elmer pour la fabrication des pastilles et presse capable d'atteindre 22000 psi;
- Calculateur HP 25 programmable.

II-3 PROCEDURE EXPERIMENTALE DE GREFFAGE

II-3.1 Préparation chimique de la pâte pour la polymérisation:

La pâte jamais séchée utilisée comme substrat de départ a été introduite dans un volume fixé de la solution de soude (0.75 M) de mercerisation. Pendant cette étape une fraction de la pâte originale se dissout comprenant par exemple des hémicelluloses. L'humidité et la fraction soluble de la pâte ayant préalablement été déterminées, ceci nous a permis de calculer le poids net de pâte subissant la xanthation et nous avons supposé que cette quantité participait dans sa totalité au poids du produit final sec de la réaction.

Après gonflement, la pâte a été isolée par filtration, morcelée et mise dans un dessiccateur dans lequel on a fait le vide. Ce dessiccateur a ensuite été connecté à une ampoule contenant du sulfure de carbone liquide en excès, de façon à ce que les vapeurs de ce dernier réagissent avec la pâte. La pâte xanthogénée a ensuite été lavée avec de l'eau distillée en volume suffisant pour que le filtrat n'ait pas de coloration jaune due aux coproduits de xanthation, ni ne forme de précipité avec une solution d'acétate de plomb. Une partie des ions sodium a ensuite été échangée avec des ions ferreux ou ferriques: en effet après que la solution de sel de Mohr ait été préparée, assez rapidement des ions

ferreux réagissent avec l'eau ou l'oxygène dissous pour former des ions ferriques. L'excès d'ions ferreux et ferriques a été enlevé par un dernier lavage à l'eau distillée et la pâte a été introduite dans le réacteur. Les quantités de produits utilisées pendant cette préparation chimique de la pâte et la durée de chaque étape sont précisées dans le tableau 3. Cette procédure est similaire à celle employée par Hornof, Kokta et Valade (18). Les quantités indiquées sont celles pour une réaction partant de 4.5 g net de pâte et la proportion a été gardée lorsque le poids de la pâte variait tandis que la durée de chaque étape est restée constante.

Tableau 3

Conditions opératoires de la préparation de
la pâte pour la polymérisation

| Procédure | Quantité | Durée |
|---|----------|-------|
| Poids sec net de pâte | 4.5g | |
| Mercerisation (0.75N NaOH) | 150ml | 45mn |
| Poids après filtration | 18-20g | |
| Filtration et morcellement | | 15mn |
| Xanthation | | 120mn |
| Lavage eau distillée (pH \approx 5.5) | 500ml | |
| Echange d'ions (Sel de Mohr 0.004%) | 150ml | 2mn |
| Lavage eau distillée (pH \approx 5.5) | 80ml | 15mn |

II-3.2 Polymérisation: La pâte ainsi préparée était introduite dans le réacteur contenant l'acide méthacrylique, le Tween 40 et l'eau distillée. Une quantité d'eau distillée calculée de telle sorte que le volume initial de la réaction soit de 470 ml, était ensuite ajoutée. Après cela le réacteur était assemblé, l'agitation démarrée et l'air évacué par un courant d'azote qui a été laissé pendant toute la polymérisation; pendant cette période le monomère pénètre à l'intérieur des fibres. Quinze minutes après l'introduction de la pâte dans le réacteur une quantité choisie d'acide sulfurique (1.97 ± 0.01 N) ou de soude (1.98 ± 0.01 N) a été introduite suivie de 25 ml de la solution de peroxyde d'hydrogène qui initie la réaction. Après que le temps désiré soit écoulé, le produit a été retiré rapidement de la solution par filtration et lavé à l'eau distillée (750 ml pour 4.5 g de pâte initiale): la durée de cette opération n'a pas excédée 4 minutes: en effet il n'est pas suffisant de stopper les réactions avec un peu d'hydroquinone vu les quantités d'initiateur employées. Le produit a été ensuite séché sous vide à 60°C jusqu'à poids constant et pesé.

Environ 2 à 3 grammes de produit ont été soumis à une extraction soit à l'eau, soit au méthanol, pendant 24 heures dans des extracteurs Soxhlet afin d'enlever l'homopolymère formé. Ce temps a été déterminé à la suite d'essais préalables: entre 18 heures et 30 heures d'extraction le poids du produit varie très peu avec ces deux solvants.

Par calcul, nous avons pu déterminer le poids du produit apparemment copolymérisé.

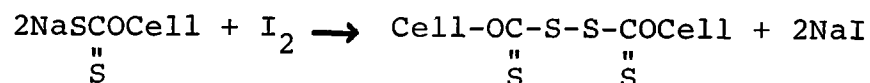
Une réaction nous permet de connaître les rendements du greffage dans des conditions données. Nous avons effectué des séries d'expériences pour étudier l'effet de l'acidité du milieu de polymérisation, les effets de la température, de la durée de la réaction, du rapport poids monomère/poids sec net de pâte et de la consistance du milieu réactionnel. Finalement nous avons effectué quatre réactions avec de plus grandes quantités de réactifs et fait des analyses pour caractériser les produits obtenus. Les conditions de réactions seront précisées avant chaque série d'expériences.

II-4 DETERMINATION IODOMETRIQUE

DU DEGRE DE XANTHATION (19)

Rappelons que le degré de xanthation, γ , mesure le nombre de groupements xanthates pour 100 unités glucosidiques de la macromolécule de cellulose. Dimov et Pavlov (12) ont montré que l'addition de polymère augmentait lorsque γ augmentait. Le degré de xanthation est donc un des paramètres de la réaction et comme nous ne l'avons pas étudié, nous avons jugé bon de caractériser nos réactions en définissant le degré de xanthation de la pâte.

Principe du dosage:



Pour déterminer γ nous avons préparé la pâte comme pour une polymérisation à ceci près que nous avons remplacé la solution de sel de Mohr par le même volume d'eau distillée. Nous avons introduit cette pâte dans un bécher contenant 75 cm³ d'une solution d'iode 0.1000 ± 0.0005 N et 75 cm³ d'une solution d'acide acétique approximativement 2 N puisque le dosage de l'iode se fait toujours en milieu acide. Après trois quarts d'heure, l'excès d'iode a été déterminé par dosage avec une solution 0.0656 ± 0.0003 N de thiosulfate en utilisant l'amidon comme indicateur. Le point de virage n'est pas bien définie et a été situé entre deux limites.

Afin de déterminer la quantité d'iode qui peut réagir avec le substrat cellulosique par oxydation de la cellulose ou de ses groupements réducteurs, nous avons fait le même dosage sur une pâte n'ayant subi que la mercerisation.

Résultats:

| | |
|----|--------|
| MH | 27g |
| H | 82.85% |
| S | 1.53% |
| MN | 4.56g |

volume de thiosulfate pour la pâte xanthogénée (moyenne de deux mesures) = $86.0 \pm 2.5 \text{ cm}^3$; volume de thiosulfate pour la pâte non xanthogénée = 111.7 cm^3 .

D'où $\gamma = 6 \pm 0.3$

II-5 INFLUENCE DE L'ACIDITE DU MILIEU
SUR LE GREFFAGE

Lors du greffage de l'acrylonitrile par la méthode xanthate, Hornof, Kokta et Valade (18) ont trouvé que le maximum de greffage se produit à pH 5 pour une réaction de deux heures et une température de 25°C. La copolymérisation de l'acide méthacrylique dans les mêmes conditions s'est avérée impossible et lorsque l'acidité du milieu était fixée par l'acide méthacrylique seul, pour une réaction de 2 heures à 25°C nous avons observé un rendement apparent de la réaction de greffage de 10%. La même réaction à une température de 55°C nous a donné un rendement de 29%. Nous avons décidé d'étudier l'influence de l'acidité du milieu à cette température.

Katchalsky (20) ayant remarqué que les ions chlorures ont un effet inhibiteur sur l'homopolymérisation de l'acide méthacrylique, nous avons choisi l'acide sulfurique pour obtenir des acidités supérieures à celle des solutions d'acide méthacrylique seul et la soude dans l'autre cas.

Il a été impossible de mesurer le pH initial et le pH final de la réaction avec une électrode de verre de manière reproductible. Nous avons donc fait notre étude en fonction des milliéquivalents d'ions H^+ ou OH^- ajoutés aux milieu réactionnel.

Conditions de réaction

| | |
|--|-------------------------|
| MH | 30g |
| H | 84.43% |
| S | 1.53% |
| MN | 4.60g |
| acide méthacrylique | 9.00g |
| Tween 40 | 0.9g |
| volume H ₂ SO ₄ 1.97 ± 0.01N | variable |
| ou NaOH 1.98 ± 0.01N | |
| H ₂ O ₂ 60g/l | 25 cm ³ |
| Volume total de liquide | 470 ± 5 cm ³ |
| Température | 55°C |
| Durée de réaction | 120 mn |

Nous avons rassemblé les résultats de cette série de réactions dans le tableau 4. Pour calculer le pH théorique initial, nous avons supposé que la pâte n'avait pas d'effet sur l'acidité du milieu. Le pKa de l'acide méthacrylique est 4.66 (21). Lorsque le milieu est très acide dû à l'addition d'acide sulfurique, nous avons calculé le pH théorique initial par la formule $\text{pH} = -\log C$, C étant la concentration des ions H⁺ ajoutés. L'équation du second degré habituelle a été résolue lorsqu'on ajoute moins de 5 cm³ de la solution d'acide sulfurique. Lorsque le pH est fixé seulement par la présence de l'acide méthacrylique, on applique la formule $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \log C$. Si on ajoute de la soude, tout en

restant à un pH inférieur à 6, le pH théorique initial est obtenu par la formule $\text{pH} = \text{pKa} - \log \frac{C_1 - C_2}{C_2}$, C_1 étant la concentration d'acide méthacrylique et C_2 la concentration d'ions OH^- ajoutés. En milieu très basique le pH est égal à $14 - \log C$, C étant la concentration de la soude ajoutée.

Le degré de dissociation, α , est obtenu facilement à partir de la connaissance du pH:

$$\text{Ka} = \frac{[\text{H}^+][\text{MCOO}^-]}{[\text{MCOOH}]}$$
$$\alpha = \frac{[\text{MCOO}^-] \times 100}{[\text{MCOOH}] + [\text{MCOO}^-]} = \frac{\text{Ka} \times 100}{\text{Ka} + [\text{H}^+]}$$

Les résultats de cette étude sont représentés graphiquement par les figures 1 et 2.

Tableau 4: Effet de l'acidité sur la copolymérisation

| H_2SO_4 1.97±0.01N | meq H^+ ajoutés | pH theorique | α % | Ra % | Rm % | Ae % | Am % |
|-------------------------|----------------------|-----------------|----------------------|---------|---------|---------|---------|
| 100 | 197 | 0.38 | 5×10^{-3} | 68.8 | 34.8 | 82.8 | 68.1 |
| 50 | 98.5 | 0.68 | 1×10^{-2} | 63.1 | - | 63.0 | - |
| 25 | 49.3 | 0.98 | 2.1×10^{-2} | 71.7 | 37.7 | 91.3 | 73.8 |
| 15 | 29.6 | 1.20 | 3.5×10^{-2} | 73.9 | 42.8 | 101.2 | 83.7 |
| 10 | 19.7 | 1.37 | 5.1×10^{-2} | 70.0 | 38.2 | 86.5 | 74.8 |
| 5 | 9.85 | 1.67 | 1.0×10^{-2} | 56.7 | 20.8 | 56.0 | 40.8 |
| 2 | 3.94 | 2.05 | 0.24 | 45.9 | 12.8 | 39.5 | 25.0 |
| 1 | 1.97 | 2.29 | 0.42 | 31.2 | 10.3 | 28.7 | 20.2 |
| 0 | 0 | 2.66 | 0.99 | 28.9 | - | 12.3 | - |

| NaOH 1.98±0.01N | meq OH^- ajoutés | | | | | | |
|--------------------|-----------------------|-------|--------|------|---|-----|---|
| 5 | 9.9 | 3.68 | 9.48 | 9.4 | - | 8.9 | - |
| 10 | 19.8 | 4.03 | 18.99 | 7.7 | - | - | - |
| 20 | 39.6 | 4.44 | 37.60 | 3.3 | - | - | - |
| 30 | 59.4 | 4.78 | 56.86 | 2.2 | - | - | - |
| 40 | 79.2 | 5.15 | 75.55 | -1.3 | - | - | - |
| 60 | 120 | 12.48 | 100.00 | 0.8 | - | - | - |

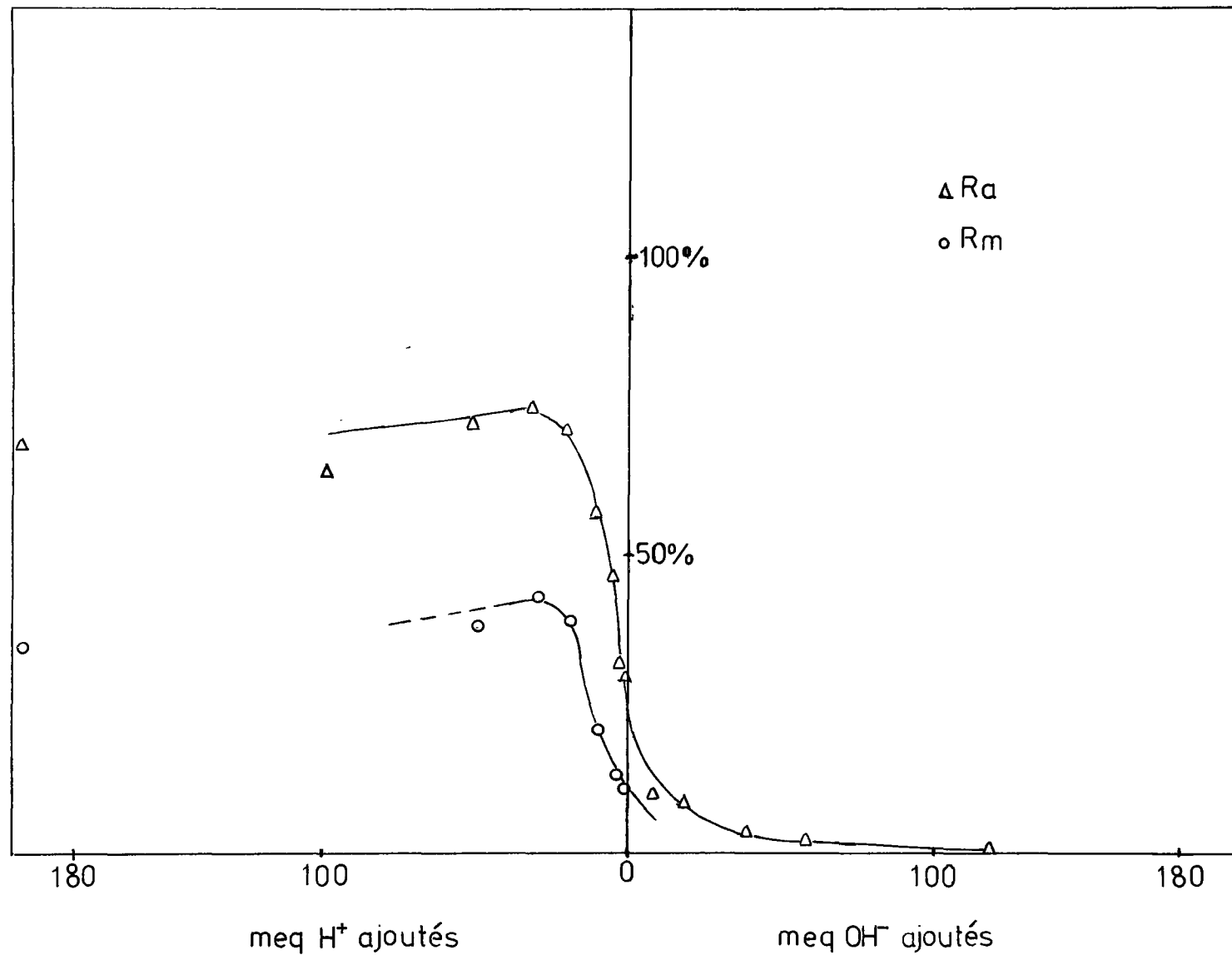


Figure 1: Influence de l'acidité sur le rendement de la réaction de greffage

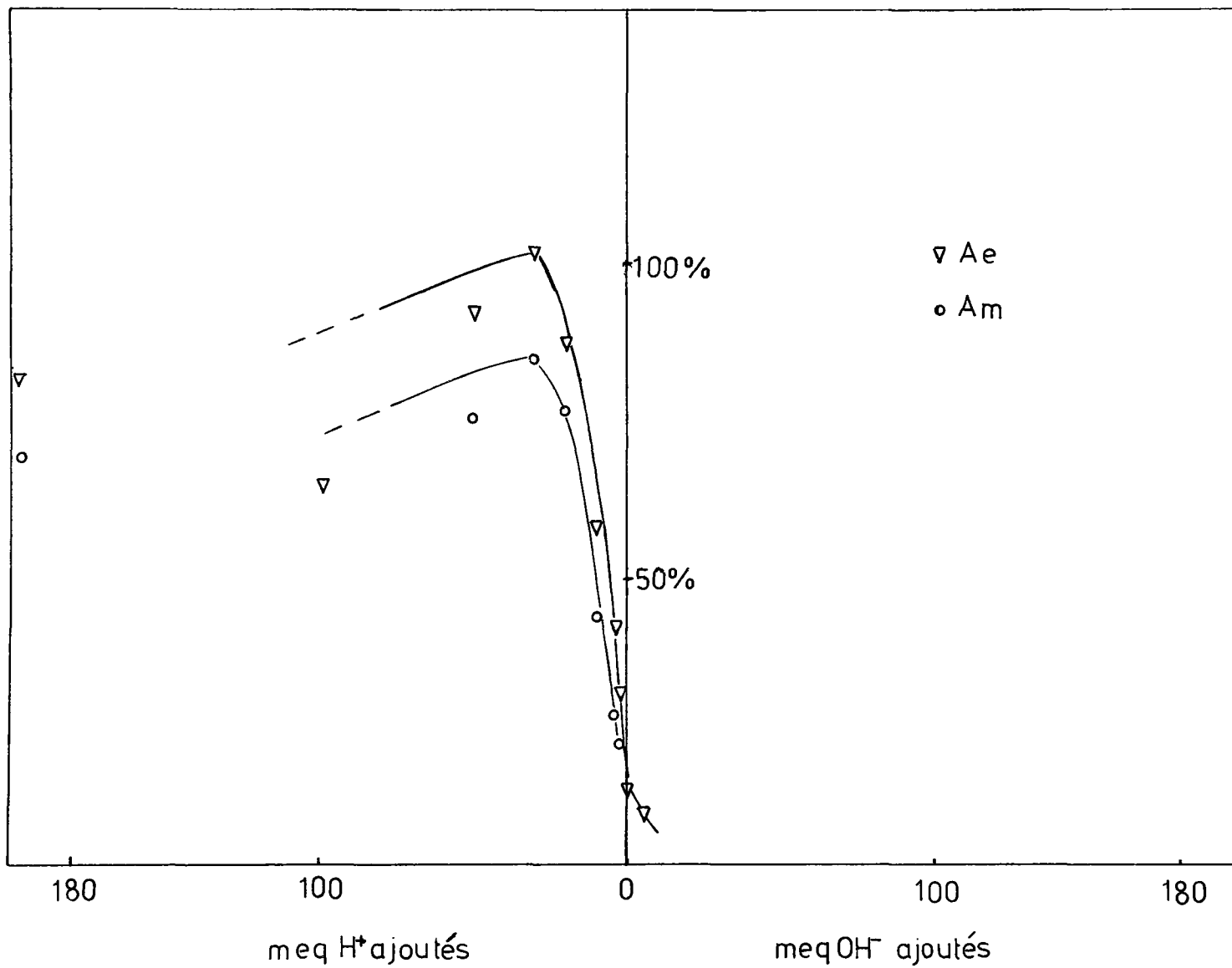


Figure 2: Influence de l'acidité sur l'addition de polymère

II-6 EFFET DE LA TEMPERATURE

Dans le but d'optimiser les conditions du greffage nous avons fait une série de réactions à différentes températures en maintenant les autres paramètres fixes. D'après la figure 1, le maximum de greffage se produit lorsqu'on ajoute 30 meq d'ions H^+ au milieu réactionnel ce qui correspond à peu près à 15 cm^3 d'acide sulfurique $1.97 \pm 0.01 \text{ N}$. L'acidité d'un tel milieu peut entraîner une hydrolyse importante du substrat cellulosique mais la même addition de polymère avec un milieu d'acidité plus faible serait alors obtenue pour une durée de réaction plus longue et la dégradation pourrait alors être la même. Aussi dans la série d'expériences suivante, nous avons fixé l'acidité par 15 cm^3 de la solution d'acide sulfurique, ce qui correspond à un pH initial de réaction de l'ordre de 1-1.5.

Conditions de réaction

| | |
|---|--------------------------|
| MH | 30g |
| H | 83.17% |
| S | 1.53% |
| MN | 4.97% |
| Acide méthacrylique | 9g |
| Tween 40 | 0.9g |
| H_2SO_4 ($1.97 \pm 0.01 \text{ N}$) | 15 cm^3 |
| Volume total de liquide | $470 \pm 5 \text{ cm}^3$ |
| Température | variable |
| Durée de la réaction | 120 mn |

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 5 et représentés sur la figure 3.

Remarque: L'acidité des gaz sortant du réacteur a été mesurée à la plus haute température employée (85°C) par dosage potentiométrique d'une solution de soude dans laquelle on les avait fait barboter. La perte correspondante d'acide méthacrylique était de 0.07 g, soit 0.8% de la quantité de monomère initialement introduit; cette perte a été considérée comme négligeable dans les calculs.

Sur la figure 3 nous avons proposé deux courbes que nous avons mis en pointillés, les points nous ayant paru insuffisamment sûrs et plus spécialement pour la courbe inférieure.

Tableau 5: Effet de la température sur le greffage

| T°C | Ra | Rm | Ae | Am |
|-----|------|------|------|------|
| 25 | 46.0 | 25.2 | - | 45.7 |
| | 30.7 | - | - | - |
| 35 | 63.7 | 39.3 | - | 71.1 |
| | 62.3 | - | 76.8 | - |
| 45 | 77.1 | - | - | - |
| | 78.4 | 38.8 | 78.7 | 70.2 |
| 55 | 78.9 | - | 82.1 | - |
| | 69.8 | 33.0 | - | 59.8 |
| 65 | 77.4 | 20.0 | 57.3 | 36.3 |
| | 69.6 | - | - | - |
| 75 | 53.4 | 17.3 | 37.1 | 31.4 |
| | 50.6 | - | - | - |
| 85 | 34.8 | - | - | - |
| | 37.4 | 6.8 | 21.8 | 12.2 |

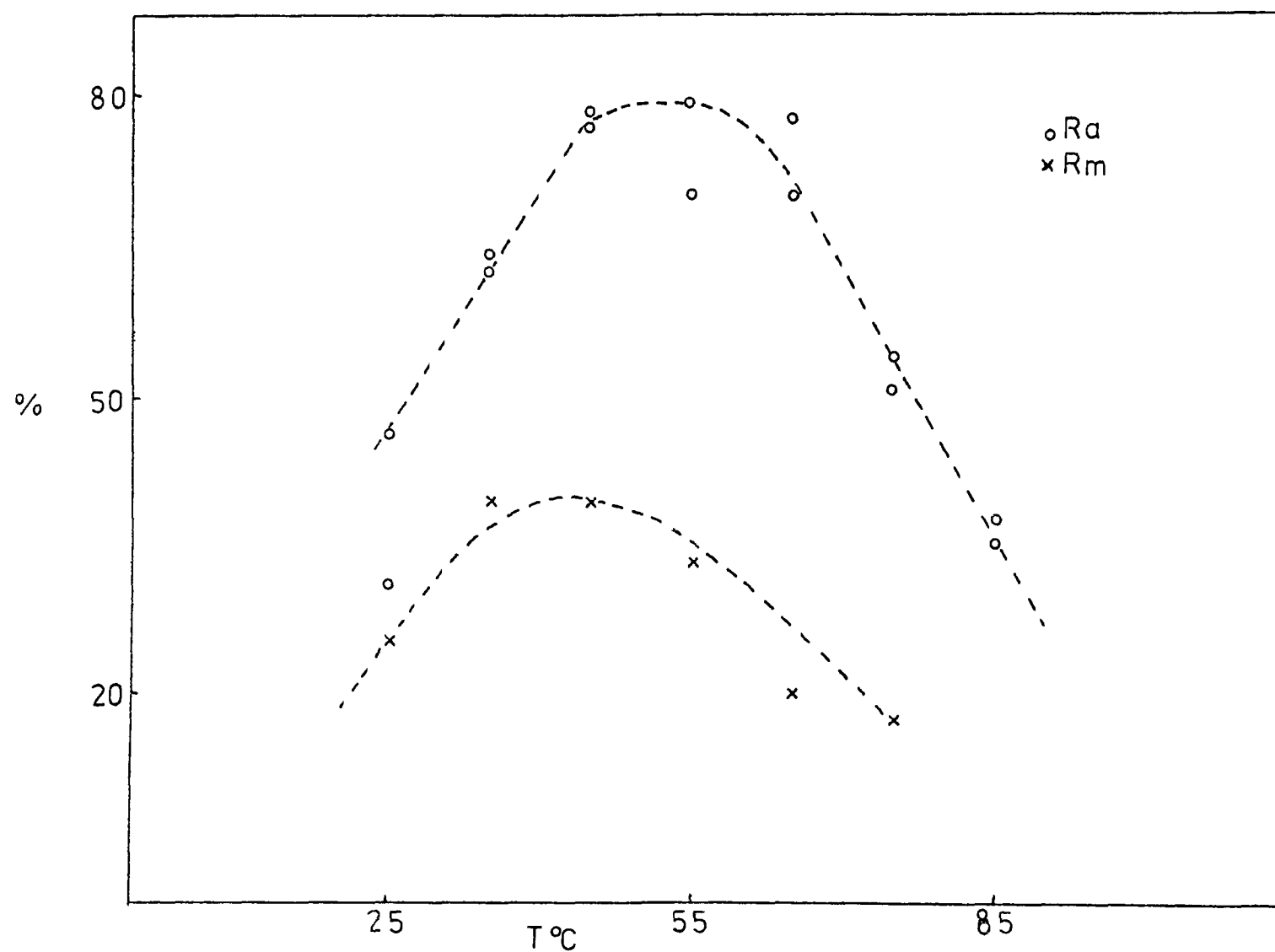


Figure 3: Effet de la température sur le rendement de la réaction de greffage

II-7 COMPOSITION DU MILIEU REACTIONNEL
PENDANT LA REACTION

Lorsque la réaction évolue trois produits sont en quantités variables. Il s'agit du monomère, de l'homopolymère et du polymère greffé. Il suffit de connaître l'évolution de deux produits et les conditions initiales pour déterminer celle du troisième. Nous pouvons déterminer l'acide méthacrylique restant en solution et la quantité de monomère greffé assez facilement. Par contre, l'homopolymère se trouve soit retenu entre les fibres cellulosiques, soit en solution dans l'eau, soit partiellement précipité puisque Katchalsky (20) a observé une précipitation partielle de l'homopolymère à un pH inférieur à 3.5. Nous avons divisé cette étude en deux parties, d'une part l'étude de la disparition du monomère, d'autre part avec une autre série de réactions, l'étude du greffage au cours de la réaction.

II-7.1 Etude de la disparition du monomère au cours de la réaction

Nous aurions pu essayer d'utiliser la méthode volumétrique de dosage de l'acide méthacrylique proposée par Katchalsky (20). D'après cet auteur cette méthode est précise à 0.8% mais rien n'est dit de sa sensibilité. Cette méthode consiste à doser l'acide méthacrylique par une solution de brome après avoir détruit le peroxyde d'hydrogène présent par l'action d'une solution de platine. Cette

méthode ne nous a pas paru pour autant particulièrement simple à effectuer. Bien que n'ayant pas trouvé de référence dans la littérature, nous avons préféré utiliser la chromatographie en phase gazeuse pour le dosage de l'acide méthacrylique en solution aqueuse. La mise au point de ce dosage est exposée dans l'appendice.

Pour étudier la disparition du monomère nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que celles utilisés pour établir la courbe d'étalonnage. Au cours des cinq réactions que nous avons faites nous avons prélevé à l'aide d'une seringue des échantillons du milieu réactionnel qui ont été injectés dans la colonne. Ce prélèvement a été effectué approximativement toutes les cinquantes minutes, temps généralement nécessaire à l'élution complète du monomère. Des exemples de courbes obtenues sont montrés sur la figure 4: le pic de l'acide méthacrylique lorsqu'une forte sensibilité est nécessaire n'est pas totalement détaché de la traînée de l'eau et comme pour l'étalonnage, nous avons calculé l'aire du pic par moyenne entre deux limites. Les autres petits pics qui apparaissent ont été identifiés comme provenant de l'agent tensio-actif employé (Tween 40).

Conditions de réactions

| | |
|----|--------|
| MH | 27g |
| H | 83.26% |
| S | 1.73% |
| MN | 4.44g |

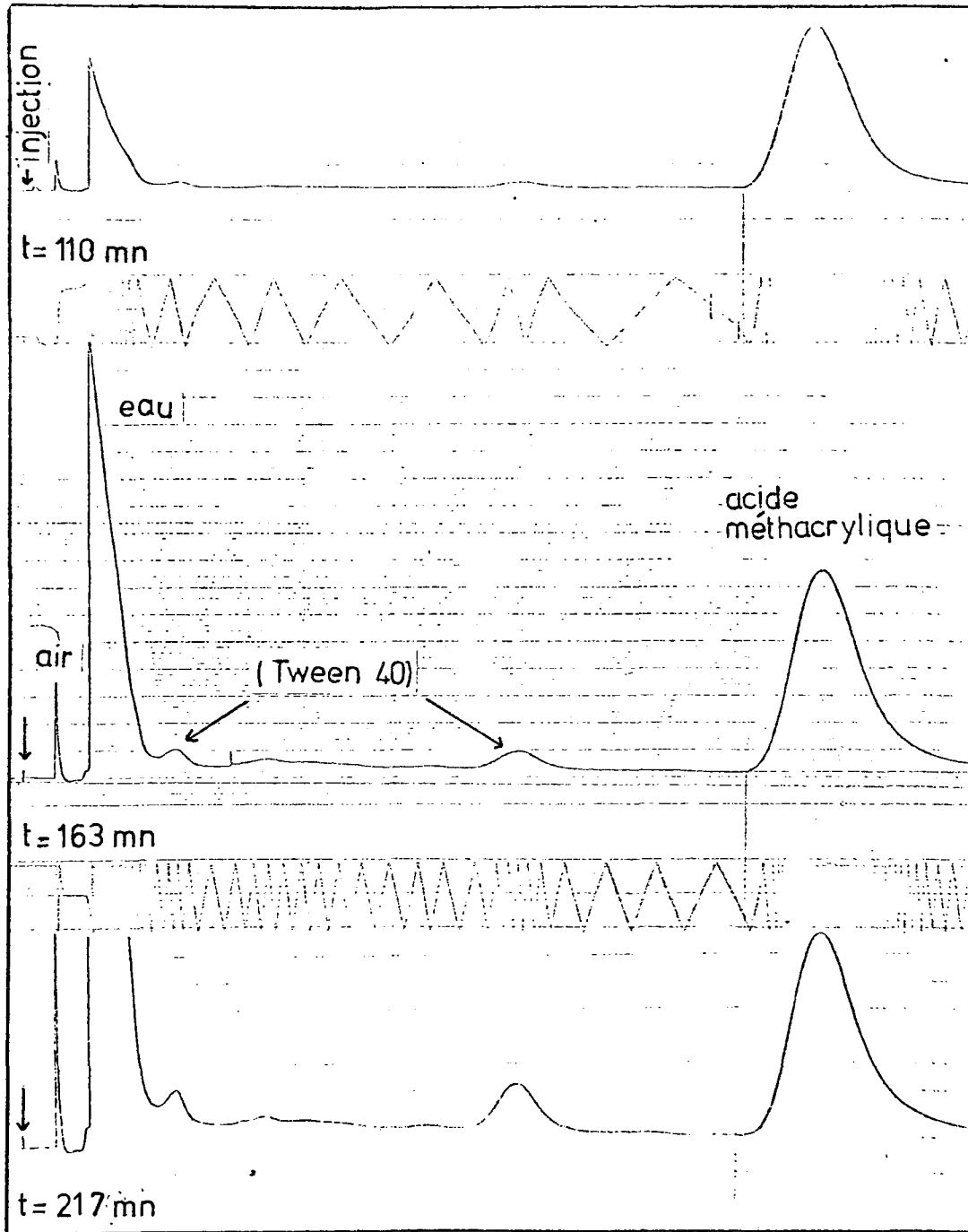


Figure 4: Exemples de courbes obtenues par chromatographie en phase gazeuse d'échantillons du milieu réactionnel

| | |
|--|-------------------------|
| Acide méthacrylique | 9g |
| Tween 40 | 0.9g |
| H ₂ SO ₄ 1.97 ± 0.01 N | 15 cm ³ |
| Volume total de liquide | 470 ± 5 cm ³ |
| Température | 45°C |
| Durée | variable |

D'après la figure 3, une température de 45°C semble proche de l'optimum. Nous l'avons utilisée dans cette série de réactions.

Calculs

A l'aide de l'intégrateur nous avons pu calculer la "surface" des pics, Sm, et par multiplication par la valeur de l'atténuation, A, nous avons obtenu une "surface" corrigée, Sc. Sm et Sc sont deux nombres adimensionnels, proportionnels à la surface réelle par une constante fixe lorsque les débits d'air et d'hydrogène sont stables. A partir de la connaissance de Sc et en utilisant les formules données dans l'appendice 1, nous avons pu calculer le poids d'acide méthacrylique injecté, PI:

$$Sc < 50 \cdot 10^4 \quad \text{Ln} \frac{Sc}{10^4} = (\text{Ln PI} \times 10^6) \times 1.1729 - 0.4780$$

$$Sc > 50 \cdot 10^4 \quad \text{Ln} \frac{Sc}{10^4} = (\text{Ln PI} \times 10^6) \times 1.0498 - 0.0385$$

En faisant l'approximation que le volume de liquide dans le milieu réactionnel reste constant (470 cm³) et connaissant le volume injecté I (µl), nous avons calculé la fraction,

de monomère présent dans le milieu réactionnel à un temps donné:

$$X = \frac{M}{M_0} = \frac{PI \times 470}{I \times 10^{-3} \times 9.0}$$

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau 6 et nous permettent de tracer la courbe $X = f(t)$ (figure 5).

Afin de traduire par une équation mathématique la courbe de disparition du monomère, faisons l'hypothèse $v = -\frac{dX}{dt} = K (1-X)^\alpha X^\beta$. Pour trouver les inconnues α et β nous pouvons en traçant des tangentes à la courbe $X = f(t)$, mesurer v pour X donné:

| | | | |
|----|----------------------|-------------|---|
| a) | $t = 10 \text{ mn}$ | $X = 0.995$ | $v = 6.818 \cdot 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$ |
| b) | $t = 22 \text{ mn}$ | $X = 0.980$ | $v = 2.857 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$ |
| c) | $t = 58 \text{ mn}$ | $X = 0.575$ | $v = 1.981 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ |
| d) | $t = 98 \text{ mn}$ | $X = 0.190$ | $v = 4.661 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$ |
| e) | $t = 140 \text{ mn}$ | $X = 0.085$ | $v = 1.156 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$ |
| f) | $t = 250 \text{ mn}$ | $X = 0.040$ | $v = 1.429 \cdot 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$ |

On peut donc solutionner l'équation $v = K (1-X)^\alpha X^\beta$ en utilisant 3 séries de données: il faut conserver les données, c, qui indiquent que la courbe des vitesses en fonction du temps passe par un maximum important; en combinant a, c, d on obtient $\alpha = 1.02$ et $\beta = 2.16$ et avec b, c, e on obtient $\alpha = 0.96$ et $\beta = 1.87$.

Prenons $\alpha = 1$ et $\beta = 2$

$$v = -\frac{dX}{dt} = K (1-X)X^2$$

$$\frac{-dX}{(1-X)X^2} = K dt$$

Tableau 6: Fraction du monomère restant dans le milieu réactionnel au cours de la réaction

| | t mn | I_p | A | Sm | PI | X |
|---|------|-------|----|-------|-----------------------|-------|
| 1 | 52 | 6.2 | 32 | 32218 | $8.584 \cdot 10^{-5}$ | 0.723 |
| | 103 | 6.3 | 16 | 17906 | $2.626 \cdot 10^{-5}$ | 0.218 |
| | 152 | 6.25 | 8 | 13370 | $1.134 \cdot 10^{-5}$ | 0.095 |
| | 187 | 6.1 | 4 | 12418 | $5.895 \cdot 10^{-5}$ | 0.050 |
| | 252 | 6.2 | 2 | 19478 | $4.792 \cdot 10^{-6}$ | 0.040 |
| | 307 | 6.35 | 2 | 14492 | $3.724 \cdot 10^{-6}$ | 0.034 |
| | 359 | 6.3 | 1 | 21792 | $2.920 \cdot 10^{-6}$ | 0.024 |
| | 415 | 6.35 | 1 | 16768 | $2.336 \cdot 10^{-6}$ | 0.019 |
| 2 | 10 | 6.3 | 64 | 22872 | $1.199 \cdot 10^{-4}$ | 0.994 |
| | 62 | 6.3 | 32 | 22088 | $5.991 \cdot 10^{-5}$ | 0.497 |
| | 110 | 6.35 | 16 | 11308 | $1.775 \cdot 10^{-5}$ | 0.146 |
| | 163 | 6.3 | 4 | 14908 | $6.883 \cdot 10^{-6}$ | 0.057 |
| | 217 | 6.35 | 2 | 15547 | $3.954 \cdot 10^{-6}$ | 0.033 |
| 3 | 22 | 6.375 | 64 | 22810 | $1.196 \cdot 10^{-4}$ | 0.980 |
| | 73 | 6.3 | 32 | 15120 | $4.101 \cdot 10^{-5}$ | 0.340 |
| | 121 | 6.4 | 16 | 8348 | $1.370 \cdot 10^{-5}$ | 0.112 |
| | 163 | 6.4 | 8 | 7681 | $7.067 \cdot 10^{-6}$ | 0.058 |
| 4 | 33 | 6.35 | 64 | 21600 | $1.135 \cdot 10^{-4}$ | 0.933 |
| | 92 | 6.35 | 16 | 19224 | $2.790 \cdot 10^{-5}$ | 0.229 |
| | 136 | 6.38 | 8 | 12962 | $1.104 \cdot 10^{-5}$ | 0.090 |
| | 181 | 6.40 | 4 | 11090 | $5.353 \cdot 10^{-6}$ | 0.044 |
| 5 | 41 | 6.3 | 64 | 16776 | $8.922 \cdot 10^{-5}$ | 0.740 |
| | 94 | 6.5 | 32 | 8272 | $2.455 \cdot 10^{-5}$ | 0.197 |
| | 143 | 6.3 | 8 | 10110 | $8.933 \cdot 10^{-6}$ | 0.074 |

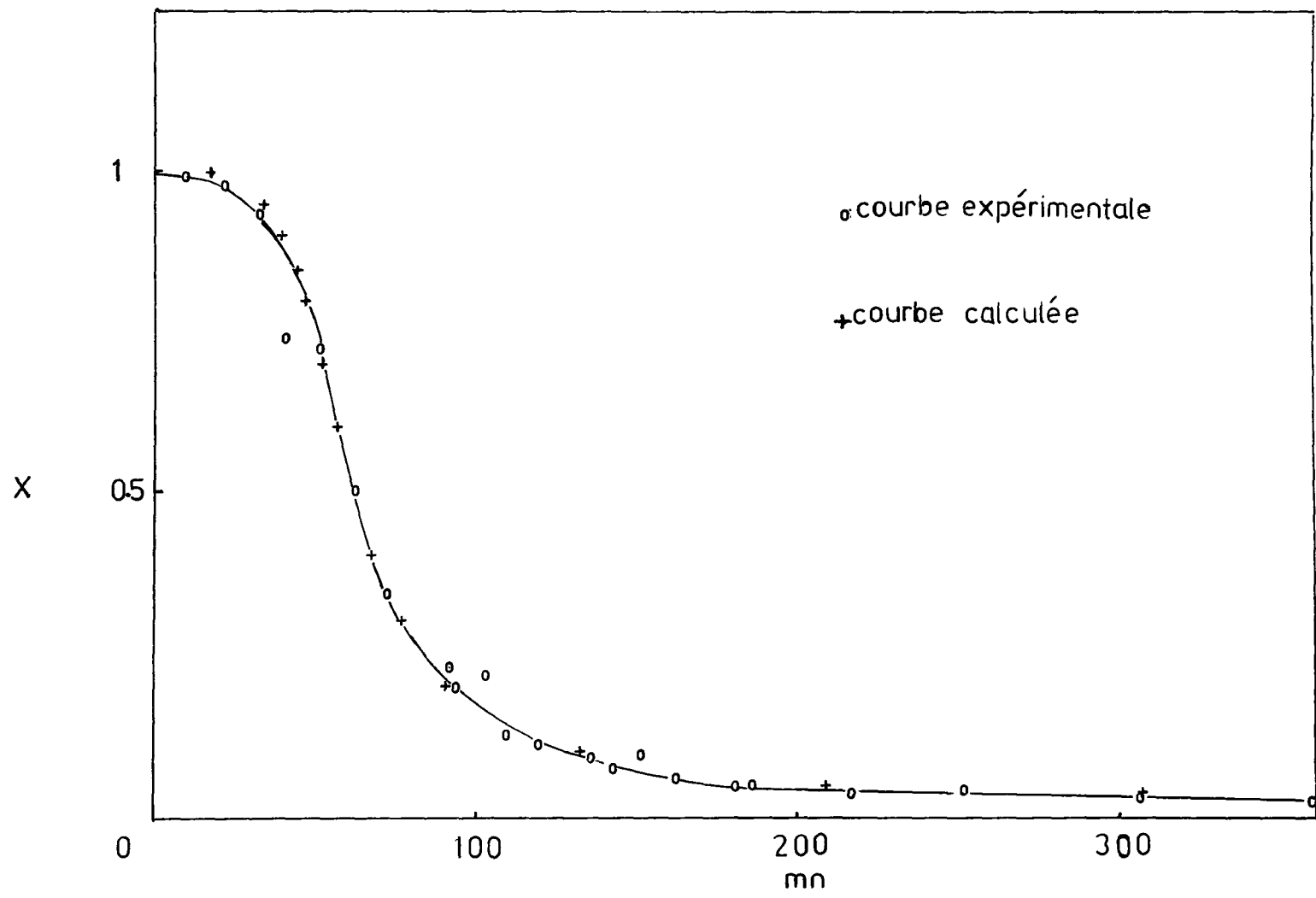


Figure 5: Disparition du monomère au cours de la réaction

- 57 -

Par intégration on trouve

$Kt = -\ln(1-X) - \frac{1}{X} + \ln X + C_2$ où $C_2 =$ constante d'intégration.

Pour calculer K , utilisons les valeurs des vitesses précédentes en solutionnant l'équation

$$K = \frac{v}{(1-X)X^2}$$

Par moyenne de ces résultats on trouve $K = -0.142$. Pour déterminer C_2 il suffit de résoudre l'équation

$$C_2 = f(t, X) \text{ pour } t = 62, X = 0.497; \text{ d'où } C_2 = + 6.78$$

Finalement:

$$\ln(1-X) + \frac{1}{X} - \ln X = 0.142 t - 6.78$$

Des points calculés sont également représentés sur la figure 5 et la correspondance est bonne pour un temps supérieur à 10 minutes. Notons que ce modèle s'applique seulement aux conditions utilisées. A la fin des réactions, nous avons filtré la pâte copolymérisée de façon à ajouter ces résultats à l'étude du greffage en fonction de la durée de la réaction.

Tableau 7a

Evolution du greffage au cours de la réaction

| Expérience n°= | t mn | Ra % | Rm % | Ae % | Am % |
|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1 | 422 | 72.4 | 29.3 | 79.1 | 54.4 |
| 2 | 308 | 72.9 | 40.7 | - | 82.6 |
| 3 | 185 | 72.7 | 40.5 | 90.0 | 82.1 |
| 4 | 200 | 74.9 | - | 93.6 | - |
| 5 | 149 | 72.4 | 39.5 | 89.7 | 80.0 |

Nous avons également mesuré l'acidité des gaz sortants: la perte d'acide méthacrylique est inférieure à 0.05 g soit à 0.6% de la quantité initiale.

II-7.2 Evolution du greffage au cours de la réaction

Nous avons complété les résultats du tableau 7a par une série de réactions dans les mêmes conditions à ceci près que la pâte provenant d'un gâteau différent, l'humidité de celle-ci était alors de 83.33% et le poids sec net de 4.43 g. Nous avons remarqué qu'après 45 minutes de réaction environ, la pâte défibrée en début de réaction, s'agglomère en morceaux qui se défont par la suite. A partir des résultats des tableaux 7a et 7b nous avons pu tracer la figure 6; le rendement d'homopolymère a été obtenu par la relation suivante $R_h = 100X - R_m$ à t fixé.

Tableau 7b: Evolution du greffage au cours de la réaction

| t mn | Ra | Rm | Ae | Am |
|------|------|------|------|------|
| 10 | 0 | 0 | - | - |
| 20 | 1 | 0.4 | - | 0.7 |
| 33 | 6.2 | - | 8.7 | - |
| 45 | 30.2 | 15.1 | 37.7 | 30.7 |
| 45 | 23.8 | 11.2 | - | 22.8 |
| 60 | 35.9 | 20.2 | - | 41.1 |
| 82 | 52.9 | 34.7 | - | 70.6 |
| 90 | 59.0 | 33.2 | - | 67.4 |
| 105 | 65.6 | 36.4 | - | 73.7 |
| 120 | 72.2 | 39.6 | 97.2 | 80.4 |
| 140 | 68.1 | 40.6 | - | 82.4 |
| 167 | 79.2 | 39.6 | - | 80.4 |
| 191 | 74.8 | -- | - | -- |
| 227 | 79.9 | 35.5 | - | 72.2 |
| 421 | 77.2 | - | - | - |

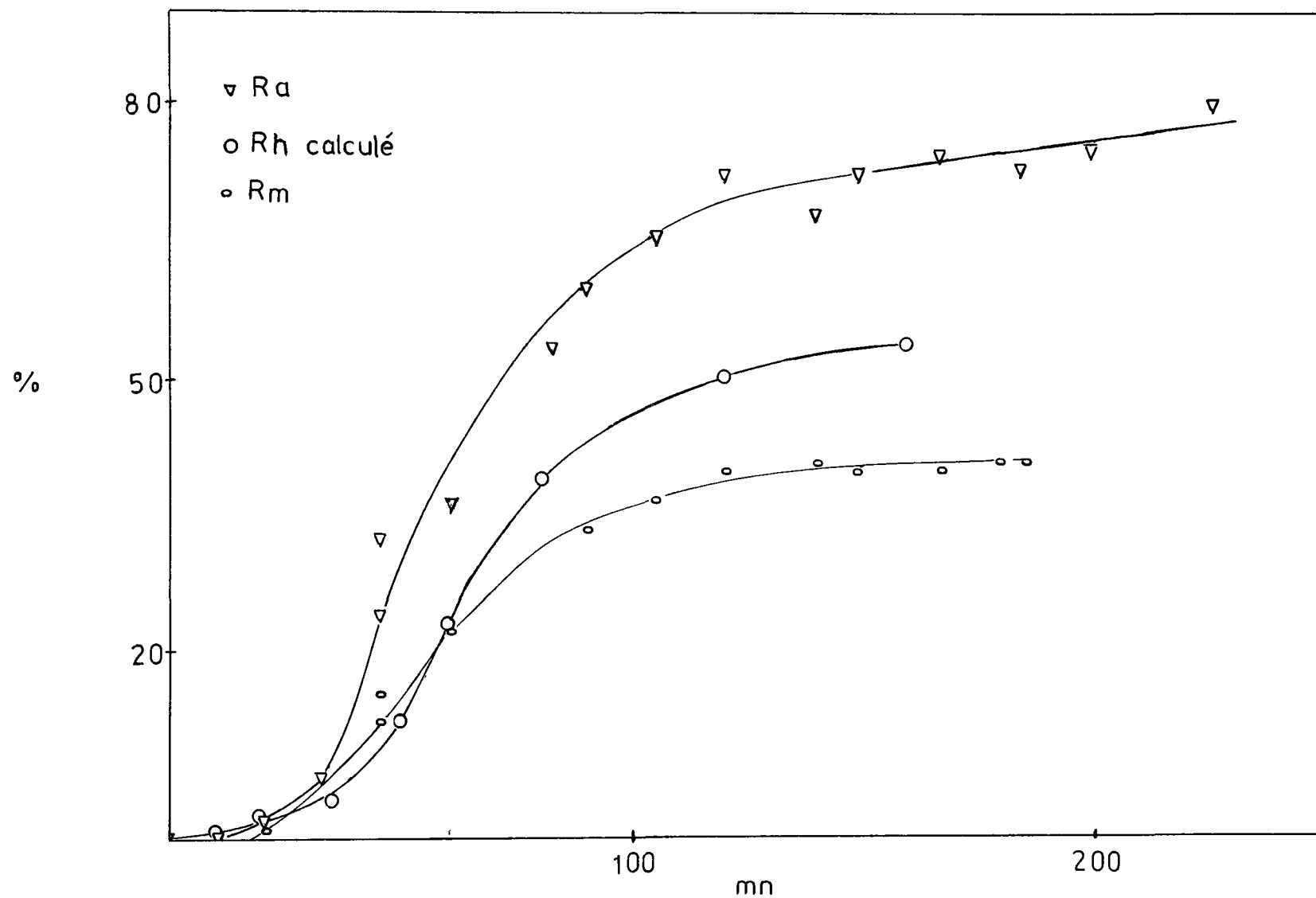


Figure 6: Evolution du greffage et de l'homopolymérisation au cours de la réaction

II-8 EFFET DU RAPPORT MONOMERE/PATE

Jusqu'à maintenant l'addition de polymère, Am, a été limitée de par la réaction à 80%. En augmentant la quantité initiale de monomère tout en gardant la même quantité de pâte, nous avons voulu voir comment variait alors l'addition de polymère.

Conditions de réaction

| | |
|---|-------------------------|
| MH | 27g |
| H | 83.28% |
| S | 1.53% |
| MN | 4.45g |
| Acide méthacrylique | variable |
| Tween 40 | 0.9g |
| H ₂ SO ₄ 1.97 ± 0.01N | 15 cm ³ |
| H ₂ O ₂ 60g/l | 25 cm ³ |
| Volume total de liquide | 470 ± 5 cm ³ |
| Température | 45°C |
| Durée | 180 mn |

Ne connaissant pas la cinétique de la disparition du monomère lorsque le rapport des quantités initiales varie, nous avons choisi un temps de réaction de 3 heures. Lorsque le rapport est de 8, après 45 minutes de réaction, la pâte s'agglomère et ne forme plus que quelques gros morceaux. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 8 et sur la figure 7.

Tableau 8

Effet du rapport monomère/pâte sur l'addition
de polymère

| Mo | Mo/MN | Ra | Am | Rm |
|-----|-------|------|-------|------|
| 36 | 8.09 | 69.5 | 234.2 | 28.9 |
| 27 | 6.07 | 44.2 | 145.4 | 24 |
| 18 | 4.04 | 65.6 | 124.8 | 30.9 |
| 9 | 2.02 | 66.3 | 71.6 | 35.4 |
| 4.5 | 1.01 | 91.6 | 40.5 | 40.1 |

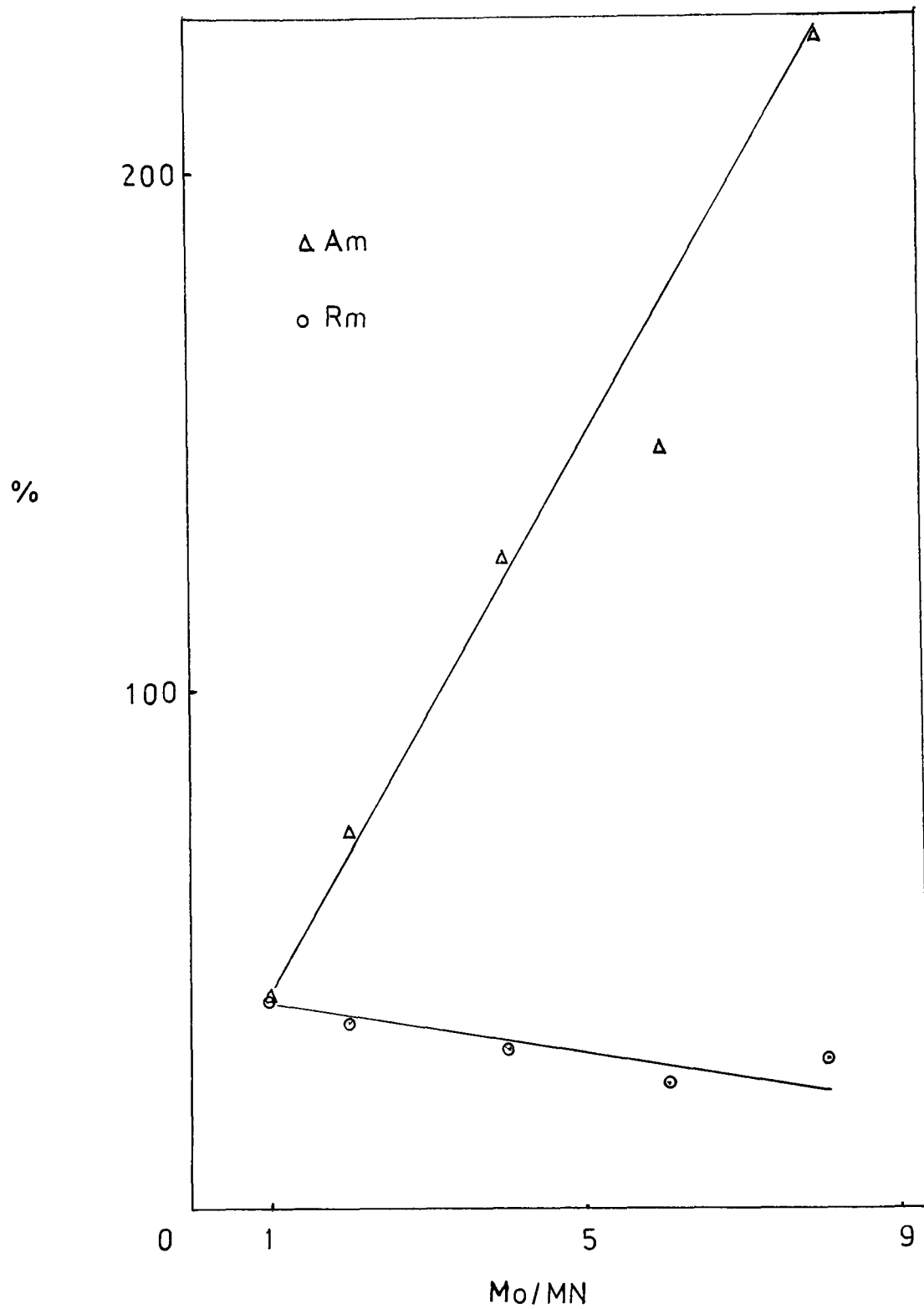


Figure 7: Addition de polymère et rendement du greffage en fonction du rapport monomère/pâte

II-9 EFFET DE LA CONSISTANCE DU MILIEU

REACTIONNEL

Nous avons fait varier la consistance du milieu de réaction en augmentant les quantités de pâte et de monomère; nous avons gardé le rapport monomère/pâte égal à 2.02 et les concentrations des autres constituants semblables à celles de la série de réactions précédentes.

Conditions de réaction

| | |
|---|-------------------------|
| MH | variable |
| H | 83.28% |
| S | 1.53% |
| MN | variable |
| Acide méthacrylique | variable |
| Tween 40 | 0.9 g |
| H ₂ SO ₄ 1.97 ± 0.01N | 15 cm ³ |
| H ₂ O ₂ 60g/l | 25 cm ³ |
| Volume total de liquide | 470 ± 5 cm ³ |
| Température | 45°C |
| Durée | 180 mn |

Tableau 9

Effet de la consistance du milieu de
réaction sur le rendement du greffage

| MH | MN | Mo | Ra | Am | Rr |
|----|-------|----|------|------|------|
| 81 | 13.34 | 27 | 87.2 | 79.6 | 39.3 |
| 54 | 8.9 | 18 | 69.4 | 64.6 | 32.0 |
| 54 | 8.9 | 18 | 72.5 | 68.6 | 33.9 |
| 27 | 4.45 | 9 | 66.3 | 71.6 | 35.4 |
| 27 | 4.45 | 9 | 81.0 | 74.7 | 36.9 |

Due aux nombreuses manipulations de la pâte pour obtenir finalement le produit extrait, la précision des résultats obtenus est de l'ordre de 5%. Lorsque l'on fait varier la consistance du milieu réactionnel pour un rapport monomère/pâte de 2.02, il semble que le rendement du greffage ne soit pas influencé d'une manière décisive.

II-10 IMPORTANCE DE LA XANTHATION
DU TWEEN 40, DES IONS Fe⁺⁺ ET DE LA PURETE
DU MONOMERE

Bien qu'ayant déjà vérifié dans des conditions différentes que la xanthation et le Tween 40 étaient nécessaires pour obtenir un meilleur greffage, nous avons fait une autre série d'expériences afin de pouvoir comparer l'importance de chaque étape ou de chaque produit.

Conditions de réaction

| | |
|---|-------------------------|
| MH | 27g |
| H | 83.28% |
| S | 1.539 |
| MN | 4.45% |
| Acide méthacrylique | 9g |
| (distillé ou non distillé) | |
| Tween 40 sauf pour une réaction | 0.9g |
| H ₂ SO ₄ 1.97 ± 0.01N | 15 cm ³ |
| H ₂ O ₂ 60 g/l | 25 cm ³ |
| Volume total de liquide | 470 ± 5 cm ³ |
| Température | 45°C |
| Durée | 180 mn |

Les résultats obtenus pour ces différentes réactions sont rassemblés dans le tableau 10.

Tableau 10

Addition et rendement obtenus pour une
procédure modifiée et non modifiée

| Procédure | Ra | Am | Rm |
|----------------------------------|------|------|------|
| Sans Fe ⁺⁺ | 31.6 | 27.9 | 13.8 |
| Sans Tween 40 | 35.2 | 51.5 | 25.5 |
| Sans xanthation | 8.0 | 2.6 | 1.3 |
| Sans distillation du monomère | 54.6 | 48.7 | 24.1 |
| Complète | 81 | 74.7 | 36.3 |

II-11 ANALYSE DES COPOLYMERES

Dans ce sous-chapitre nous allons utiliser la nomenclature suivante:

- A1, A2, A3 noms des produits de réaction obtenus pour différents rapports monomère/pâte
- A4 pâte ayant subi la préparation chimique et une réaction sans acide méthacrylique
- AE1, AE2, AE3 produits après extraction de A1, A2 et A3
- AA2 résidu d'acétylation de A2
- AEA1, AEA2 résidu d'acétylation de AE1 et AE2

II-11.1 Conditions de réaction

Dans le but de faire les analyses des copolymères sur les mêmes produits, nous avons fait quatre réactions en utilisant une assez forte consistance. L'acidité utilisée est à peu près celle à laquelle nous avons observé le maximum de greffage avec des consistances plus faibles et la concentration de peroxyde est approximativement égale à celle utilisée dans les autres séries d'expériences. Par suite d'une erreur la concentration de Tween 40 est 3 fois plus grande que celle utilisée précédemment mais à priori cela ne doit pas influencer les résultats d'une manière importante. Nous avons fait trois réactions à différents rapports monomère /pâte de façon à pouvoir étudier les propriétés échangeuses d'ions de ces différents produits. Une réaction en absence de monomère a été faite pour pouvoir apprécier

l'influence des traitements chimiques sur le substrat cellulosique.

Les conditions de réactions et les résultats du greffage sont résumés dans le tableau 11.

Les résultats obtenus pour l'expérience A3 sont nettement inférieurs à ceux que l'on aurait pu attendre: l'addition de polymère n'est que de 99% au lieu de 125% que l'on attendait d'après la figure 7. Il est possible que l'augmentation de la consistance du milieu de réaction joue un rôle non négligeable lorsque le rapport monomère/pâte est de 4 et non plus de 2 comme c'est le cas dans le tableau 9.

II-11.2 Mesure de la capacité échangeuse d'ions (22)

Un à deux grammes de produit ont été recouverts de 50 ml 0.5N HCl pendant 1 heure. La solution a été filtrée et le produit lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat devienne neutre. Ensuite la pâte a été mise dans un bécher contenant 25 ml d'une solution 1N de chlorure de sodium. L'acidité libérée a été mesurée par simple dosage potentiométrique en utilisant une solution de soude $0.194 \pm 0.01N$. Il est nécessaire d'attendre entre chaque addition de soude car le pH se stabilise très lentement. Le dosage d'un seul produit demande plusieurs heures.

Après une première mesure la pâte a été isolée par filtration, lavée et régénérée avec 100 ml d'HCl 1N. Cette régénération a été rapide, peut être incomplète et sévère pour le substrat cellulosique. Un autre dosage a été fait ensuite.

Tableau 11: Conditions des réactions des produits analysés et résultats

| | A1 | A2 | A3 | A4 |
|--|-------|--------|--------|-------|
| MN (g) | 45.2 | 45.2 | 45.2 | 45.2 |
| monomère (g) | 45 | 90 | 180 | 0 |
| Tween 40 (g) | 9 | 9 | 9 | 9 |
| H ₂ SO ₄ 1.97N(cm ³) | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Volume de liquide (cm ³) | 1880 | 1930 | 2020 | 1840 |
| H ₂ O ₂ 60g/l (cm ³) | 250 | 250 | 250 | 250 |
| Température(°C) | 45 | 45 | 45 | 45 |
| Durée (mn) | 180 | 180 | 180 | 180 |
| M _f (g) | 94 | 125.26 | 183.92 | 45.50 |
| M _m (g) | 64.50 | 73.45 | 90 | 45.20 |
| Rm | 42.9 | 31.4 | 24.9 | 0 |
| Am | 42.7 | 62.5 | 99.1 | - |

Nous avons utilisé pour ce calcul la nomenclature suivante et les données du tableau 11.

m = masse de produit dont on dose la capacité échangeuse d'ions

v = volume de soude (0.19 ± 0.01N) versé pour obtenir la neutralisation

C_{o1} = capacité observée à la première mesure

$$= \frac{v \times 0.194}{10^3 \times m}$$

C_A = capacité attendue à la première mesure

$$= \frac{Mf - MN}{Mf \times 86} \quad \text{pour A1, A2, A3}$$

$$= \frac{Mm - MN}{Mm \times 86} \quad \text{pour AE1, AE2, AE3}$$

Note: 86 g/g mole, masse moléculaire de l'acide méthacrylique

C_c = capacité corrigée si l'homopolymère est solubilisé en milieu basique et disparaît lors de la régénération; définie seulement pour A1, A2, A3

$$= \frac{Mm - MN}{Mf \times 86}$$

Tableau 12

Capacité échangeuses d'ions*

| | m(g) | v ₁ cm ³ (±0.25) | v ₂ cm ³ (±0.25) | C _A | Co ₁ | C _C | Co ₂ |
|-----|------|--|--|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | | | | meq/g | | | |
| A1 | 1 | 26.75 | 9.0 | 6 | 5.2 | 2.4 | 1.7 |
| A2 | 1 | 37.25 | 10.75 | 7.4 | 7.2 | 2.6 | 2.1 |
| A3 | 1.06 | 42.25 | 10.25 | 8.8 | 7.7 | 2.8 | 1.9 |
| AE1 | 1.02 | 17.0 | 15.25 | 3.5 | 3.2 | | 2.9 |
| AE2 | 1.08 | 23.5 | 21.5 | 4.5 | 4.2 | | 3.9 |
| AE3 | 1 | 27.8 | - | 5.8 | 5.4 | | - |

* nomenclature page 71

Deux exemples de courbes de dosage sont représentés sur la figure 8. La courbe supérieure représente le dosage de 1g de A1 et la courbe inférieure, le dosage de 1.02g de AE1. Sur la même figure sont représentées les courbes

$$pK \text{ apparent} = f(\alpha) \quad (9)$$

$$\text{avec } pK \text{ apparent} = pH - \log \frac{\alpha'}{1-\alpha'}$$

α est la constante de dissociation du polyélectrolyte

α' est la valeur approchée de α , obtenue par l'équation:

$$\alpha' = \frac{v \times 0.194}{1000 \times N}$$

v représente le volume en cm³ de soude versée, 0.194 (±0.001) la normalité de la solution de soude utilisée pour le dosage et N le nombre de mûles d'acide initialement présentes dans

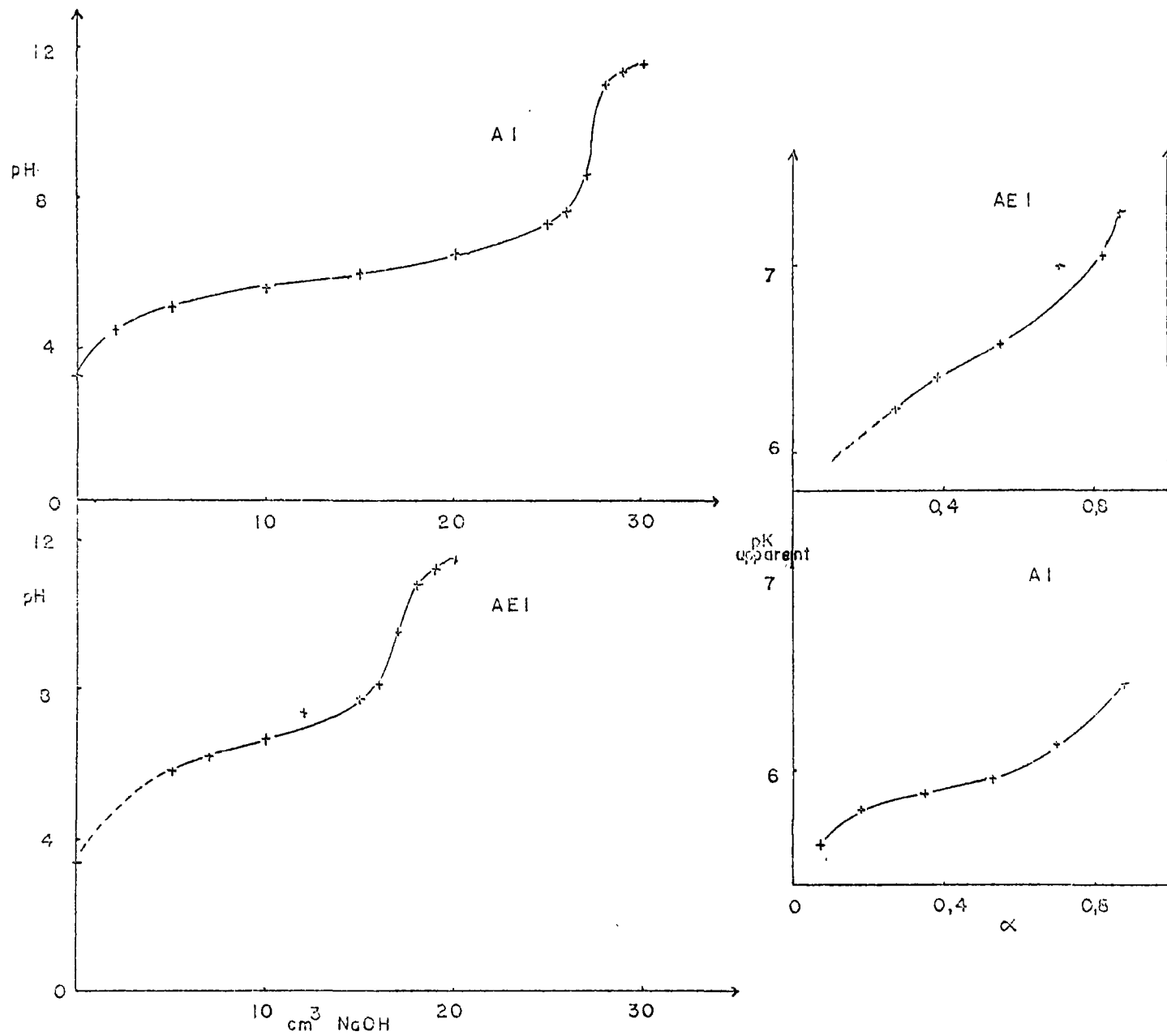


Figure 8: Courbe de dosage permettant de mesurer la capacité échangeuse d'ions et pK apparent déduit de ces courbes

le produit, aisément calculable à partir des données du tableau 11. La quantité α' est une approximation de α puisque nous négligeons d'une part la dissociation du polyélectrolyte présente avant le début du dosage et d'autre part l'effet de l'équilibre de dissociation lorsque α' s'approche de 1.

II-11.3 Détermination de la viscosité intrinsèque des produits de réactions et des pâtes non copolymérisées (23)

Le produit a été préalablement réduit sous forme d'une poudre fibreuse à l'aide d'un moulin et séché. Un poids connu, de l'ordre de 0.125g, a été introduit dans un tube en pyrex muni d'une tige de cuivre frottant sur les parois et pouvant tourner à 400 tours par minute; 25 ml de la solution 0.50M molaire en Cu, de cupriéthylène diamine (CEN) ont été ajoutés et l'agitation démarrée. Après 10 minutes, 7 ml de la solution ainsi préparée ont été introduits dans le viscosimètre Ubbelohde préalablement plongé dans un bain d'huile, thermostaté, réglé à 25°C. Le temps d'écoulement a été mesuré. Ensuite 3 cm³, 3 cm³ et 4 cm³ de la solution de cupriéthylène diamine 0.50M ont été ajoutés et mélangés aux 7 cm³ précédents en faisant passer un peu d'air dans la solution: le temps d'écoulement a été mesuré dans chaque cas à l'aide du chronomètre.

Définitions:

to temps d'écoulement du solvant

te temps d'écoulement des solutions pour

4 concentrations de polymères

$$\frac{t_e}{t_0} = \eta_r \quad \text{viscosité relative}$$

$$\eta_r - 1 = \eta_{sp} \quad \text{viscosité spécifique}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{viscosité réduite}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \{\eta\} \quad \text{viscosité intrinsèque}$$

m masse de produit sec introduit dans
25 cm³ de CEN

c concentration du polymère

Exemple de calculs:

La viscosité intrinsèque a été déterminée par
regression linéaire.* (r²: coefficient de corrélation)

Pâte originale

m = 0.120g

t₀ = 118.45s

| t _e (s) | v(cm ³) | c(g/cm ³) | η _{sp} /c (cm ³ /g) |
|--------------------|---------------------|------------------------|---|
| 866.7 | 7 | 4.799x10 ⁻³ | 1.316x10 ³ |
| 545.9 | 10 | 3.359x10 ⁻³ | 1.074x10 ³ |
| 391.5 | 13 | 2.584x10 ⁻³ | 8.920x10 ² |
| 312.2 | 16 | 2.100x10 ⁻³ | 7.790x10 ² |

$$\{\eta\} = 379.5 \text{ cm}^3/\text{g} \quad r^2 = 0.9920$$

* Nous avons utilisé l'équation de Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K [\eta]^2 c$$

A4

m = 0.117g

t₀ = 118.45s

| te (s) | v (cm ³) | c (g/cm ³) | η _{sp} /c |
|--------|----------------------|------------------------|-----------------------|
| 350.8 | 7 | 4.680x10 ⁻³ | 4.191x10 ² |
| 262.15 | 10 | 3.276x10 ⁻³ | 3.703x10 ² |
| 221.43 | 13 | 2.520x10 ⁻³ | 3.450x10 ² |
| 192.9 | 17 | 1.927x10 ⁻³ | 3.262x10 ² |

$$[\eta] = 260.2 \text{ cm}^3/\text{g} \quad r^2 = 0.9996$$

Tableau 13

Viscosité intrinsèque des produits obtenus
à différents rapports monomère/pâte,
avant et après extraction

| échantillon | A1 | A2 | A3 | AE1 | AE2 | AE3 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [η] cm ³ /g | 265.4 | 284.1 | 288.0 | 323.8 | 319.5 | 356.0 |

II-11.4 Poids moléculaire de la pâte originale et de A4

Le poids moléculaire peut être calculé à partir de [η] selon l'équation de Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM^a$$

Différentes constantes sont proposées dans le Polymer Handbook (24) pour la cellulose solubilisée dans le cupriéthylène diamine.

Tableau 14

Poids moléculaire de la pâte originale et de la pâte dégradée par le milieu de réaction

| $K \cdot 10^2$ cm^3/g | a | \bar{M} pâte originale | \bar{M} A4 |
|--|-------|-----------------------------|-----------------|
| 1.33 | 0.905 | 83750 | 55195 |
| 0.395 | 1 | 96063 | 65868 |
| 2.88 | 0.8 | 141157 | 88075 |
| 0.352 | 1 | 107798 | 73914 |

Les constantes de Mark-Houwink n'étant pas connues pour les copolymères, il est impossible d'en mesurer les poids moléculaires.

II-11.5 Détermination des poids moléculaires de l'homopolymère extrait

Nous avons déterminé par évaporation du méthanol le poids de l'homopolymère contenu dans 25 cm^3 de chaque solution d'extraction et par viscosimétrie nous avons déterminé la viscosité intrinsèque comme précédemment. Connaissant les constantes de l'équation de Mark-Houwink (25), nous avons déterminé les poids moléculaires

$$\{\eta\} \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$K = 0.242 \text{ cm}^3/\text{g} \quad \text{à } 26^\circ\text{C}$$

$$a = 0.51 \quad \text{à } 26^\circ\text{C}$$

Nous avons fait nos mesures de viscosité à 25°C au lieu de 26°C , température à laquelle sont données les constantes.

Cependant cette différence ne doit pas influencer de beaucoup les résultats.

Tableau 15

Poids moléculaire des homopolymères extraits

| Homopolymère extrait de | $\{\eta\}$ cm ³ /g | M |
|-------------------------|----------------------------------|----------------------|
| A1 | 90.6 | 1.11 10 ⁵ |
| A2 | 142.8 | 2.71 10 ⁵ |
| A3 | 245.9 | 7.87 10 ⁵ |

II-11.5 Acétylation des produits

Afin d'isoler le polymère greffé nous avons fait une hydrolyse acide du substrat cellulosique et pour cela nous avons fait l'acétylation de la cellulose qui, lorsque prolongée, entraîne une dégradation du polymère cellulosique. Nous avons utilisé la procédure proposée par Rogovin (26) à ceci près que l'acétylation a été faite à température ambiante pendant 24 heures. Pendant toute la réaction un précipité persiste et nous pouvons supposer qu'il est principalement formé d'acide polyméthacrylique puisque celui-ci précipite d'après Katchalsky à un pH inférieur à 3.5.
Procédure:

Deux à trois grammes de produit non séché ont été lavés avec 50 ml d'acide acétique glacial afin d'enlever l'eau

initiale. Après filtration, le produit a été introduit dans un mélange contenant 25 cm³ d'acide acétique, 2 cm³ d'acide sulfurique (catalyseur) et 75 cm³ d'anhydride acétique. Dans une telle solution, la pâte originale est acétylée et solubilisée en 15 minutes. Nous avons fait de cette manière l'acétylation de A2, AE1 et AE2 et récupéré les précipités. Il a été impossible de les dissoudre dans le diméthyl-sulfoxyde, le diméthyl-formamide, l'acétone, le méthanol. Pour déterminer leur nature et leurs compositions, l'analyse élémentaire et la spectrométrie infrarouge de ces précipités ont été faites. Les résultats sont inclus dans les 2 paragraphes suivants.

II-11.6 Spectroscopie infrarouge

Le but de cette étude a été d'essayer d'identifier les résidus d'acétylation, de comparer les produits de réactions avec la pâte originale et l'acide polyméthacrylique et de se familiariser avec les spectres infrarouges de dérivés cellulosiques.

Les spectres I.R. des différents produits obtenus après réaction, extraction et acétylation ainsi que celui de la cellulose originale ont été faits à l'aide de pastilles obtenues par immersion solide des produits secs dans du bromure de potassium et pressage de ces mélanges dans une matrice à 17000 psi. Les mélanges ont été faits qualitativement. Les pastilles obtenues n'étaient pas totalement transparentes; néanmoins les spectres tracés ont semblé

suffisamment résolus, indiquant les mêmes absorptions que des exemples trouvés dans la littérature pour la cellulose greffée et la cellulose non modifiée (27, 28).

Les spectres de la pâte originale et de la pâte ayant subi le traitement chimique d'une polymérisation, A4, sont semblables (figure 9). Le tableau 16 indique les bandes d'absorption de la cellulose non modifiée et nous avons marqué d'une croix celles qu'il est possible d'observer sur le spectre de la pâte originale. Il est impossible d'identifier des traces de lignine qui aurait pu causer une absorption vers 1600 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} (27) car la cellulose et l'eau restée malgré le séchage, donnent des absorptions dans ces régions.

Le spectre de l'acide polyméthacrylique (figure 10) présente également une forte absorption entre 2300 et 3800 cm^{-1} due à l'élongation des liaisons OH et CH. On observe la bande relativement large à 1700 cm^{-1} due à l'élongation de la liaison C = O. En utilisant les zones d'absorption caractéristiques des acides non aromatiques (29) on peut identifier d'autres pics: l'absorption à 1480 cm^{-1} est probablement due à la déformation de la liaison C-H et celle de 1450 cm^{-1} à celle de O-H. Le pic à 1380 cm^{-1} est dû à la déformation des CH_3 et celui de 1270 cm^{-1} à l'élongation de la liaison C-O. Les pics observés entre 900 et 975 cm^{-1} sont probablement dus à la déformation des O-H.

Lorsque l'on compare le spectre d'un copolymère (figure 10) avec celui de la cellulose on s'aperçoit qu'aucune nouvelle bande d'absorption n'apparaît. Comme l'ont observé d'autres chercheurs (30), le copolymère ne se distingue pas d'un simple mélange des deux polymères. La comparaison des produits avant et après extraction (figures 11, 12, 13, 14) permet d'attribuer seulement les différences observables à la variation des rapports des polymères présents: lorsque la quantité d'acide polyméthacrylique augmente la bande d'absorption entre 2500 et 3600 cm^{-1} est moins bien résolue et la bande d'absorption à 1700 cm^{-1} devient légèrement plus grande et surtout plus large.

Par contre les spectres des résidus d'acétylation sont totalement différents (figures 11 et 12). On remarque l'absence presque totale de l'absorption due à l'élongation des OH tandis que l'absorption due aux C-H à 2800-3100 cm^{-1} est mieux résolue. D'autre part on remarque le dédoublement d'une bande à 1800 et 1750 cm^{-1} qui semble caractériser un anhydride tandis que la bande d'absorption à 1700 cm^{-1} semble avoir disparu. D'autres bandes apparaissent celles des CH_3 à 1380 cm^{-1} , celles des C-O à 1240 cm^{-1} . D'une manière générale, les anhydrides sont caractérisés par une absorption importante dans la région 1000-1250 cm^{-1} (29).

L'acétate de cellulose d'un autre côté est caractérisé par trois bandes d'absorption importantes; l'une à 1760 cm^{-1} non dédoublée due aux carbonyles, une autre à 1380 cm^{-1} due à la déformation des CH_3 et une dernière à

1235 cm^{-1} due à l'élongation des C-O (27, 28). Ces deux dernières bandes ne sont pas aussi marquées dans les spectres de AEA1 et AEA2 (figures 11 et 12) qu'elles devraient l'être s'il s'agissait seulement de triacétate de cellulose.

A partir de la discussion précédente et d'après les réactions chimiques envisageables il semblerait que les résidus d'acétylation soit des mélanges d'anhydrides et d'acétate, composés principalement d'anhydrides, formés à partir de l'acide acétique et l'acide polyméthacrylique ou à partir de l'acide polyméthacrylique seulement.

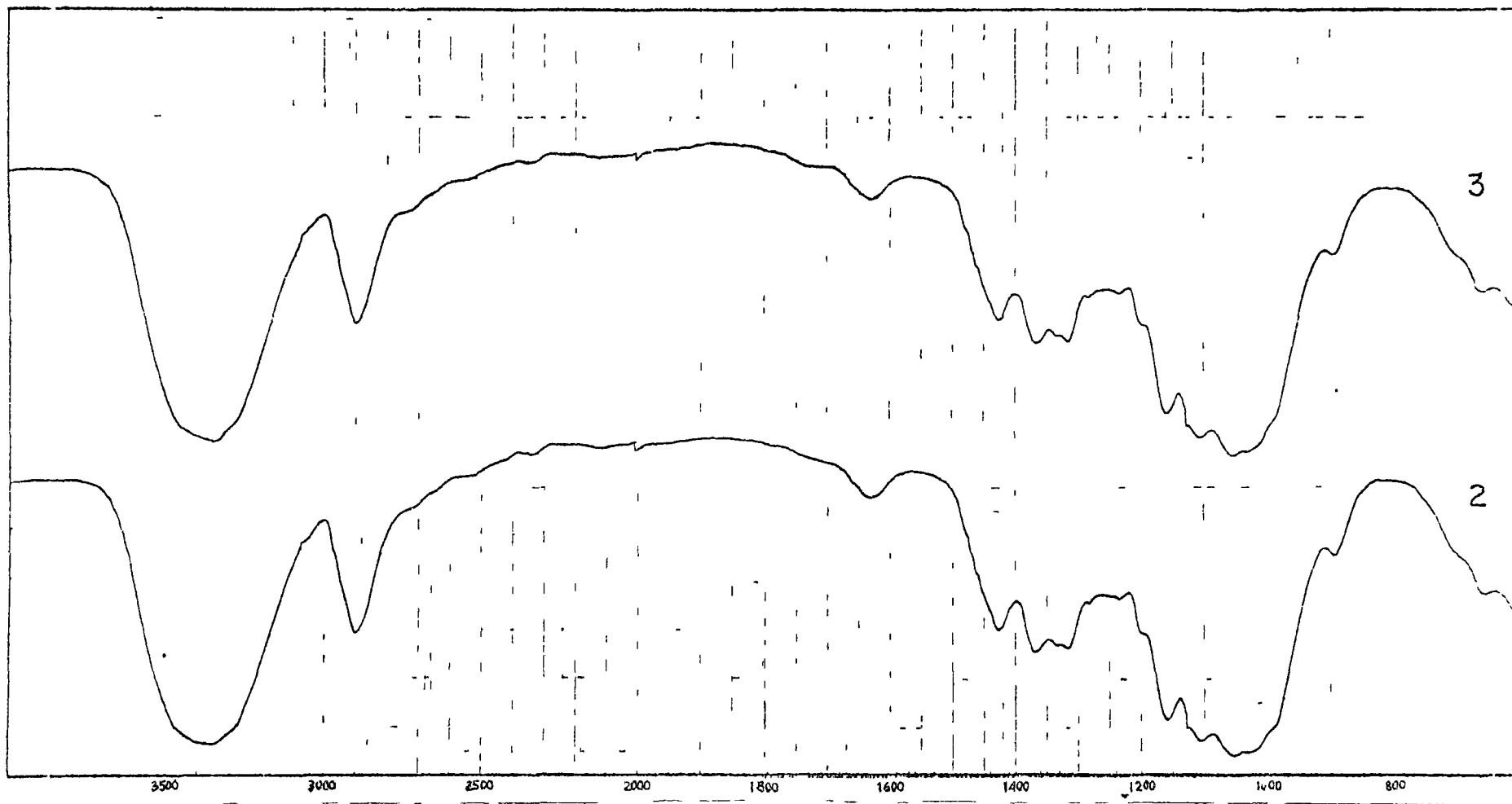


Figure 9: Spectres d'absorption dans l'infrarouge de la pâte originale (2)
et de A4 (3)

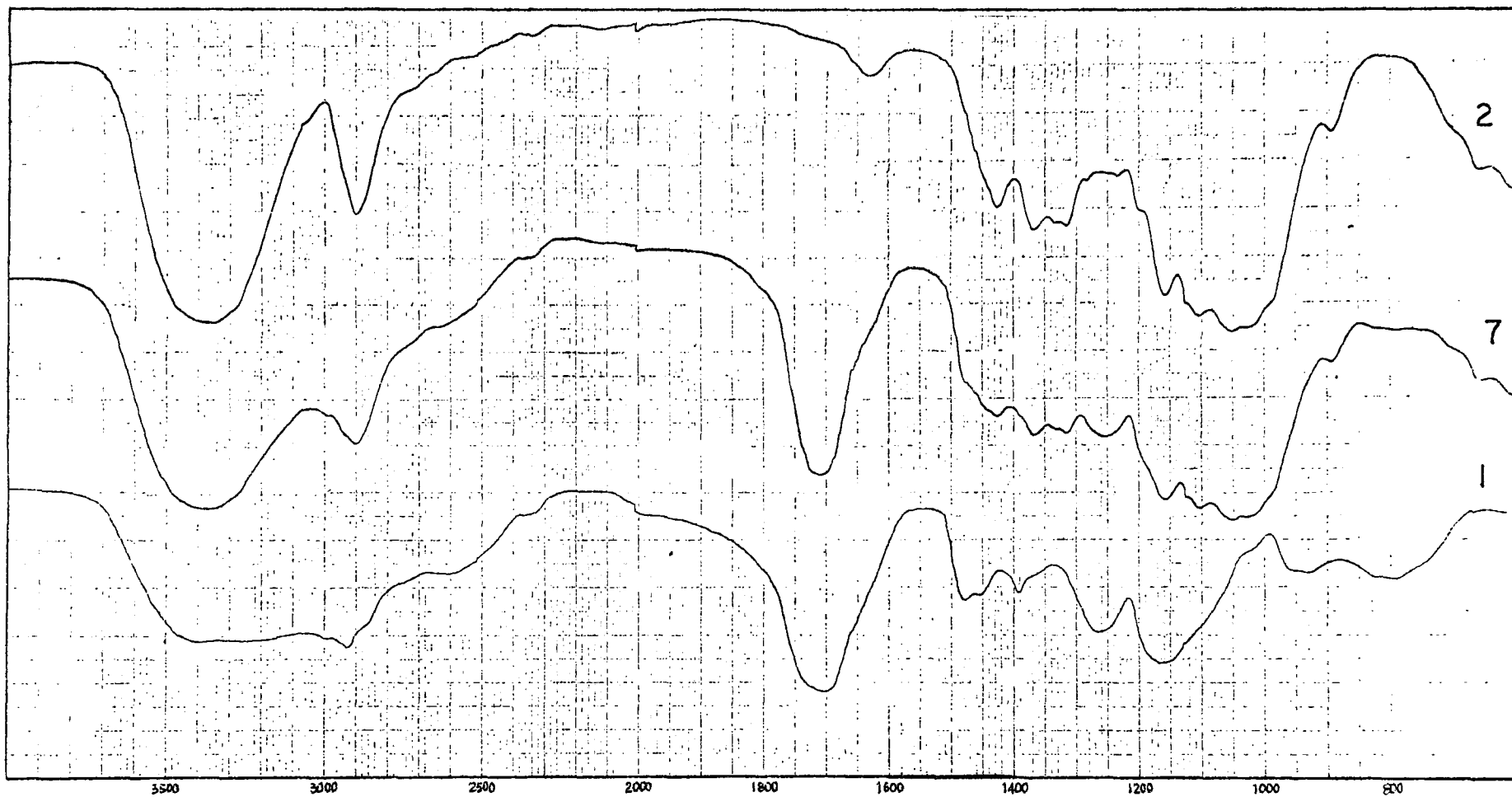


Figure 10: Spectres d'absorption dans l'infrarouge de:
acide polyméthacrylique (1), pâte originale (2) AE1 (7)

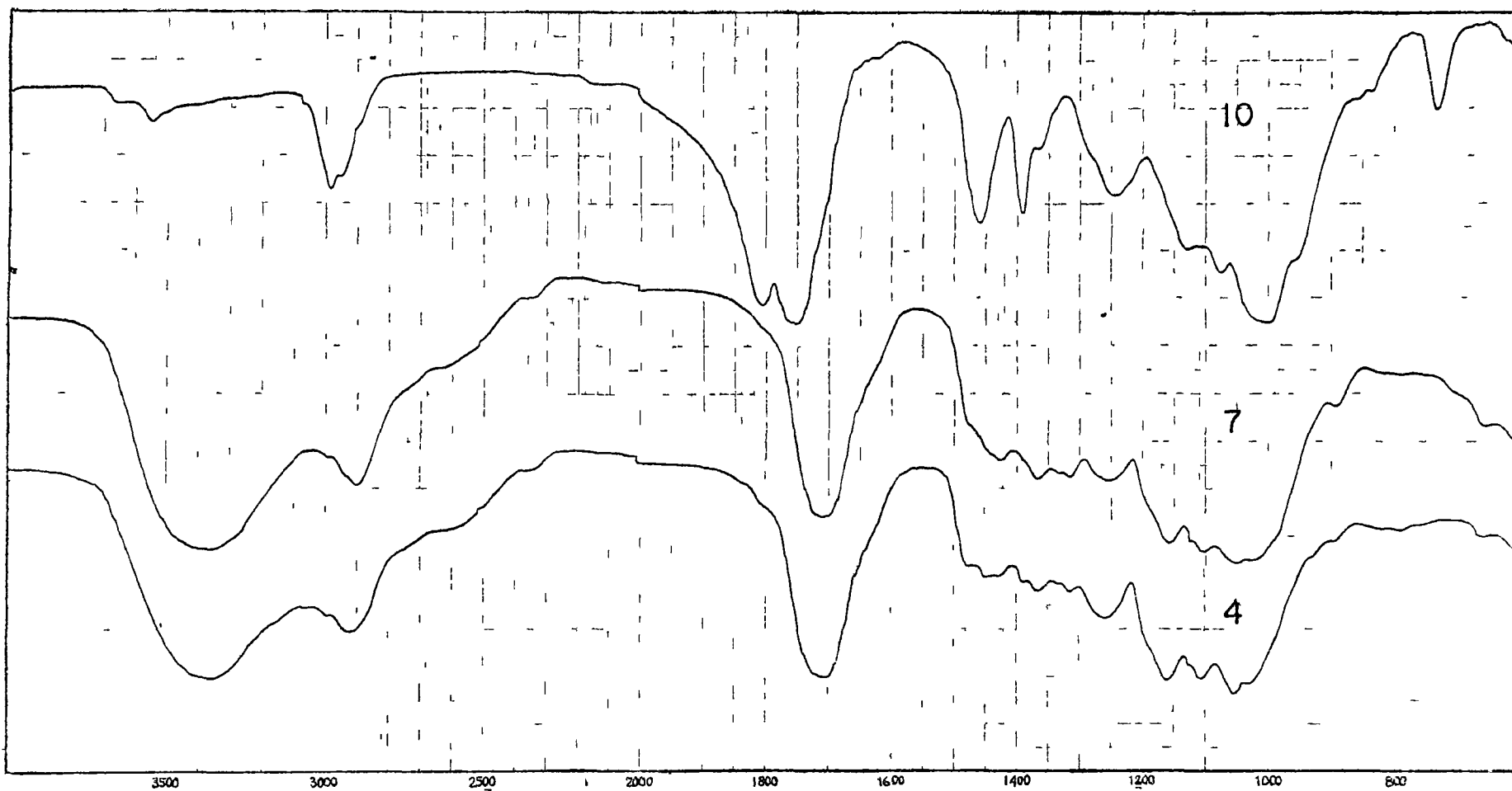


Figure 11: Spectres d'absorption dans l'infrarouge de:
Al (4), AE1 (7), AEAl (10)

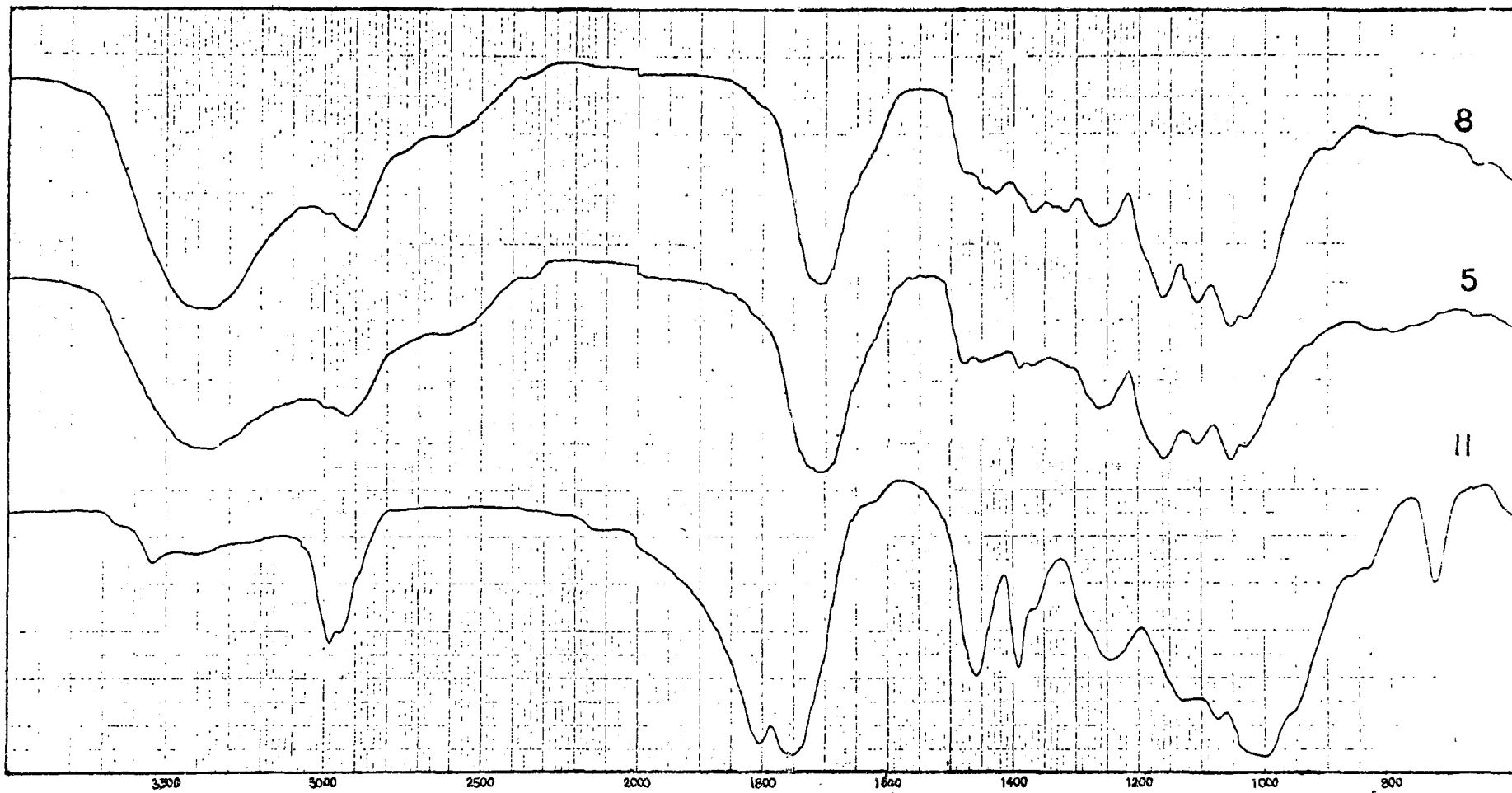


Figure 12: Spectres d'absorption dans l'infrarouge de:
A2 (5), AE2 (8), AEA2 (11)

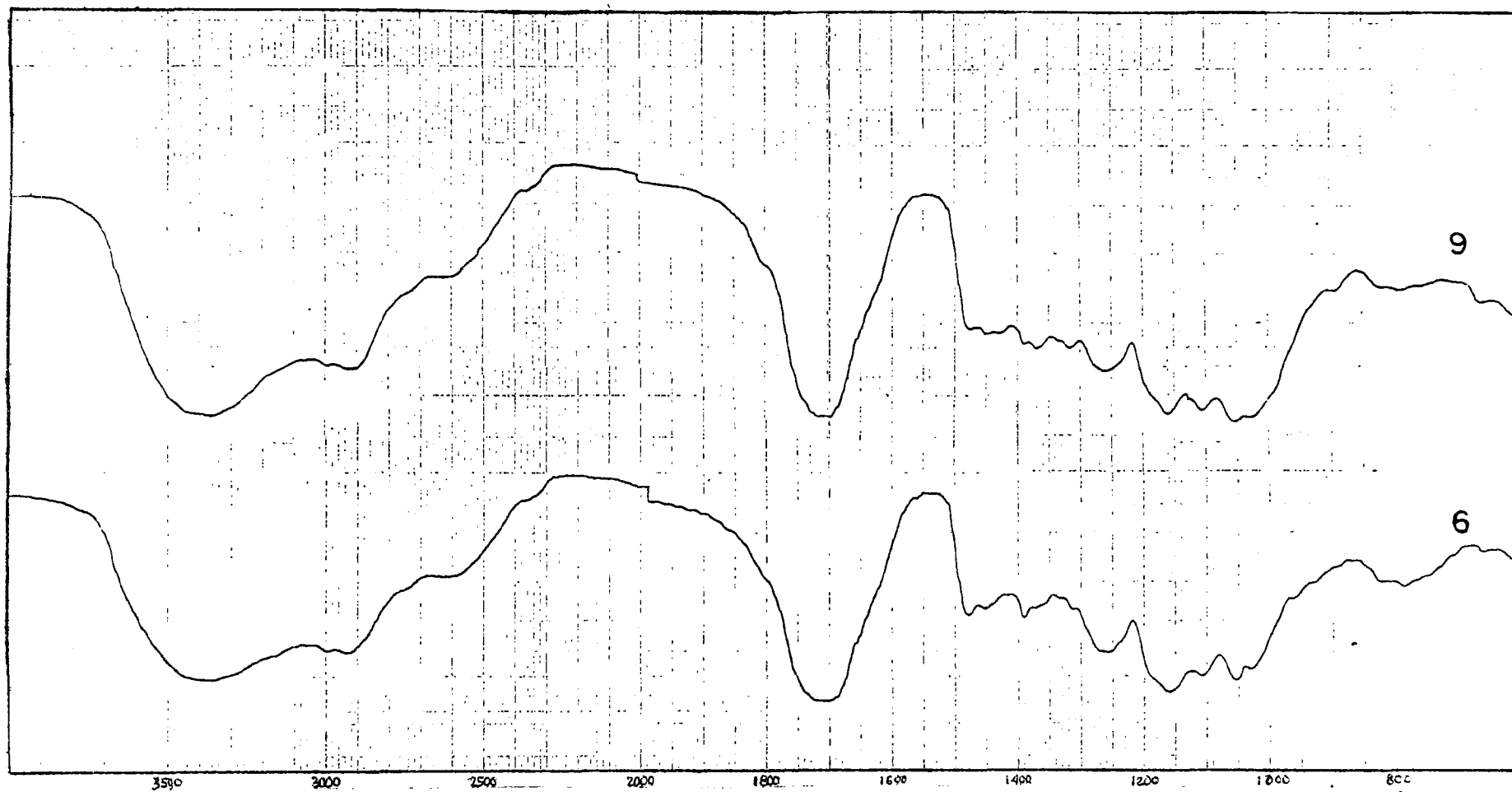


Figure 13: Spectres d'absorption dans l'infrarouge de:
A3 (6) et AE3 (9)

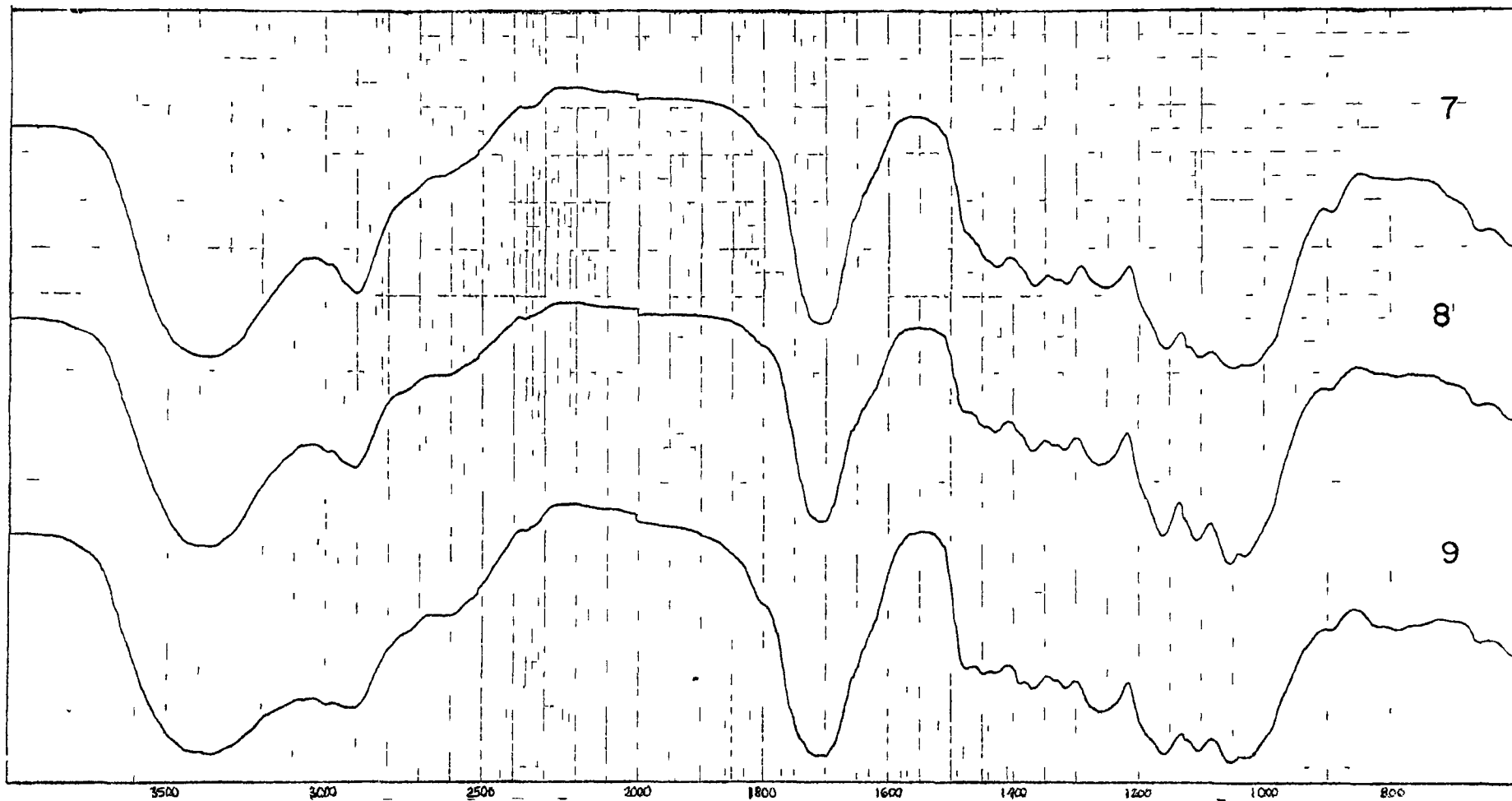


Figure 14: Spectres d'absorption dans l'infrarouge de:
AE1 (7), AE2 (8), AE3 (9)

Tableau 16

Bandes d'absorption dans le spectre infrarouge
de la cellulose non modifiée (28)

| groupe absorbant le plus probable | Maximum de la bande d'absorption cm^{-1} |
|--|---|
| élongation OH libres ou liés par des liaisons hydrogènes | 3000-3700 (x) |
| élongation CH et CH_2 | 2800-3000 (x) |
| élongation HOH due à l'humidité du produit | 1630 (x) |
| déformation dans le plan C-O-H (bending) | 1456 |
| CH_2 déformation symétrique | 1437 (x) |
| C-H déformation | 1372 (x) |
| O-H déformation dans le plan (bending) | 1342 (x) |
| C-H déformation (bending) | 1325-1316 (x) |
| CH_2 déformation (wagging) | 1276 |
| C-H déformation | 1248 |
| O-H déformation dans le plan (bending) | 1235 (x) |
| O-H déformation dans le plan (bending) | 1205 (x) |
| C-O-C élongation asymétrique | 1161 (x) |
| C-OH élongation | 1106 (x) |
| C-O élongation | 1058 (x) |
| C-O élongation | 1026 (x) |
| CH_2 déformation (rocking) | 965 |
| C-H déformation | 897 (x) |
| C-H déformation | 893-885 |
| déformation du cycle | 800 |

| | |
|-----------------------------------|---------|
| CH ₂ (rocking) | 741 |
| O-H déformation en dehors du plan | 700 |
| OH déformation en dehors du plan | 667 (x) |

II-11.7 Analyses élémentaires

L'analyse élémentaire a été faite par un laboratoire sur notre demande.

Résultats:

Produit de réaction A2

| % fournis par le laboratoire | % calculés à partir des données du tableau 11 |
|------------------------------|---|
| C: 51.11% | C: 51.71% |
| H: 6.80% | H: 6.69% |
| S: néant | O: 41.60% |

Produit d'extraction AE2

| % fournis par le laboratoire | % calculés à partir des données du tableau 11 |
|------------------------------|---|
| C: 48.33% | C = 48.82% |
| H: 6.52% | H = 6.48% |
| S traces < 0.03% | O = 44.70% |

Produit AA2

Produit AEA2

% fournis par le laboratoire (moyenne de 2 mesures comparables)

| | |
|-----------|-----------|
| C: 61.83% | C: 60.02% |
| H: 6.40% | H: 7.07% |
| O: 30.91% | O: 32.02% |

Les produits restant après acétylation peuvent être, la cellulose (FM: formule brute de l'unité polymérique $C_6H_{10}O_5$), les acétates de cellulose primaire, secondaire ou tertiaire (FM: $C_8H_{12}O_6$, $C_{10}H_{14}O_7$, $C_{12}H_{16}O_8$ respectivement), l'acide polyméthacrylique (FM: $C_4H_6O_2$), l'anhydride mixte de l'acide acétique et de l'acide polyméthacrylique (FM: $C_6H_8O_3$), l'anhydride de l'acide polyméthacrylique (FM: $C_8H_{11}O_3$).

| | C% | H% | O% |
|-------------------|-------|------|-------|
| $C_6H_{10}O_5$ | 44.44 | 6.17 | 49.38 |
| $C_8H_{12}O_6$ | 47.06 | 5.88 | 47.06 |
| $C_{10}H_{14}O_7$ | 48.78 | 5.69 | 45.53 |
| $C_{12}H_{16}O_8$ | 50.00 | 5.56 | 44.44 |
| $C_4H_6O_2$ | 55.81 | 6.98 | 37.21 |
| $C_6H_8O_3$ | 56.25 | 6.25 | 37.50 |
| $C_8H_{10}O_3$ | 62.34 | 6.49 | 31.17 |

Les possibilités qui tiennent compte du greffage sur la cellulose ne sont pas importantes et peuvent être considérées comme des impuretés.

Nous pouvons voir que pour obtenir les pourcentages indiqués pour AA2 et AEA2 il faut nécessairement que l'anhydride de l'acide polyméthacrylique soit présent majoritairement.

Tableau 17

Résultats des tests papetiers

| type de pâte | indice de déchirure * | indice d'éclatement ** | longueur de rupture *** (mètre) |
|---|-----------------------|------------------------|---------------------------------|
| pâte originale | 28.04 | 2.74 | 914 |
| pâte ayant subi les conditions de la réaction en l'absence de monomère (A4) | 27.83 | 2.88 | 947 |
| mélange de A3 et de la pâte originale tel que polymère/pâte = 0.67 | 18.54 | 2.80 | 1148 |
| mélange de A3 et de la pâte originale tel que polymère/pâte = 0.44 | 23.57 | 3.44 | 1200 |
| mélange de A3 et de la pâte originale tel que polymère/pâte = 0.22 | 26.12 | 2.49 | 948 |

* méthode Tappi T 414 ts-64

** méthode Tappi T 403 ts-63

*** méthode Tappi T 404 os-61

Remarque: il a été impossible de faire des feuilles de papier pour les tests avec les produits de réaction A1, A2, A3.

CHAPITRE III

DISCUSSION

Nos résultats sur le greffage de l'acide méthacrylique sur la pâte de bois à usage chimique, montrent quelques particularités que nous allons maintenant tenter d'expliquer. Tout d'abord il convient de parler de leur reproductibilité. Chaque expérience étant relativement longue et demandant de nombreuses manipulations de la pâte, une erreur systématique importante peut éventuellement s'introduire. Comme nous le voyons dans le tableau 10, chaque étape a une participation non négligeable dans le rendement final et plus particulièrement l'étape de xanthation de la pâte: pendant celle-ci, le vide partiel peut facilement être réduit par une légère entrée d'air dans le dessiccateur puisque le sulfure de carbone dessèche la graisse au silicone qui recouvre les joints rodés. L'aisance de la pâte et du produit à regagner de l'humidité après séchage peut également être une source d'erreur non négligeable. Le fait de garder pendant une semaine les solutions de sel de Mohr et de peroxyde d'hydrogène ne doit pas entraîner une importante variation des résultats puisque la réaction peut être également initiée avec les ions ferriques et que, après une semaine, la variation de la concentration de peroxyde d'hydrogène est au maximum de 2 g/l. Il nous semble qu'il est possible de reproduire nos résultats à $\pm 5\%$ en ce qui concerne les rendements après extraction au méthanol et à $\pm 10\%$ en ce qui concerne l'addition de polymère lorsque le rapport monomère/pâte est approximativement égal

à deux. Certains résultats obtenus, obligeant à tracer des courbes avec plusieurs points d'inflexion, ont été négligés.

La détermination de la quantité de polymère greffé par extraction de l'homopolymère contenu dans le produit a été une difficulté importante pour notre recherche de meilleures conditions expérimentales puisque tout nos résultats pouvaient être invalidés par le choix d'un mauvais solvant entraînant une extraction incomplète. L'homopolymère est en principe soluble dans l'eau (10, 24) et dans le méthanol (9, 25); pour cette raison, dans un premier temps, nous avons fait les extractions à l'eau et ensuite nous avons utilisé le méthanol. Nous avons ainsi trois résultats contradictoires à concilier. Après un lavage important à l'eau (25°C), le poids du produit final ne change pas; lorsque l'on fait une extraction à l'eau et au méthanol, le poids du produit diminue, reste constant après 24 heures d'extraction pour les deux solvants et est cependant inférieur dans le cas de l'extraction au méthanol. Cette perte de poids a été attribuée à la dissolution de l'homopolymère contenu dans le produit bien que l'on puisse envisager qu'une partie soit due à la dissolution de copolymère, des fibres cellulosiques pouvant devenir solubles après greffage du polyélectrolyte. Pour expliquer la différence entre l'extraction à l'eau et celle au méthanol, nous avons également pensé qu'une transéthérification catalysée par les

ions H^+ provenant de l'acide polyméthacrylique pouvait se produire. Finalement la mesure de la capacité échangeuse d'ions du copolymère avant et après régénération (tableau 12), nous a permis de conclure que l'extraction au méthanol était plus complète que celle effectuée à l'eau. La différence observée entre la capacité attendue et celle observée peut s'expliquer par l'inaccessibilité de certains groupements carboxyliques, par la formation de pontages par estérification entre les groupements hydroxyles de la cellulose et les groupements acides du polymère greffé.

Les différences entre le lavage à froid, l'extraction à l'eau et l'extraction au méthanol peuvent être liées au nombre de liaisons hydrogènes, puisque l'eau est un solvant plus polaire que le méthanol. Anufrieva et ses collègues (9) font remarquer que le comportement de l'acide polyméthacrylique est différent dans l'eau et dans le méthanol. La viscosité intrinsèque de l'homopolymère, calculée d'après l'équation de Mark et Houwink est 3.5 fois supérieure, dans le méthanol à 26°C, à celle dans l'eau (0.002 N HCl) à 30°C bien qu'il s'agisse de θ solvants. Lorsque ces chercheurs ont étudié la variation de la viscosité intrinsèque de l'homopolymère dans des mélanges d'eau et de quantités croissantes de méthanol, ils ont observé que celle-ci passait par un minimum lorsque le mélange contenait 20% en volume de méthanol. D'autre part comme ces chercheurs, nous avons obtenu une courbe du pK apparent en fonction du degré de dissociation présentant un palier (figure 8). Pour expliquer ce comportement de l'acide polyméthacrylique, ces chercheurs ont proposé

la formation de structures compactes localisées de polymère dans l'eau et l'absence de telles structures dans le méthanol. Ces structures sont stabilisées par les groupements méthyles hydrophobes plutôt que par des liaisons hydrogènes puisqu'elles ne sont pas observées avec l'acide polyacrylique. Le fait que la viscosité intrinsèque présente un minimum lorsque la composition du solvant change, est expliqué par la destruction de ces structures compactes dans le méthanol suivie du déploiement de la macromolécule. Nos observations lors des extractions semblent corroborer l'hypothèse de structures compactes qui pendant l'extraction à l'eau peuvent s'agglomérer et ne plus pouvoir passer entre les fibres du produit. Il semble également que le déploiement de la macromolécule soit en partie irréversible puisque la présence d'un plateau est nettement moins marquée lorsque le produit a été extrait au méthanol (figure 8).

Lorsque nous avons étudié l'efficacité du greffage de l'acide polyméthacrylique en fonction de l'acidité du milieu réactionnel (figure 1), nous avons observé que celle-ci présentait un maximum en milieu très acide, à un pH entre 1 et 1.5 environ. Remarquons que le milieu étant hétérogène, il n'est pas évident que cette acidité de la solution corresponde à celle au voisinage des fibres cellulosiques. L'acidité augmentant, une quantité plus importante d'homopolymère se trouve occluse entre les fibres du produit après réaction. Katchalsky (20) a montré que l'acide polyméthacrylique

s'homopolymérisait seulement à un pH inférieur à 5 et que la vitesse de polymérisation semblait presque constante à un pH inférieur à 3.5 à partir duquel l'homopolymère commence à précipiter. Dans nos expériences cette précipitation pourrait se produire sur les fibres cellulosiques expliquant pourquoi nous observons une quantité croissante d'homopolymère dans le produit final à un pH très inférieur à 3.5. Nous avons observé que lorsque l'acidité dépassait cet optimum, le rendement de greffage diminuait: nous pouvons supposer que, à partir de l'optimum, ce n'est plus l'acide méthacrylique qui existe seulement en solution mais également l'ion $\text{CH}_3\text{CHCOOH}_2^+$ qui réduirait la possibilité de polymérisation par simple répulsion électrostatique. Un milieu très acide peut également entraîner une dégradation et la solubilisation d'une partie du substrat cellulósique. Lors du greffage de l'acrylonitrile par la méthode xanthate, Dimov et Pavlov (12) ont observé que l'initiation était plus rapide en milieu acide; cette observation peut être vraie pour notre système. Nous pouvons donc justifier la nécessité d'un milieu très acide si l'acidité est différente dans la solution et au voisinage des fibres cellulósiques, par le fait que l'acide méthacrylique polymérise si non dissocié et par l'activation des groupements xanthates dans ce milieu.

De même comme Dimov et Pavlov (12) nous observons (figure 3) une augmentation du greffage lorsque la température augmente jusqu'à un optimum. La courbe montrant le rendement du greffage après extraction a été tracée en pointillés car

nous ne l'avons pas jugée suffisamment précise. Néanmoins par comparaison des deux courbes on voit également que la formation d'homopolymère occlus dans la pâte augmente avec la température et on peut raisonnablement expliquer la présence du maximum observé par le fait que la réaction d'homopolymérisation devient prépondérante à partir de 35 à 50°C. Il est difficile d'expliquer ce maximum par la présence d'une "ceiling temperature" puisque l'homopolymérisation de l'acide méthacrylique se fait très facilement à des températures supérieures à 75°C: d'après Katchalsky (20) la vitesse d'homopolymérisation double entre 55°C et 75°C. Il est possible également que, au dessus de 50°C, le système d'initiation change totalement dû à une très forte instabilité des groupements xanthates. Notons également que l'acide polyméthacrylique précipite après chauffage de ses solutions (9), ce qui peut augmenter la vitesse d'homopolymérisation. L'augmentation de la température combinée avec le choix d'un milieu très acide entraîne une dégradation non négligeable du substrat cellulosique (tableau 14) quelles que soient les constantes choisies pour l'équation de Mark et Houwink. Il est possible que la réaction se produise d'une manière tout aussi efficace à un pH plus élevé et une température plus faible; le temps de réaction devant être alors nettement plus long, la dégradation de la pâte pourrait être égale, ceci restant à vérifier.

Pour étudier la cinétique de la disparition du monomère dans la solution, nous avons préféré l'utilisation

de la chromatographie à phase gazeuse et nous avons mis au point une méthode de dosage de l'acide méthacrylique en solution aqueuse; la reproductibilité de nos résultats lors de l'étalonnage nous permet de croire que ce dosage se fait avec une précision inférieure à 2%. Lors de l'application de cette méthode au dosage de l'acide méthacrylique dans le milieu réactionnel, nous avons suivi la même procédure. Vu le temps dont nous disposions, nous n'avons pas pu multiplier les déterminations et avons supposé que notre précision était égale à celle obtenue pendant l'étalonnage. Puisque nous avons un système hétérogène, nous ne mesurons que la quantité de monomère de la solution. Comme après 25 minutes de pénétration du monomère dans la pâte nous observons néanmoins dans la solution une concentration presque égale à la valeur initiale, l'acide méthacrylique n'est donc pas préférentiellement adsorbé sur la cellulose.

L'analyse mathématique de la courbe expérimentale obtenue (figure 5) permet d'établir l'équation de vitesse. Nous avons recherché une équation de la forme $v \approx (1-X)^\alpha X^\beta$ pour plusieurs raisons. La courbe expérimentale ressemble à celles que l'on obtient lorsqu'on a affaire à une réaction autocatalytique: la décomposition des xanthates peut donner des produits agissant comme agent de transfert catalysant la réaction. L'augmentation de la viscosité de la solution se trouvant entre les fibres pourrait être la cause de l'augmentation rapide de la vitesse et également du phénomène d'aggrégation observée après 45 minutes de réaction. Pour ces

raisons nous avons recherché à solutionner une équation contenant le terme $(1-X)^\alpha$ puisque lorsque X diminue, $(1-X)^\alpha$, $\alpha > 0$ augmente. Généralement la vitesse de polymérisation d'une réaction radicalaire est d'ordre 1 par rapport à la concentration du monomère. Du fait de la viscosité croissante du milieu et d'après l'observation faite par Arthur et Byrne (8) nous avons mis un terme X^β . Après résolution, nous avons trouvé $\alpha = 1$, $\beta = 2$ et l'intégration de l'équation de vitesse nous a donné une courbe théorique semblable pour des temps supérieurs à 10 minutes à la courbe expérimentale. Si la viscosité augmente à l'intérieur des fibres, la vitesse de terminaison des chaînes de polymère décroît alors que la vitesse de propagation, liée à la diffusion du monomère n'est pas autant affectée.

Nous avons également étudié l'évolution de la réaction de greffage en faisant varier la durée de la réaction. Plusieurs particularités se présentent sur la figure 6. Tout d'abord nous observons un temps d'inhibition de 10 à 20 minutes de la réaction de greffage tandis que l'homopolymère se forme. Puis la vitesse de greffage et la quantité de polymère greffé deviennent supérieures à celles de l'homopolymère. Finalement l'homopolymérisation continue alors que la réaction de greffage s'arrête après 120 minutes de réaction.

L'inhibition observée n'est pas due à priori à la méthode d'initiation employée puisque celle ci n'a pas été observée par d'autres chercheurs utilisant la même méthode

et des substrats cellulosiques dépourvus de lignine. D'autre part Simonescu et Opréa (10), Arthur et Byrne (8), travaillant avec le même monomère et une méthode d'initiation différente ne l'ont également pas observée. Il semble donc que cette inhibition soit due à la présence d'impuretés contenues dans la pâte telles que les hémicelluloses solubles ou dans le monomère tel que le paraméthoxyphénol incomplètement enlevé par distillation. Une fois l'inhibiteur consommé par le peroxyde d'hydrogène, la réaction de greffage procède plus rapidement que la réaction d'homopolymérisation et se termine sans doute par la disparition des groupements xanthates. Par contre l'homopolymérisation commence lentement au début de la réaction sans doute dans la solution extérieure aux fibres et semble continuer à la même vitesse lorsque la réaction de greffage est terminée: Katchalsky (20) a montré que l'homopolymérisation de l'acide méthacrylique pouvait se produire avec seulement le peroxyde d'hydrogène comme initiateur. La croissance rapide de l'homopolymérisation va de paire avec la croissance du greffage et se produit probablement dans la solution proche des fibres.

Puisque nous avons supposé qu'un précipité se formait à la surface des fibres il est possible que le schéma réactionnel soit totalement différent de celui que nous avons proposé page 22. La présence d'un précipité pourrait permettre la croissance de l'homopolymère avec une terminaison lente qui se produirait finalement sur la cellulose comme l'a proposée Gaylord (31). Dans ce cas les xanthates et leurs

produits de décomposition auraient le rôle d'agents de transfert et la réaction sera catalysée par l'augmentation de la précipitation. Nous pouvons remarquer dans le tableau 10 l'importance d'un agent tensioactif alors que le monomère est soluble dans le milieu réactionnel. Par contre le polymère ayant une solubilité limitée, le Tween 40 utilisé peut agir comme lors d'une polymérisation en émulsion en formant des micelles contenant l'homopolymère et le polymère greffé et ainsi augmenter la durée de la propagation des chaînes en diminuant la gélification.

Afin de pouvoir étudier les variations possibles de l'addition de polymère, nous avons fait varier le rapport monomère/pâte. Nous avons pu ainsi obtenir une addition de polymère supérieure à 200%. L'addition de monomère varie linéairement en fonction du rapport monomère/pâte (figure 6) et le rendement de greffage décroît lorsque ce rapport augmente. La consistance de la solution ne semble pas avoir d'effet sur le greffage lorsque le rapport monomère/pâte est de deux et dans les limites étudiées (tableau 9); en effet pour la fabrication des produits que nous avons utilisés pour l'analyse des copolymères, nous avons dépassé ces limites et l'addition de polymère est inférieure à celle que l'on attendait à partir de la droite précédente. Néanmoins l'augmentation de la consistance du milieu réactionnel n'a pas un effet trop négatif et peut permettre de fabriquer de plus grandes quantités de produit avec un volume moindre.

La mesure des viscosités intrinsèques montre que le mélange d'homopolymère et de copolymère diminue la viscosité intrinsèque des produits (tableaux 13 et 15). Nous avons fait l'étude des poids moléculaires des homopolymères extraits car souvent le poids moléculaire observé pour l'homopolymère est proche de celui du polymère greffé, surtout lorsque le temps de réaction est suffisamment long (32) (tableau 15). Le poids moléculaire semble augmenter lorsque le rapport monomère/pâte augmente mais ce résultat est sujet à caution notamment pour l'homopolymère ayant un poids moléculaire de 7.87×10^5 car la consistance du milieu était très importante et a conduit à une réaction qui se déroulait presque dans un gel.

Nous n'avons pas réussi à isoler le polymère greffé tel quel par hydrolyse acide du substrat cellulosique. Cependant en utilisant la spectroscopie infrarouge et l'analyse élémentaire nous avons pu identifier le précipité d'acétylation comme étant en grande partie l'anhydride de l'acide polyméthacrylique. Il est possible qu'en prenant des conditions d'acétylation plus douces, il soit possible d'isoler l'acide polyméthacrylique greffé ou éventuellement en procédant comme nous l'avons fait, d'hydrolyser ensuite en milieu acide l'anhydride obtenu de façon à pouvoir déterminer la masse moléculaire moyenne du polymère greffé par les moyens habituels.

Les tests papetiers ne sont pas vraiment concluants puisque nous utilisons une pâte très dégradée comme substrat de départ. Néanmoins nous avons observé une légère augmentation de l'indice d'éclatement et de la longueur de rupture (tableau 16) lorsque l'on fait des mélanges de la pâte originale et des produits de réactions.

Bien que nous ayons utilisé des conditions sévères pour le substrat cellulosique pendant les réactions, la masse moléculaire moyenne est seulement divisée par 1.5 (tableau 14) ce qui montre que nos conditions dégradent moins la cellulose que l'utilisation de rayonnement γ pour initier le greffage. D'autre part nous avons obtenu des pourcentages d'addition de polymère plus élevés que ceux observés par Simonescu et Oprea lorsque l'initiation se fait par des peroxydes créés par ozonisation, pour une durée de réactions deux à trois fois moins grande. La méthode xanthate semble donc compétitive par rapport à d'autres méthodes envisageables mais ne l'est pas autant que nous l'avions espéré puisque nous n'avons jamais dépassé un rendement de greffage de 41% et ceci lorsque la quantité de pâte était égale à celle de monomère.

CONCLUSION

Nous avons observé que dans nos conditions le greffage de l'acide méthacrylique présente un rendement maximum lorsque la concentration en acide sulfurique est de $3.3 \times 10^{-2} \text{M}$ et la température comprise entre 35 et 50°C. La vitesse de disparition du monomère est de la forme $K(1-X)X^2$, X étant le rapport entre le poids de monomère présent au temps t et le poids initial introduit dans le milieu réactionnel. Cette réaction de greffage semble contrôlée par la viscosité de la solution entre les fibres ainsi que par la diffusion du monomère. Cependant environ 60% du polymère formé est de l'homopolymère. Il est possible que ce pourcentage puisse être réduit en augmentant le degré de xanthation de la pâte et la concentration de peroxyde mais nous pouvons également envisager d'établir des pontages en utilisant une très faible concentration d'un agent réticulant comme le divinylbenzène.

En faisant varier le rapport monomère/pâte nous avons vu qu'il était possible de fabriquer des échangeurs d'ions cellulosiques de capacité théorique variable jusqu'à environ 6 meq/g. D'après nos essais d'analyses des produits copolymérisés, l'étude du poids moléculaire moyen du polymère greffé semble réalisable. Bien qu'en milieu basique les échangeurs d'ions obtenus aient l'apparence de gel, il serait intéressant de les comparer aux échangeurs cellulosiques existants et d'étudier les relations entre le poids moléculaire du polymère greffé, leur sélectivité vis à vis de différents

cations et leur intérêt pour la séparation de macromolécules biologiques. Par mélange du copolymère obtenu avec un polyélectrolyte cellulosique échangeur d'anions il est possible d'obtenir un copolymère ampholyte dont les propriétés pourraient également être étudiées.

APPENDICE

Dosage de l'acide méthacrylique en solution aqueuse

Matériel utilisé

Chromatographe à phase gazeuse, Gow Mac Série 750 à détecteur
à ionisation de flamme

Enregistreur-intégrateur, Linear Instrument Corp., modèle
252A

Seringue Hamilton micro-volumétrique de 10 μ l graduée tous les
0.1 μ l

Seringue SGE micro-volumétrique de 10 μ l gradué tous les 0.2 μ l

Colonnes en acier inoxydable, longueur 5 pieds, diamètres
extérieur et intérieur 1/4" et 1/6"

Chromosorb 101, FFAP, Référence 33

Manipulation

Deux colonnes ont été préparées. La première colonne ne contenait que la phase solide Chromosorb 101. Cette phase est recommandée dans les catalogues pour la séparation d'acides gras. Après essai la sensibilité possible avec cette colonne s'est avérée insuffisante car elle ne permettait de séparer l'acide méthacrylique de la trainée du pic de l'eau lorsque la concentration de la solution d'étalonnage était inférieure à 0.01M.

Nous avons préparé une deuxième colonne contenant 95% de chromosorb 101 et 5% de FFAP. Pour déposer la phase liquide sur le support solide nous avons dissous le FFAP dans

du chlorure de méthylène, ajouté le Chromosorb 101 et enlevé le solvant à l'évaporateur rotatif (33). La colonne a également été conditionnée à 220°C et ainsi préparée, elle a permis de détecter l'acide méthacrylique lorsque la concentration était inférieure à $2.5 \cdot 10^{-6} M$.

L'acide acétique peut être utilisé comme étalon interne. Il était plus simple pour l'analyse de l'acide méthacrylique dans le milieu de polymérisation de faire une courbe d'étalonnage basée sur la connaissance la plus précise possible du volume injecté.

Les meilleures conditions opératoires que nous avons trouvées sont:

| | |
|-----------------------|---------------|
| Température colonne | 151° C |
| Température injection | 242° C |
| Débit d'hélium | 22.5-25 ml/mn |
| Sensibilité | 10^{-12} |
| Atténuateur | 64 ↔ 1 |

Les débits d'air et d'hydrogène ont été fixés tels qu'indiqués par le constructeur à 30 ml/mn pour H₂ et 450 ml/mn pour l'air. Pour permettre de mesurer le temps de rétention de l'acide méthacrylique, notons que le défilement du papier était de 1 cm/mn. (TR: 28 à 33 mn).

Comme indiqué par le tableau 18 pour procéder à l'étalonnage nous avons préparé des solutions précises d'acide méthacrylique et mesuré à l'aide des graduations de la seringue le volume injecté. L'aire des

pics a été calculée à l'aide de l'indication fournie par l'intégrateur et par moyenne entre deux limites lorsque le pic de l'acide méthacrylique n'était pas totalement isolé de la trainée du pic de l'eau (figure 15).

Résultats et méthodes de calcul:

- Des solutions ont été préparées en ajoutant à un poids P d'acide méthacrylique 100 ml d'eau distillée. Densité de l'acide méthacrylique: 1.0153
- I volume injecté
- Sm surface mesurée (nombre sans dimension)
- Sc surface corrigée = A x Sm
- Poids injecté :
$$PI = \frac{P \times I \times 10^{-3}}{100 + P \times 1.0153}$$

Remarque: nous avons fait l'hypothèse que le mélange se faisait sans variation de volume. Cette hypothèse est justifiée vu la concentration très faible de l'acide méthacrylique.

En plaçant les points ainsi obtenus sur du papier Log-Log, on s'aperçoit que l'on n'obtient pas une droite pour chacun des deux étalonnages mais plutôt deux droites dépendant de la quantité injectée. La première droite semble avoir pour limite supérieure le point d'abscisse $40 \cdot 10^{-3}$ g et d'ordonnée $50 \cdot 10^4$. Nous avons fait deux régressions linéaires pour les points correspondant à une aire supérieure ou inférieure à $50 \cdot 10^4$ (figure 16).

$$Sc < 50 \cdot 10^4$$

$$\text{Ln } \frac{\text{Sc}}{10^4} = (\text{Ln PI} \times 10^6) \times 1.1729 - 0.4780$$

coefficient de corrélation: 0.9984

$$\text{Sc} > 50 \times 10^4$$

$$\text{Ln } \frac{\text{Sc}}{10^4} = (\text{Ln PI} \times 10^6) \times 1.0498 - 0.0385$$

coefficient de corrélation: 0.9958

Discussion

On s'attendrait à trouver une droite unique de la forme $\text{Ln Aire corrigée} = \text{Ln PI} + \text{constante}$. Nous n'avons pas observé cela et comme explication on peut parler d'erreur systématique due au système ou au manipulateur. L'avantage de faire une courbe d'étalonnage est de faire disparaître l'erreur systématique due au système. Par contre le manipulateur doit conserver la technique qu'il a utilisée pendant l'étalonnage lorsqu'il veut déterminer la quantité d'acide méthacrylique contenu dans un mélange. L'erreur lors d'une mesure tient principalement à l'erreur sur la valeur du volume injecté, l'erreur sur la détermination de l'aire du pic lorsque la ligne de base est mal établie ou lorsque les pics présentent une trainée et des recouvrements, et aux variations des débits d'air et d'hydrogène dans le détecteur. En général la précision que l'on peut obtenir est inférieure à 2% dépendant du manipulateur.

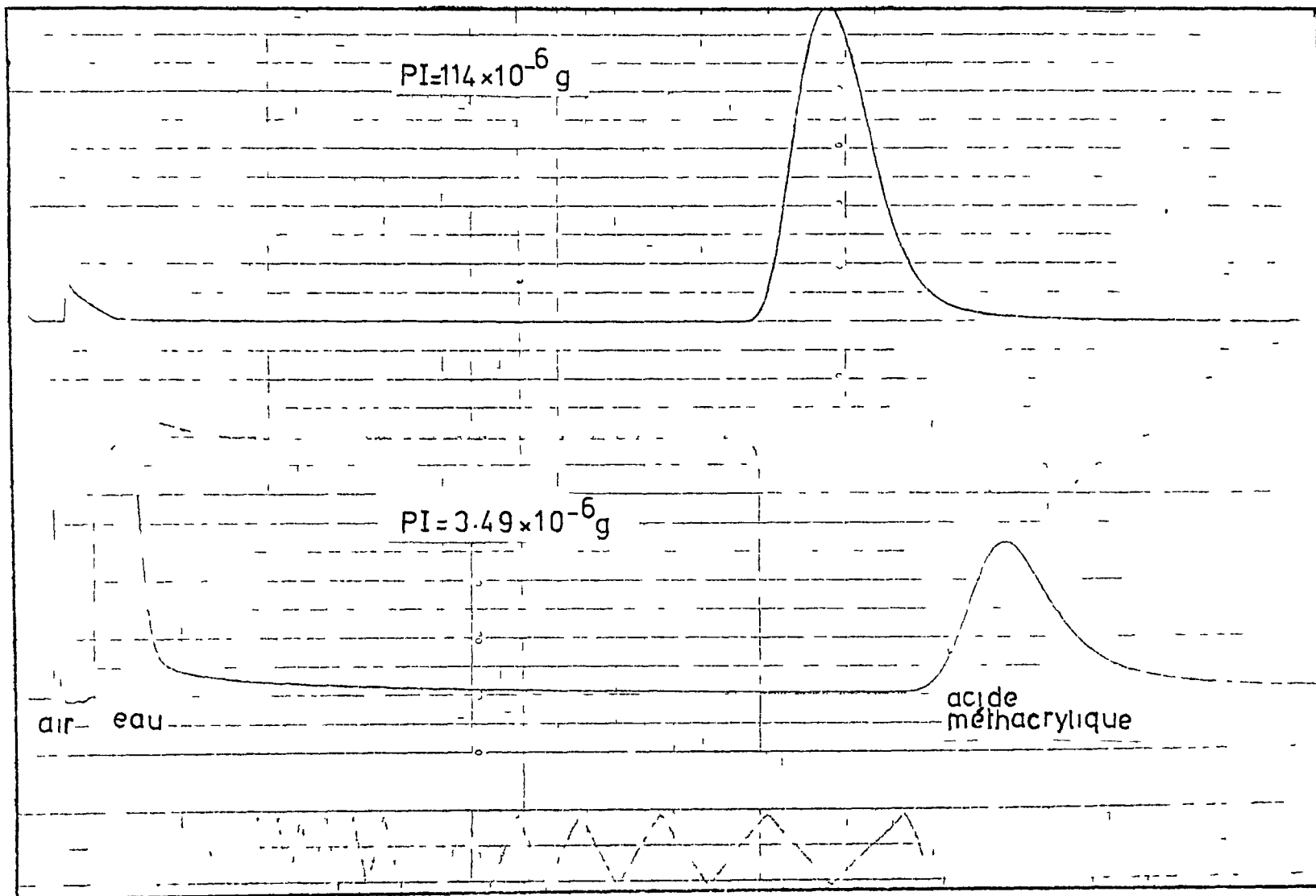


Figure 15: Exemples de courbes obtenues par chromatographie en phase gazeuse de solutions aqueuses d'acide méthacrylique colonne: 95% Chromosorb 101 - 5% FFAP

Tableau 18: Etalonnage: aire mesurée pour une quantité d'acide méthacrylique injectée

| débit d'Hélium | | | 25 ml/mn | o | |
|----------------|------|----|-----------------------|------------------------|------------------------|
| P g | I µl | A | Sm | PI x 10 ⁶ g | Aé x 10 ⁴ |
| 1.9963 | 6.5 | 64 | 24268 | 127.2 | 155.3 |
| 1.7925 | 6.5 | 64 | 21986 | 114.4 | 140.7 |
| 1.5976 | 6.47 | 64 | 19756 | 102.2 | 126.4 |
| 1.3909 | 6.3 | 64 | 16530 | 86.41 | 105.8 |
| 1.1804 | 6.44 | 32 | 29048 | 75.56 | 92.95 |
| 1.0251 | 6.42 | 32 | 24608 | 65.13 | 78.75 |
| 0.7978 | 6.45 | 32 | 19020 | 51.04 | 60.86 |
| 0.5992 | 6.34 | 32 | 13696 | 37.76 | 43.83 |
| 0.4019 | 6.45 | 16 | 17340 | 25.80 | 27.74 |
| 0.2067 | 6.43 | 4 | 31436 | 13.26 | 12.57 |
| 0.1545 | 6.5 | 4 | 21512 | 10.03 | 8.605 |
| 0.0960 | 6.4 | 4 | 12632 | 6.138 | 5.053 |
| 0.0735 | 6.4 | 2 | 17888 | 4.700 | 3.578 |
| 0.0217 | 6.3 | 1 | 9984 | 1.366 | 0.9984 |
| débit d'Hélium | | | 22.5 ml/mn | x | |
| 1.99990 | 6.3 | 64 | 22868 | 123.5 | 146.4 |
| 1.79995 | 6.2 | 64 | 20734 | 110.1 | 132.7 |
| 1.60726 | 6.4 | 64 | 15166 | 101.2 | 122.7 |
| 1.39155 | 6.3 | 64 | 16014 | 86.45 | 102.5 |
| 1.20509 | 6.3 | 32 | 27836 | 75.00 | 89.08 |
| 1.00018 | 6.3 | 32 | 22732 | 62.38 | 72.74 |
| 0.80344 | 6.3 | 32 | 17592 | 50.20 | 56.29 |
| 0.59544 | 6.3 | 16 | 27570 | 37.29 | 44.11 |
| 0.39989 | 6.3 | 16 | 17350 | 25.05 | 27.76 |
| 0.14350 | 6.4 | 8 | 10464 | 9.171 | 8.371 |
| 0.20460 | 6.45 | 8 | 16722 | 13.17 | 13.38 |
| 0.10079 | 6.43 | 2 | 28689 ₊₁₇₁ | 6.474 | 5.738 ₊₃₄₂ |
| 0.05451 | 6.4 | 2 | 13960 ₊₃₆₀ | 3.487 | 2.792 ₊₇₂₀ |
| 0.01797 | 6.4 | 1 | 6746 ₊₅₇₂ | 1.150 | 0.6746 ₊₅₇₂ |

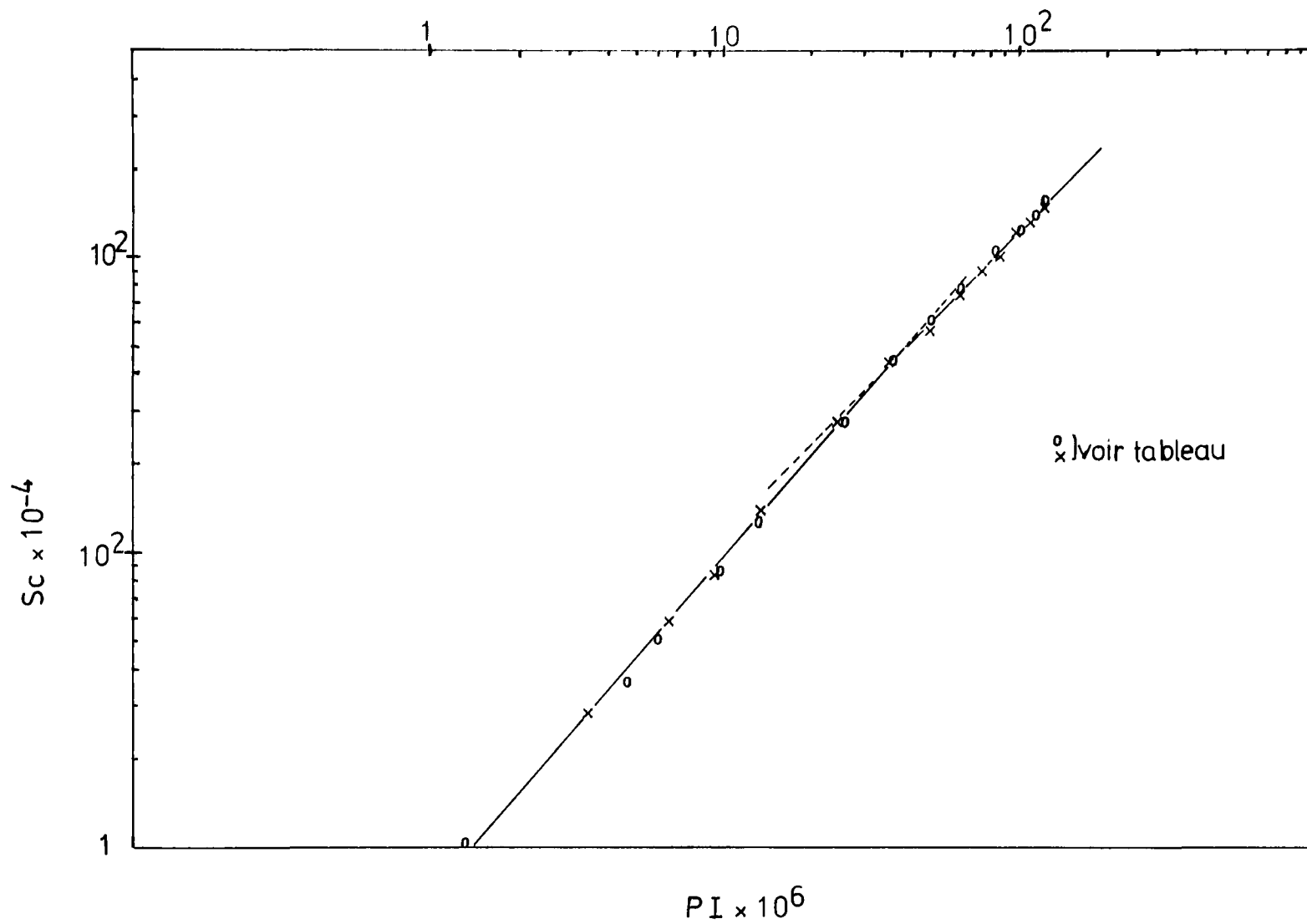


Figure 16: Courbe d'étalonnage du dosage de l'acide méthacrylique par chromatographie en phase gazeuse

REFERENCES

1. R.L. Janes, dans "Pulp and Paper Manufacture", éditeurs McGraw Hill, vol. 1, p. 33-72 (1969).
2. E.A. Peterson, dans "Laboratory techniques in Biochemistry and Molecular Biology", éditeurs T.S. Work et E. Work, vol. 2, p. 235 (1971).
3. V.T. Stannett et H.B. Hopfenberg, dans "Cellulose and Cellulose derivatives", High Polymers, éditeurs N.M. Bikales et L. Segal, Wiley Interscience, vol. 4, 907-933 (1971).
4. Z.A. Rogovin, J. Polym. Sci., Part C, n^o 37, 221-237 (1972).
5. J.T. Guthrie, Polymer, 16, 134-150 (1975).
6. H. Krässig, Svensk Papperstidning, 15, 417-428 (1971).
7. J.C. Arthur, J.R., J. Macromol. Sci. Chem., A4 (5), 1057-1067 (1970).
8. G.A. Byrne et J.C. Arthur, J.R., J. Appl. Polym. Sci., Part C, 16, 3519-31 (1968).
9. E.V. Anufrieva, T.M. Birchstein, T.N. Nekrasova, O.B. Ptitsyn et T.V. Sheveleva, J. Polym. Sci., Part C, 16, 3519-31 (1968).
10. C. Simonescu et S. Oprea, Cellulose Chem. Technol., 3, 613-634 (1969).
11. W.J. Brikman et R.W. Faessinger, Journal of the American Association of Textile Chemists and Colorists, 5, 38-41 (1973).
12. K. Dimov et P. Pavlov, J. Polym. Sci., Part A-1, 7, 2775-2792 (1969).
13. B.V. Kokta et J.L. Valade, Tappi, 55, 366-369 (1972).
14. V. Hornof, B.V. Kokta et J.L. Valade, J. Appl. Polym. Sci., 19, 545-556 (1975).
15. P. Lepoutre, S.H. Hui et A.A. Robertson, J. Appl. Polym. Sci., 17, 3143-3156 (1973).
16. J. Brickman, papier présenté au symposium de l'A.C.S., sur les nouveaux développements de la technologie de la cellulose, Sept. 1974, Atlantic City, N.J.

17. R.B. Philips, J. Quéré, G. Guiroy et V.T. Stannett, Tappi, 55, 858-867 (1972).
18. V. Hornof, B.V. Kokta et J.L. Valade, J. Appl. Polym. Sci., 20, 1543-1554 (1976).
19. J.G. Baldinus, dans "Treatise on Analytical Chemistry", éditeurs I.M. Kolthoff et P.J. Elving, Wiley Interscience, part II, vol. 15, p. 85.
20. A. Katchalsky et G. Blauer, Trans. Faraday Soc., 47, 1360-1370 (1951).
21. Handbook of Tables for Organic Compound Identification, CRC Press, p. 432 (1967).
22. Chemicky Prumysl 17/42, 4, p. 204.
23. Méthode standard, Tappi T230-SU-66.
24. J. Brandrup et E.H. Immergut, "Polymer Handbook", Interscience publishers, p. VI-21 (1967).
25. F.J. Clavis, dans "Water Soluble Resins", éditeurs R.L. Davidson et M. Sittig, Reinhold Publ., 154-159 (1962).
26. A.A. Gulina, R.M. Livshits et Z.A. Rogovin, Vysokomol. Soedin., 7, 1529 (1965).
27. R.G. Zhabankov, "Infrared Spectra of Cellulose and Cellulose Derivatives", Consultants Bureau, N.Y., p. 53-63, 93-116, 258, 259 (1966).
28. R.T. O'Connor dans "Cellulose and Cellulose Derivatives", éditeurs N.M. Bikales et L. Segal, High Polymers, Wiley Interscience, vol. 5, p. 51-71 (1971).
29. C.J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra", Aldrich Chemical Company Inc. (1975).
30. E. Gruber, J. Mohammed, S. Alloush et J. Schurz, Cellulose Chem. and Techn., 10, 577-585 (1976).
31. N. Gaylord, J. Polym. Sci., Série C, n^o 37, 153 (1972).
32. V. Hornof, C. Daneault, B.V. Kokta et J.L. Valade, J. Appl. Polym. Sci., 21, 2991-3002 (1977).
33. H.M. McNair et E.J. Bonelli, "Basic Gas Chromatography", Varian Aerograph (1969).
34. Y. Ogiwara, Y. Ogiwara et H. Kubota, J. Appl. Polym. Sci., 12, 2575-84 (1968).