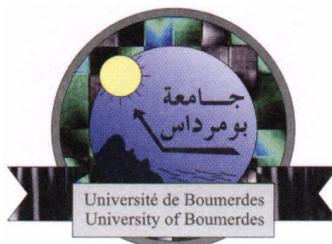


**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE
M'HAMED BOUGARA
BOUMERDES**



**FACULTE DES
SCIENCES DE
L'INGENIEUR**

DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS

MEMOIRE DE MAGISTER

SPECIALITE : GENIE DES POLYMERES

OPTION : CHIMIE PHYSIQUE DES POLYMERES FIBREUX

PRESENTE PAR: DAHOU Wassila

THEME:

**MODIFICATION CHIMIQUE DE CELLULOSES ACTIVEES, PAR
GREFFAGE ET COPOLYMERISATION DE MONOMERES ACRYLIQUES.**

Soutenu le

devant le jury composé de:

- M ^f HAMADA B.	(Pr.) Université de Boumerdes	Président
- M ^f MEGHEZZI A.	(M.C) Université de Biskra	Examinateur
- M ^f MAALLEM M.	(M.C) Université de Boumerdes	Examinateur
- M ^f DJELALI N-E.	(M.C) Université de Boumerdes	Examinateur
- M ^f ALIOUCHE D.	(M.C) Université de Boumerdes	Rapporteur

BOUMERDES 2006

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier Dieu le tout puissant pour m'avoir donné la force à finaliser ce travail.

Mes vifs remerciements vont à mes parents qui m'ont soutenu, dans tous les sens du terme, pour que je concrétise ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Traitement et Mise en Forme des polymères fibreux à l'université de Boumerdes sous la direction de Mr ALIOUCHE. D., maître de conférence et Directeur de laboratoire, je tiens à le remercier très vivement de m'avoir encadré, aidé et apporté son soutien à accomplir cette étude tout en ayant bénéficié d'une partie de son savoir faire, de son expérience et précieux conseils sans lesquels je n'aurais pas pu commencer ce travail. Ses connaissances prodiguées constamment ont été extrêmement constructives tout le long de ma recherche.

Mes remerciements s'adressent également à Mr DJELALI .N et M^r MAALLEM M. pour m'avoir Guidé, conseillé, et encouragé.

Je suis sensible à l'honneur que me fait M^r HAMADA .B en acceptant de présider le jury proposé pour la soutenance de mon mémoire.

Je tiens également à remercier Mr M^r MEGHEZZI. A d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Je veux aussi remercier les différentes personnes que j'ai rencontrées tout au long de ces années et qui ont pu m'aider par leurs connaissances, leurs conseils entre autres Hachour R. . Kader , Ali , Hached , Ishak, Raouf ainsi Service IR du CRD sans oublier le département de génie des procédés de F.S.I. entre autre MR .MAZOUZ ainsi que MR .NOUANI

Et enfin je n'oublierais plus mes amis : Souad, sihem, Nesrine, Djamila, Fathia, Nadia, Rachida, keddou Zoubida et Amel

DEDICACES :

A ma très chère mère, qu'elle reçoit le témoignage de ma profonde affection

Ma sincère reconnaissance à mon père, qui m'a aidé, soutenu et encouragé durant toutes mes études.

A mes frères et mon beau frère

A mes sœurs et ma belle sœur

A Hanane et abed el Nacer

A tous ceux que j'aime

A ceux qu'ils arrivent de penser à wassila

Je dédie ce modeste travail.

RESUME:

La quantité d'eau retenue par les fibres peut être augmentée si la cellulose est modifiée par introduction de groupes hydrophiles. L'objectif de notre étude est de montrer l'importance croissante de la modification chimique, par greffage, de la cellulose et la diversité de son application dans le domaine biologique afin d'obtenir un matériau cellulosique avec une absorption et une rétention améliorées. Deux monomères acryliques, l'acide acrylique (AA) et l'acrylonitrile (AN), ont été greffés sur des fibres de cellulose en employant un processus radicalaire amorcé par un système d'initiateur redox: les ions cériques (nitrate d'ammonium cérique). Les supports fibreux utilisés sont: une pulpe de bois traitée et des fibres courtes de coton. Les principaux facteurs affectant le greffage de l'AA et de l'AN sur la cellulose, (morphologie de surface de la cellulose, processus d'initiation, température de la réaction) ont été étudiés. Le taux de greffage maximum a été obtenu à température ambiante en utilisant une technique d'initiation par les ions cériques. Le greffage a été confirmé par l'analyse infrarouge avec l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques des monomères sur les spectres des échantillons greffés, la structure morphologique des échantillons a été précisée par microscopie électronique. Les capacités d'absorption de l'eau et les paramètres de greffage de la cellulose ont été également déterminés. Le pouvoir absorbant des échantillons greffés est largement plus élevé que celui observé pour la cellulose native. L'absorption de la solution saline (NaCl à 0.9%) a été également étudiée. En raison de l'effet des contre-ions, la rétention de cette solution représente 70% de la valeur de rétention de l'eau, la fixation très significative d'un colorant réactif sur les fibres traitées semble recommander une application adéquate dans la décoloration des effluents industriels.

MOTS CLES: Cellulose, greffage et copolymérisation, acide acrylique, acrylonitrile, capacité d'absorption, gonflement, colorant réactif.

ABSTRACT:

The amount of water retained by the fiber can be increased if the cellulose is modified by introducing hydrophilic groups. The objective of our study is to show the increasing importance of chemical modification, by grafting, of cellulose and the diversity of its application in the biologic domain in order to get a cellulose material with an improved absorption and retention. Acrylic monomers, acrylic acid (AA) and acrylonitrile (AN), were grafted onto cellulose fibers by using a free radical process initiated by a system of Redox initiators: ceric ions (ceric ammonium nitrate CAN). The fibrous supports used were: a treated Kraft fluff pulp and short cotton fibers.

Major factors affecting graft co-polymerization of acrylonitrile and acrylic acid onto cellulose, (surface morphology of cellulose, initiation process, reaction temperature) were studied. The water absorption capacities and grafting values of grafted cellulose were also determined. The maximum grafting yield was obtained at room temperature by using a CAN initiation technique. Saline solution absorbency was also studied, due to the counter ion effect, retention of 0.9% NaCl was about 70% of the water retention value. The grafting has been confirmed by infrared analysis through the apparition of new characteristic bands of monomers on spectrum of grafted fibrous samples. The absorption capacity of the grafted samples is extensively higher than observed for the native cellulose. We succeeded in modifying the macromolecular structure by modifying the amorphous zones by the lateral graft linkage of acrylic derivatives. It improved the fibrous network spacing by infiltration of liquids, what explains the improvement of the swelling. The very significant fixing of a

reactive dye on grafted fibers seems to recommend an adequate application in the industrial effluents treatment.

KEYWORDS: Cellulose, Graf-copolymerization, acrylic acid, acrylonitrile, absorbency, swelling, reactive dye.

الهدف من هذا العمل هو إظهار أهمية التغير الكيميائي عن طريق الزرع على السلولوز و الكوبوليمار من أجل الحصول على مواد قادرة على امتصاص السوائل و الاحتفاظ بها. زرعت بسطاء الجزيئات الأتية: حمض الأكخليك و الأكخلونيتخيل ، على السلولوز مستعملين عملية الجذر الملقن بشوارد السريك. الحوامل الليفية المستعملة هي: عجين السلولوز المعالج و السلولوز المحلي (لليفات القطن قصيرة) العوامل المؤثرة على عملية الزرع و هي: شكل الحوامل الليفية- درجة الحرارة، وجود و إضافة عامل التشبيك وصيغة بسطاء الجزيئات) قد درست كذلك. الزرع قد أكد عن طريق التحليل بالأشعة تحت الحمراء و ذلك بظهور أشرطة مميزة لبسطاء الجزيئات على العينات المزروعة و كذلك بواسطة المجهر الالكتروني بالمسح. درجة امتصاص السوائل و نسبة الزرع على السلولوز المغير كذلك تم تعيينهما. الحد الأعلى لمردود الزرع تم الحصول عليه عند درجة الحرارة 30 °م، و ذلك باستعمال تقنية التلقين بنترات أمونيوم سريك. كما تمت دراسة الإنتباج في الماء و المحلول الملحي (0,9 % لكلور الصوديوم). تحسينات واضحة على مستوى الامتصاص للليفات الوظيفية، إن تثبيت الملون الحيوي ذو دلالة جدية بالإيحاء لنا باستعماله في تصفية و محو الألوان من السوائل الصناعية.

كلمات المفتاح:
السلولوز – كوبوليمار المكثف - حمض الأكخليك - أكخلونيتخيل- الامتصاص- الإنتباج –الملون الحيوي.

SOMMAIRE

REMERCIEMENT

DEDICACES

RESUME

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : LES COMPOSES MACROMOLECULAIRES.

STRUCTURE ET APPLICATIONS

I.1. INTRODUCTION 4

I.2. TYPES DES POLYMERES 5

I. 2.1. Polymères naturels 5

I.2.2. Polymères synthétiques 6

I.2.3. Copolymères aléatoires (statistique) 7

I.2.4. Copolymères réguliers (alterné) 7

I.2.5. copolymères en bloc (séquencés) 7

I.2.6. Copolymères greffés 7

I.3. STRUCTURE DE LA CELLULOSE 9

I.3.1. Généralités 9

I.3.2. Structure de la fibre cellulosique.....	10
I.4. APPLICATIONS DES POLYMERES GREFFES	14
I.4.1. Technique de séparation par membrane.....	14
I.4.2. Séparation des systèmes aqueux.....	15
I.4.3.Séparation par les polymères modifiés (ions métalliques).....	16
I.4.4. Polymères conducteurs.....	16
I.4.5. En médecine	17

**CHAPITRE.II : ELABORATION DES POLYMERES GREFFES
ET TECHNIQUES DE GREFFAGE**

II. 1.METHODES DE PREPARATIONS DE COPOLYMERES GREFFES.....	18
LE BLENDING, LA RETICULATION ET LE GREFFAGE.	
II.1.1.Le blending.....	18
II.1.2. la réticulation.....	18
II.1.3. le greffage.....	18
II.2. TECHNIQUES DE GREFFAGE DE LA CELLULOSE	20
II.2.1.Activation des polymères sous rayonnement ou plasma.....	21
II.2.1.1. Action sur la cellulose	22
II.2.1.2. Formation de centres actifs sur la cellulose	23
II.2.2.Conduite des opérations de greffage sous rayonnement.....	23
II.2.2.1. Méthode par oxydation sous rayonnement	24
II.2.2.2. Méthode de greffage par une préirradiation.....	24

II.2.2.3.Méthode de greffage simultané ou mutuelle	25
II.2.3.Activation des polymères par voie chimique.....	26
II.2.3.1.Processus radicalaires	26
-Réaction de transfert.....	26
-Formation de radicaux par les systèmes redox	26
a/- Les persulfates	26
b/- Eau Oxygénée.....	27
c/- les ions cériques	28
- Mécanisme d’amorçage par les ions cériques	29
II.2.3.2. Formation d’espèces génératrices de radicaux	33
Ozonisation	33
Les sels de diazonium.....	33
Xanthation de la cellulose	34
II.2.3.3. Méthodes ioniques	35
II.2.4.Greffage photochimique par ultra violet	36
Conclusion.....	37

CHAPITRE III: PARTIE EXPERIMENTALE

III.1. INTRODUCTION	38
III.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE	38
III.2.1. Caractéristiques des matières.....	38
III.2.2. Procédure de greffage par copolymérisation	39

III.2.2.a. Greffage de l'acrylonitrile	40
III.2.2.b. Greffage de l'acide acrylique	40
III.2.3. Détermination du taux de greffage.....	41
III.2.4. Mécanisme du greffage.....	42
III.2.5. Influence de la réticulation par l'EDMA sur le greffage	43
III.3. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS GREFFES	44
III.3.1. Analyse par spectroscopie FTIR	44
III.3.2. Analyse de la morphologie par microscopie électronique	46
III.3.3. Etude du gonflement des polymères greffés	50
III.3.4. Hydrolyse des échantillons greffés	51
III.3.5. Mesure du gonflement.....	51
III.3.6. Cinétique d'adsorption d'un colorant réactif sur la cellulose greffée	56

CHAPITRE IV : CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE	60
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	62

LISTE DES FIGURES :

CHAPITRE I : LES COMPOSES MACROMOLECULAIRES. STRUCTURE ET APPLICATIONS

Figure I.1 : Représentation de la chaîne de cellulose.

Figure I.2 : La composition du polymère de cellulose (cellobiose).

Figure I.3 : Liaisons hydrogène inter et intramoléculaire au sein de la fibre de cellulose.

Figure I.4 : Morphologie des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

Figure I.5 : Représentation des chaînes de la cellulose I.

Figure I.6: Représentation des chaînes de la cellulose II.

CHAPITRE.II : ELABORATION DES POLYMERES GREFFES ET TECHNIQUES DE GREFFAGE

Figure II.1 : Préparation de polymères industriels par modification chimique de la cellulose.

CHAPITRE III: PARTIE EXPERIMENTALE.

FigureIII.1: Influence de l'EDMA sur le taux de greffage

FigureIII.2: Spectre FTIR de la cellulose écrue

FigureIII.3: Spectre FTIR de la cellulose- co- acide acrylique

FigureIII.4: Spectre FTIR de la cellulose – co- acrylonitrile

FigureIII.5:Spectre de la cellulose – co- acrylique réticulée par 5% de l'EDMA

FigureIII.6: Micrographie des fibres de cellulose écrues

FigureIII.7: Micrographie des fibres de cellulose greffées

FigureIII.8: Micrographie des fibres de coton écrues

FigureIII.9: Micrographie des fibres de coton greffées

FigureIII.10: Micrographie des fibres de cellulose greffées, avant extraction

FigureIII.11: Micrographie des fibres de cellulose greffées, après extraction

FigureIII.12: Courbes de gonflement de la cellulose dans l'eau

FigureIII.13: Courbes de gonflement de la cellulose dans NaCl à 0,9%

FigureIII.14 : Courbes de gonflement du coton dans l'eau

FigureIII.15 : Courbes de gonflement du coton dans NaCl à 0,9%

FigureIII.16 : Influence du taux de greffage du PAA sur le gonflement du PAA sur le gonflement de la cellulose dans l'eau.

FigureIII.17 : Influence du taux de réticulation de l'EDMA sur le gonflement de la cellulose dans l'eau

FigureIII.18 : Courbe cinétiques d'adsorption du colorant réactif sur les fibres de cellulose

FigureIII.19 : Courbe cinétiques d'adsorption du colorant réactif sur les fibres fibres de coton

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Taux de greffage des monomères sur la cellulose et le coton

Tableau III.2 : Capacité de monocouche (q_e max.) pour l'adsorption des colorants par la cellulose.

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Le pouvoir absorbant des matériaux a toujours compté parmi les caractéristiques importantes des matières premières. Pour les polymères fibreux, ce taux atteint à peine 20% en milieu normalisé. Les nouvelles opportunités des polymères naturels ont bénéficié de l'apport de matériaux originaux désignés sous le terme générique de biopolymères.

Les biopolymères conventionnels sont des matériaux émergents qui présentent des propriétés particulières et encore inexplorées, ils offrent des possibilités intéressantes pour l'utilisation dans de nouvelles applications biomédicales. Ces matériaux se présentent sous la forme de réseaux polymères réticulés et possèdent la capacité d'absorber et de retenir une quantité substantielle de liquide. Cependant, leur inconvénient majeur est la faiblesse de leurs caractéristiques mécaniques à l'état gonflé. Contrairement aux biopolymères conventionnels, les polymères fibreux sont des matériaux qui présentent un très bon comportement mécanique en raison d'un degré d'orientation assez élevé 70%.

Parmi les fibres naturelles, les fibres de cellulose sont les plus abondantes dans la nature, elles sont constituées de plusieurs couches ou parois cellulaires, et les zones amorphes et cristallines coexistent dans chaque couche. La cellulose est une matière très réactive chimiquement, disponible et facile à mettre en œuvre. Elle est utilisée de préférence comme matériau absorbant dans les applications biomédicales et hygiéniques.

En atmosphère normalisée, la cellulose sous différentes formes physiques peut absorber jusqu'à 10% d'humidité. En milieu liquide, elle possède, grâce à sa forte capillarité un grand pouvoir absorbant. Cependant, si la cellulose possède une grande affinité pour l'eau (hydrophile), elle retient peu de liquide dans son réseau interne.

Le rôle du système capillaire des produits cellulosiques dans l'absorption des liquides est bien connu. Ce système capillaire peut être modifié par différentes voies :

- action sur le module de la fibre en vue d'augmenter le diamètre effectif des pores
- action de microfibrillation de la fibre pour augmenter la surface totale des pores piégeant l'eau
- action de pontage pour empêcher l'effondrement des pores
- action de greffage de polymères pour réaliser un gonflement bloquant l'eau.

Plusieurs voies de modification chimique de la cellulose ont été explorées en vue d'obtenir des fibres avec de forts taux d'absorption. Les fibres cellulosiques ont été modifiées selon trois méthodes de base : le pontage, la substitution et le greffage, ainsi que la combinaison de plusieurs méthodes.

Pour comprendre le concept de greffage, il faut savoir que tous les supports fibreux peuvent être activés, et modifiés de façon imperceptible, pour acquérir des propriétés qui ne se révèlent qu'à l'usage. Dans le schéma général, les propriétés acquises vont être apportées par la nature chimique des monomères utilisés, leur intensité sera définie, en première approximation, par le taux de greffage.

Des sites activés sont créés sur la matière polymérique par coupure de liaisons covalentes, cette technique permet d'obtenir des propriétés "sur mesure", à partir de matériaux existants.

L'objectif du présent travail est de montrer l'importance croissante de la modification chimique, par greffage, de supports cellulosiques afin d'obtenir un matériau avec une absorption et une rétention améliorées.

Nous avons ainsi synthétisé un polymère absorbant par greffage et copolymérisation de monomères acryliques (acrylonitrile et acide acrylique) sur des supports cellulosiques de pâte Kraft (cellulose traitée) et de fibres courtes de coton (cellulose native). Dans le mécanisme de la réaction, nous avons employé un processus radicalaire initié par les ions cériques avec le nitrate d'ammonium cérique. Sur certains échantillons nous avons effectué une réticulation après greffage pour élargir le réseau des chaînes greffées.

Les échantillons modifiés ont été par la suite caractérisés en analyse spectroscopique FTIR et en microscopie électronique MEB. Le comportement des différentes celluloses en absorption des liquides a été étudié, nous avons ainsi suivi la cinétique de gonflement dans l'eau et dans la solution saline puis l'adsorption d'un colorant réactif par ces échantillons, comme application environnementale dans la décoloration des effluents industriels.

Ce mémoire est architecturé autour de trois chapitres principaux :

- le premier est consacré à la description des composés macromoléculaires et de leurs applications, puis en particulier une représentation détaillée de la structure de la cellulose.

- le second chapitre décrit les techniques d'élaboration des composés macromoléculaires, puis les mécanismes de la modification de la cellulose par voie chimique et par irradiation.
- dans la troisième et dernière partie nous décrivons la procédure expérimentale d'activation de la cellulose, de greffage par copolymérisation sous atmosphère inerte des monomères choisis et les différentes méthodes de caractérisation des échantillons modifiés. Le comportement de ces échantillons a été étudié en cinétique de gonflement dans l'eau déionisée et dans la solution saline, la capacité d'adsorption d'un colorant réactif par les fibres a été précisée. Les expérimentations ont été réalisées en trois essais sur différents échantillons fibreux de cellulose native (coton) et de cellulose traitée (pâte fluff),

Chapitre I

CHAPITRE I : LES COMPOSES MACROMOLECULAIRES. STRUCTURE ET APPLICATIONS

I.1. INTRODUCTION :

La science des polymères permet de comprendre et d'assimiler la structure et les propriétés des matériaux macromoléculaires. Elle définit leur comportement pendant l'usage. Un polymère représente un ensemble de macromolécules constituées par la répétition d'unités moléculaires de base appelées monomères. La structure définit l'architecture chimique et l'arrangement moléculaire dans le polymère, elle est liée à ses propriétés. Celles-ci expriment un ensemble de caractéristiques qui dépendent de la nature du polymère et établissent son comportement.

Il est bien connu que le développement et l'utilisation des matériaux polymères ont affecté beaucoup de facettes de notre mode de vie. Les cinquante dernières années ont vu le développement de la science des polymères de ses balbutiements jusqu'à une science plus mûre. Cependant, pendant que le domaine est mûri, de nouveaux développements plus excitants ont conduit à l'utilisation des matériaux polymères dans les applications où ils n'avaient pas été précédemment considérés, et la croissance des polymères n'a pas freiné mais a amélioré le rendement de nouveaux domaines d'application, dont beaucoup sont devenues leurs propres sous disciplines.

Pratiquement chaque secteur qui a employé les matériaux traditionnels, tels que le bois, l'aluminium, l'acier, le verre, la brique, la pierre, le béton, et les fibres naturelles, a étudié la substitution ou l'addition des polymères synthétiques ou a modifié les polymères naturels dans le but d'obtenir un faible coût de production, une plus forte résistance aux contraintes et à l'usure, un confort amélioré, avec un poids plus léger, en plus de nombreuses autres propriétés physiques, mécaniques, chimiques, et biologiques. Des polymères sont maintenant employés dans les secteurs où leur utilisation n'avait pas été considérée parce que la science et la technologie n'avaient pas été encore développées pour démontrer leur efficacité.

Cependant, dans la dernière décennie il y a eu une formidable croissance de la synthèse, des propriétés, et des applications des polymères du point de vue des matériaux.

De tels systèmes englobent la synthèse de nouveaux matériaux polymères, le développement des catalyseurs modernes pour préparer de nouveaux polymères, modifier ceux qui existent déjà, ou bien modifier des matériaux existants par des processus chimiques ou physiques.

Tous les secteurs suivants ont tiré bénéfice des principales avancées dans le domaine des polymères : matériaux composites, fibres, enduits, plastiques, mastics, membranes, matières biologiques, biopolymères, élastomères, mélanges, résines, matériaux biodégradables, matériaux recyclables, céramique, cosmétiques, matériaux électroconducteurs, matériaux électro-optiques, agents compatibilisants, matériaux modifiés en surface, floculants, encres d'imprimerie, additifs, matériaux barrière, matériaux à hautes températures, matériaux à haute résistance, matériaux à haut module, matériaux intelligents, produits naturels modifiés, cristaux liquides, matériaux hydrophobes, matériaux hydrophiles, matériaux amphiphiles, matériaux inorganiques, matériaux organométalliques, tensioactifs, matériaux thermosensibles, films ultraminces et matériaux superabsorbent.

I.2. TYPES DES POLYMERES :

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères; lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère.

Suivant leur nature ou origine, les matériaux polymères se divisent en deux grandes catégories: les polymères naturels et les polymères synthétiques.

I.2.1. Polymères naturels:

Ils se trouvent dans la nature sous forme de fibres courtes ou de fins filaments. Suivant leur nature, on distingue plusieurs classes:

- **matières végétales:** les poils séminaux qui sont extraits de graines d'arbustes (coton, kapok) ; les fibres libériennes extraites des tiges de certaines plantes (lin, jute, chanvre) ; les fibres dures, proviennent des feuilles ou de l'enveloppe de certains fruits (sisal, alfa, fibre de coco).

- **matières protéiques:** on en distingue deux types: les poils d'animaux obtenus de la toison de certains mammifères (laine, cachemire, mohair, alpaga, poil de chameau) ou rongeurs (lapin angora) et les sécrétions de certains vers ou araignées (longs filaments de soie ou de tussah).
- **matières minérales:** dans cette catégorie on distingue une seule espèce de fibre: l'amiante. Souvent appelée asbeste, elle est extraite d'une roche filamenteuse et se compose d'un mélange de silicate de calcium, de magnésium et d'oxyde de fer. Grâce à son inertie chimique et sa résistance au feu, elle a trouvé des applications dans le domaine du bâtiment. Cancérogène, son utilisation est strictement réglementée de nos jours: elle peut se décomposer facilement en fibrilles microscopiques qui peuvent être absorbées par respiration.

I.2.2. Polymères synthétiques:

A leur tour ils se divisent en matières artificielles et en matières synthétiques.

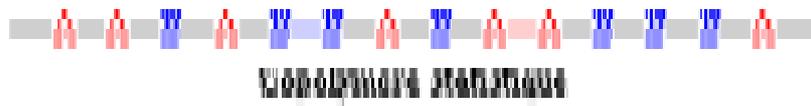
- **matières artificielles :** fabriquées à partir de produits existant dans la nature. Les polymères sont déjà formés, mais pour les transformer des modifications chimiques passagères sont nécessaires, on distingue: les celluloses régénérées (viscose, fibres polynosiques) ; les celluloses transformées (acétate de cellulose, nitrocellulose) ; les matières non cellulosiques (latex, alginate) ; les matières artificielles minérales (fibres de verre).
- **matières synthétiques:** elles sont fabriquées totalement par voie chimique à partir de dérivés du pétrole. Des réactions chimiques successives permettent de passer du monomère au polymère, on distingue plusieurs familles de ces polymères: les polyamides formés de chaînes polypeptidiques, les polyesters obtenus par polycondensation d'un diacide et d'une dialcool, les acryliques obtenus par copolymérisation de l'acrylonitrile avec des dérivés vinyliques, les chlorofibres, les polyoléfines obtenues après rupture des double liaisons de certaines oléfines, polymères à hautes performances à base de substances inorganiques (fibres de carbone, de céramique ou de bore).

Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type de monomère dont le motif se répète dans la molécule. Si un polymère se compose de deux ou plusieurs monomères différents, alors le polymère résultant s'appelle copolymère.

Le copolymère également est classifié en quatre types selon la disposition des monomères dans la chaîne du copolymère.

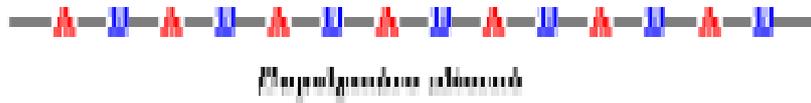
I.2.3. Copolymères aléatoires (statistique) :

Ici il n'y a aucun ordre défini de monomères. La distribution du monomère est plutôt aléatoire. Si A et B constituent les monomères alors le copolymère aléatoire est représenté comme suit :



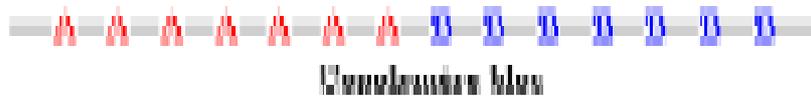
I.2.4. Copolymères réguliers (alterné) :

De telles molécules sont caractérisées par un certain ordre régulier des monomères dans la chaîne du copolymère.



I.2.5. Copolymères en bloc (séquencés) :

De tels copolymères sont caractérisés par un arrangement où un monomère en bloc est linéairement relié à d'autres blocs, ils sont appelés aussi copolymères séquencés.

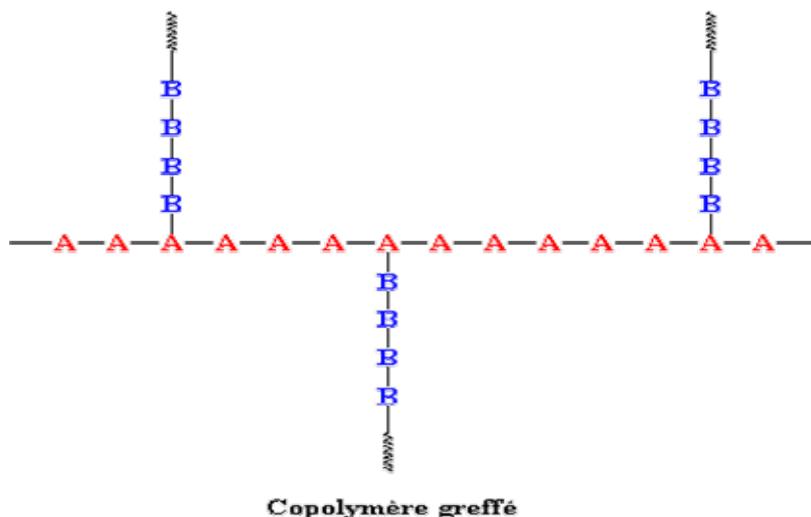


I.2.6. Copolymères greffés:

Les copolymères greffés sont également préparés en liant deux polymères différents mais à la différence des copolymères en blocs, l'ordre structural est tel qu'un type de polymère est lié à l'autre par une structure embranchée. D'après Stannett, un copolymère greffé se compose d'une chaîne polymère avec les chaînes latérales liées par covalence à la chaîne principale [1].

Ils sont généralement plus faciles à préparer que les copolymères séquencés. Pour les obtenir, on crée des centres actifs sur les chaînes du polymère A et on met celui-ci en présence du monomère B qui se fixe sur les centres actifs.

La liaison et les polymères de chaîne latérale peuvent être des homopolymères ou des copolymères. Les copolymères greffés possèdent une structure du type:



Divers monomères appropriés peuvent être greffés sur la chaîne du polymère, par exemple la cellulose semble très intéressante et prometteuse pour le greffage, c'est une matière organique végétale la plus abondante dans la nature.

Les polymères synthétiques greffés sont des matériaux émergents qui présentent des propriétés particulières et encore inexplorées, ils offrent des possibilités intéressantes pour l'utilisation dans de nouvelles applications. Ces matériaux se présentent sous la forme de réseaux polymères réticulés et possèdent la capacité d'absorber et de retenir une quantité substantielle de liquide.

Les performances et la capacité de ces systèmes d'absorber un liquide sont directement liées à leur structure mésoporeuse et à leur surface spécifique élevée. Ces propriétés sont habituellement très appropriées pour les applications biomédicales. Cependant, l'inconvénient majeur de ces polymères est la faiblesse de leurs caractéristiques mécaniques à l'état gonflé. Contrairement à ces polymères poreux, les systèmes fibreux sont des matériaux qui présentent un très bon comportement mécanique en raison d'un degré d'orientation assez élevé.

En raison de l'augmentation récente des prix des produits pétroliers, les matières premières cellulosiques ont gagné une importance spéciale puisqu'elles sont bon marché et très disponibles. La modification des propriétés de la cellulose est un critère important pour les différentes applications dans l'industrie, ceci peut être réalisé parce que le greffage est en fait devenu de nos jours une méthode populaire pour modifier les propriétés de divers composés à poids moléculaire élevé.

Cependant, bien qu'assez connue, la modification macromoléculaire de la cellulose de coton est d'origine seulement récente. Une revue assez complète sur le greffage à la surface de la cellulose est donnée par Krassig et Stannett dont la monographie est apparue en 1965 [2].

I.3. STRUCTURE DE LA CELLULOSE :

La cellulose est la matière première la plus abondante dans la nature, elle présente un caractère renouvelable et biodégradable. L'élément unitaire de la cellulose, appelé fibre, se présente sous une forme cylindrique allongée, plus ou moins régulière et caractérisée par un rapport longueur sur diamètre élevé. L'aspect extérieur de ces matériaux montre une structure fibreuse. Celle-ci peut être lamellaire, l'aspect intérieur des fibres montre une structure poreuse qui permet d'améliorer leur pouvoir absorbant et détermine les phénomènes d'adsorption des vapeurs ou de transport des liquides dans ces matières.

Plusieurs voies de modification de la cellulose ont été explorées en vue d'obtenir des fibres avec de forts taux d'absorption. Selon la structure chimique du monomère greffé sur la cellulose, celle-ci acquiert de nouvelles propriétés, comme une élasticité améliorée, la possibilité d'échange ionique et thermique, ces copolymères ont trouvé des applications et des demandes qui seront décrites dans cette partie de notre mémoire, en effet il est nécessaire de d'écrire cette matière naturelle avant d'effectuer le greffage.

I.3.1. Généralités :

La cellulose est le constituant qui assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux [3]. Elle se situe dans la membrane cytoplasmique des cellules et est la substance organique la plus abondante dans la nature. En effet, on estime qu'un arbre produit environ 10 grammes de cellulose par jour.

A l'échelle mondiale la production est donc de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{10}$ tonnes par an. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement résolue.

La cellulose est un homopolysaccharide composé d'unités β -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison glucosidique β - (1- 4) (i.e. la substitution d'un groupe hydroxyle (radical OH monovalent) de l'hémiacétal d'un sucre avec un groupe hydroxyle d'un alcool d'un autre sucre [4]. Voir Figure.I.1

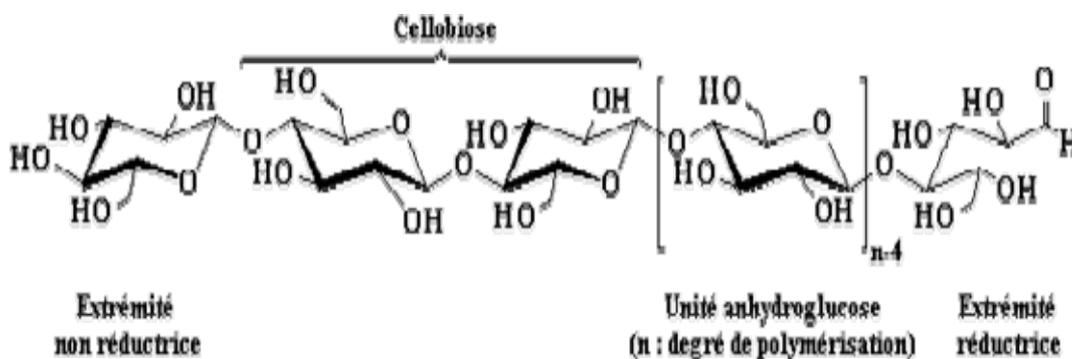


Figure I.1 : Représentation de la chaîne de cellulose.

La conformation des cycles est 4C_1 , ce qui signifie que les groupes $-CH_2OH$ et $-OH$ ainsi que la liaison glucosidique sont tous en position équatoriale par rapport au plan moyen du cycle. La molécule de cellulose est complètement linéaire (contrairement à l'amylose qui a une structure en double hélice) et forme des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire.

I.3.2. Structure de la fibre cellulosique :

La cellulose est le matériau le plus important de la paroi des cellules végétales, sa chimie et sa structure permettent d'expliquer ses propriétés. La molécule de cellulose est un polymère monotone uniquement constitué de cellobiose (= 2 glucoses liés en β 1-4) [5]. La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière formée de mailles de glucose (sucre monosaccharide, de formule $C_6 H_{12} O_6$). La composition générale du polymère (cellobiose)[6] est illustrée sur la Figure I.2

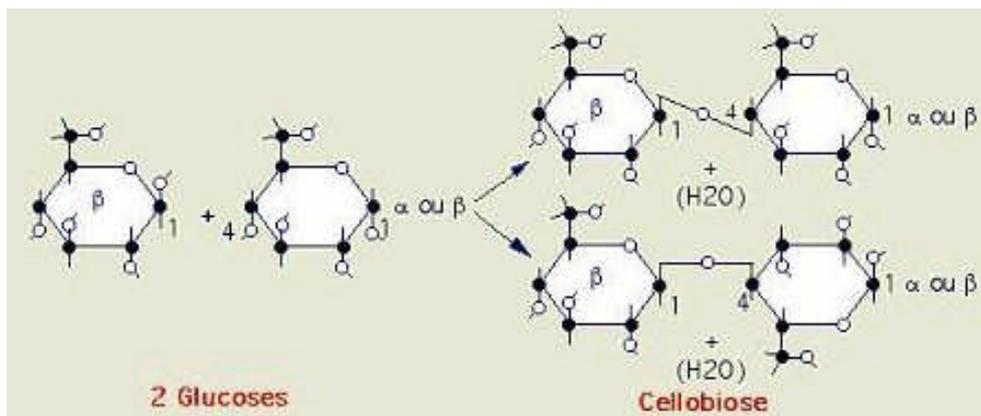


Figure .I.2 : La composition du polymère de cellulose (cellobiose).

C'est dans la structure macromoléculaire que réside l'origine des propriétés spécifiques des polymères fibreux. Au cours de l'étude de ces matériaux polymériques on utilise diverses méthodes d'investigation qui permettent de juger non seulement leurs propriétés, mais aussi les processus s'effectuant pendant la transformation et le vieillissement de ces matériaux. Cependant une seule méthode ne peut fournir une analyse complète de la structure ou du comportement des polymères fibreux, les méthodes utilisées se complètent les unes avec les autres.

Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Ce polymère est renouvelable et, de ce fait, présente un grand intérêt du point de vue industriel. L'analyse de la cellulose par chromatographie en phase gazeuse après hydrolyse et dérivation montre que celle-ci est constituée à plus de 95% de glucose, mais on ne peut pas exclure que certains sucres tels que le galactose ou le xylose soient incorporés en petites quantités dans le polymère.

La diffraction des rayons X par les monocristaux de la cellulose [7] a permis d'établir que deux motifs β -D- glucopyranosyles adjacents ne sont pas dans le même plan moyen. Ceci est dû aux liaisons hydrogène intermoléculaire entre l'oxygène hétérocyclique et l'hydrogène du groupement hydroxyle fixé sur le carbone 3'. Ainsi, la dimension de l'unité cellobiose est toujours de 10.3Å°. En raison du grand nombre de groupement hydroxyle ou oxhydryle sur la chaîne, il existe des multiples possibilités de liaisons hydrogènes intermoléculaires (Figure.I.3).

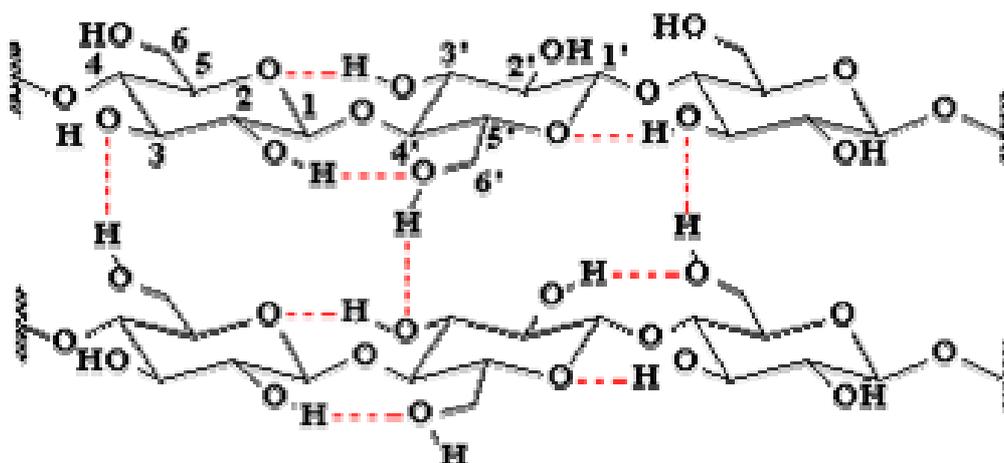


Figure .I.3 : Liaisons hydrogène inter et intramoléculaire au sein de la fibre de cellulose.

De plus, il existe d'autres liaisons hydrogènes mettant en jeu des molécules d'eau qui sont ainsi intimement liées à la cellulose. Toutes ces contraintes font de la cellulose une molécule fibrillaire et partiellement cristalline (Figure.I. 4).

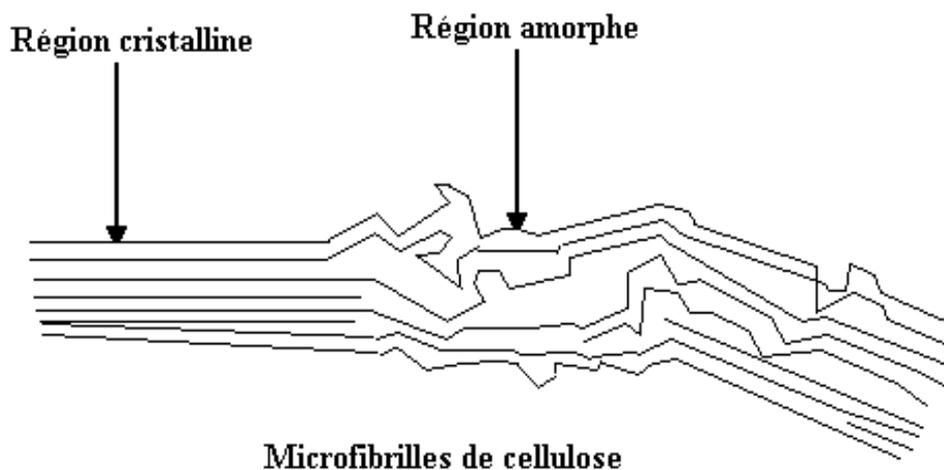


Figure. I. 4 : Morphologie des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

La cellulose existe dans plusieurs états polymorphiques. La détermination de ces états ont été faites à partir des caractéristiques de spectres de diffraction des rayons X. Les deux formes les plus importantes de la cellulose sont : la cellulose I et la cellulose II. Les différents états cristallins de la cellulose varient par les paramètres de la maille cristalline, l'arrangement des liaisons hydrogène intermoléculaire et la disposition parallèle ou antiparallèle des chaînes de cellulose :

- La cellulose I (ou cellulose native) correspond à la cellulose existant à l'état naturel qui est constituée de cristaux à chaînes parallèles (Figure.I.5).

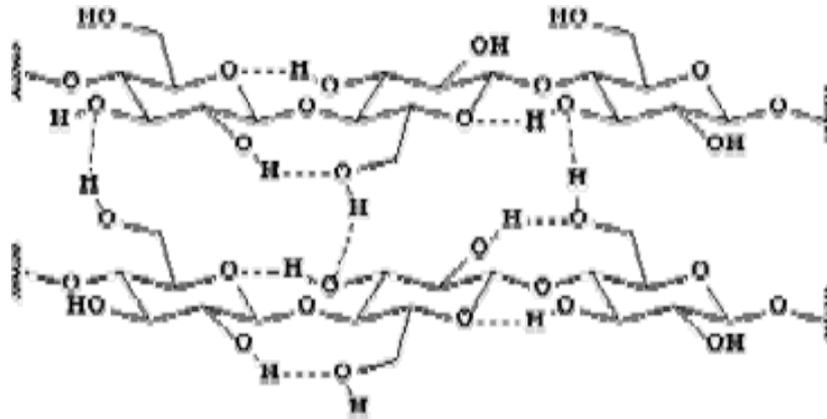


Figure.I.5 : Représentation des chaînes de la cellulose I.

- La cellulose II, qui est obtenue par mercerisage de la cellulose native (traitement à la soude à 0,5 M) n'a pas de structure clairement définie. Des travaux récents proposent une orientation parallèle des chaînes avec une modification des liaisons hydrogène (Figure.I.6). En effet, la cellulose II dérive de la cellulose I par un simple traitement basique durant lequel aucune réorientation moléculaire n'aurait lieu.

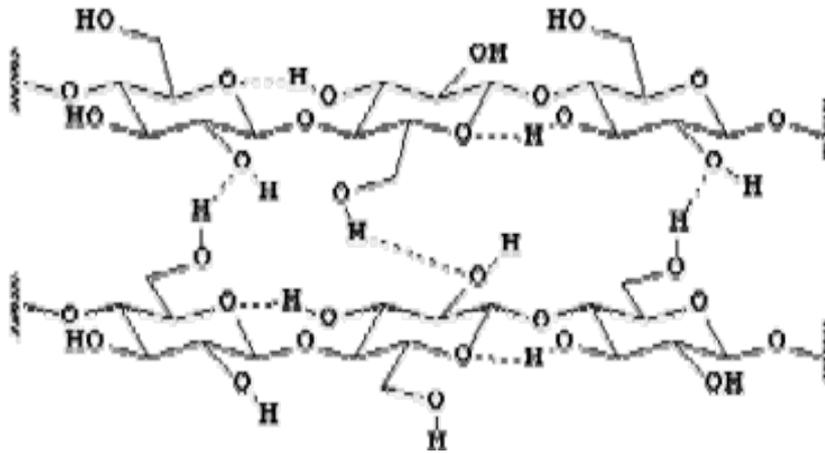


Figure.I. 6: Représentation des chaînes de la cellulose II

I.4. APPLICATIONS DES POLYMERES GREFFES :

La technique de greffage permet de modifier de façon efficace les polymères. Pour cela, elle connaît de nombreuses applications dans divers domaines (biologie, synthèse de membranes, chirurgie...). De nombreux travaux ont été consacrés à la synthèse des membranes, N. Ghanem et al. ont greffé l'acrylamide sur l'acétate de cellulose [8]. Il a été constaté une augmentation de la perméabilité à l'eau des membranes d'acétate de cellulose lors des processus de dessalement suivant la nature du monomère greffé (acide acrylique, acrylamide etc.). Le polymère greffé gagne des propriétés d'échanges d'ions faibles et forts, pour être appliqué dans des techniques séparatives diverses pour l'épuration, l'extraction, le traitement des effluents industriels, nucléaires, pharmaceutiques et alimentaires.

Les polymères modifiés peuvent être très utiles pendant leur conception en fonction des conditions pour des applications particulières. Il y a, en effet, beaucoup d'applications des polymères greffés dans les techniques de séparation, nous en discutons un certain nombre dans cette partie.

I.4.1. Technique de séparation par membrane:

Pour l'usage en technologie de séparation, une membrane peut être considérée comme une phase qui agit en tant que barrière pour empêcher le mouvement de masse en général, mais permet le passage restreint et/ou réglé d'une ou plusieurs espèces à travers : c'est-à-dire qu'elle contrôle le transfert sélectif des molécules ou des ions. Cette spécificité est presque toujours due à un certain genre d'hétérogénéité dans la membrane [9]. En général, les films homogènes ne sont pas appropriés en technique de séparation.

Le procédé de séparation par des membranes a été mis en marche après la découverte de l'osmose par Abbe Nolet en 1748, Fick a initialement développé la première membrane synthétique, faite apparemment de nitrocellulose en 1855. Dans l'année 1907, Bechhold a développé des méthodes pour contrôler la taille des pores des membranes en collodion, il est généralement crédité d'avoir présenté l'ultrafiltration de limite [10]. Les différentes techniques conventionnelles sont disponibles dans la science de séparation, mais la séparation par des membranes est avantageuse, et est souvent préférée grâce aux avantages comprenant le faible coût de la technique, les conservations d'énergie et aucune exigence pour un changement de phase ou d'état du solvant. Ainsi, la technique de séparation basée sur la membrane participe à la préservation de l'environnement, c'est une technique avec

une consommation d'énergie réduite, et par conséquent moins de pollution environnementale.

Il y a un certain nombre de techniques de séparations basées sur la membrane, variant dans les forces d'entraînements utilisées, y compris la concentration, la pression et le potentiel électrique. Par exemple, l'osmose et la dialyse, utiles dans la séparation des corps dissous impliquant de grandes molécules, sont conduites en concentration. La microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration, et l'osmose inverse sont des techniques conduites par la pression, à travers desquelles des corps dissous de différentes tailles peuvent être séparés. La pervaporation particulièrement appropriée à la séparation des mélanges azéotropiques est une technique réalisée par le vide, dans laquelle les petites molécules volatiles traversent la membrane. Ainsi, un corps dissous non-volatile peut être séparé du solvant volatil. L'électrodialyse est une technique de séparation conduite par potentiel électrique utile pour séparer les molécules ionisées.

Les substances polymériques représentent souvent le matériau du choix dans le développement des membranes avec les propriétés souhaitables de séparation, aussi bien que la stabilité chimique et environnementale. Malheureusement, bien que les membranes polymères montrent des capacités générales de séparation, elles peuvent ne pas posséder les capacités spécifiques de séparations requises ou ne pas avoir les propriétés mécaniques nécessaires. En conséquence, des efforts sérieux ont été consacrés pour le développement des membranes polymériques, et dans ce contexte, le greffage est une méthode appréciée pour modifier les membranes polymériques. C'est une méthode simple pour obtenir les membranes avec des propriétés spécifiques.

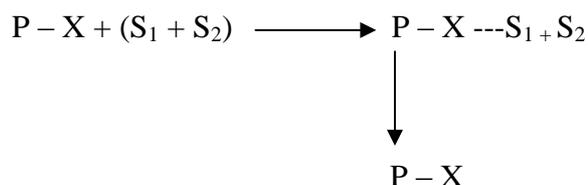
I.4.2. Séparation des systèmes aqueux :

La séparation des mélanges eau-éthanol aqueux est une application industrielle utile. On trouve un certain nombre de rapports sur la préparation des membranes appropriées à cette séparation par le greffage [11, 12]. Chowdhury et al. ont utilisé une membrane d'acétate de cellulose greffée par le polystyrène [13].

La capacité de séparation de la membrane augmente avec le taux de greffage jusqu'à un niveau optimum, l'efficacité de séparation diminue avec le taux de greffage à cause de la diminution de la solubilité préférentielle dans l'eau, tant que la formation de l'homopolymère styrène dans la membrane augmentait. Ihm et al. rapportent l'utilisation de membranes préparées par greffage du polystyrène sur un Polydifluorvinyldène poreux (PVDF) pour effectuer la séparation des mélanges éthanol - eau par pervaporation [14].

I.4.3. Séparation par les polymères modifiés (ions métalliques) :

Les polymères greffés peuvent être utilisés pour séparer une substance ou plus d'un mélange complexe sélectivement, par des liaisons ioniques ou par des forces électrostatiques, ainsi il est possible de faire la séparation par des liaisons chimiques covalentes entre le polymère et l'espèce à séparer. Après la séparation, l'espèce supportée sur le polymère peut être récupérée par une simple réaction, par exemple une variation du PH [15, 16].



Avec P : polymère non modifié

P-X : polymère modifié

$S_1 + S_2$: les substances à séparer.

Les substances les plus étudiées pour la séparation sont les métaux lourds, ceci est dû à leur toxicité élevée lorsqu'ils sont présents dans les effluents industriels [17].

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car ils ne sont pas dégradables, de plus ils s'enrichissent au cours des processus minéraux et biologiques puis finissent par s'accumuler dans la nature. Les métaux lourds peuvent également être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraînant alors des effets chroniques ou aigus.

L'adsorption sélective d'un ion métallique dépend de la différence de la constante de stabilité dans le complexe entre le polymère et le métal [18].

Comme nous le montre la structure du polymère dans la réaction précédente, celui-ci contient des groupements de coordination qui favorisent la séparation des ions métalliques, cette séparation dépend du nombre de coordination et de la géométrie des ions comme Cu^{2+} et Fe^{3+} [19].

I.4.4. Polymères conducteurs :

L'histoire des polymères conducteurs a commencé dans l'âge moderne à partir de la découverte accidentelle du polyacétylène par Shirakawa en 1970. Après Heegar, Mc

Diarmid et Shirakawa (1977) essayèrent d'expliquer les phénomènes de conductivité. Ils inventèrent le terme de métaux synthétiques (synthetic metal).

Ces matériaux, tout en étant organiques, ont la propriété particulière de posséder une conductivité électrique élevée, et peuvent exhiber une gamme de propriétés du "semi-conducteur" au "presque métallique". Dans la vaste gamme de polymères isolants, ils présentent une petite "île métallique". La longévité, le bas prix, la processabilité facile, la conductivité dans la gamme semi-conductrice et les propriétés protection contre la corrosion ont inspiré des idées pour les utiliser dans diverses applications.

Les polymères conducteurs ont gagné plus d'importance à nos jours en raison de leurs potentialités dans différents domaines, tels que les dispositifs optoélectroniques, les dispositifs photovoltaïques, les électrodes modifiées, etc. Ces matériaux polymériques peuvent être obtenus en diverses formes, telles que des poudres ou des couches minces.

Afin d'obtenir un matériau approprié aux applications dans diverses technologies, le polymère conducteur doit surmonter certaines limitations, telles que les propriétés mécaniques faibles et les problèmes dans la processabilité aussi bien que l'instabilité dans les conditions ambiantes appropriées. Le greffage fournit une technique potentielle pour surmonter ces limitations, avec deux objectifs : améliorer la processabilité des polymères conducteurs et obtenir les propriétés d'utilisation particulières requises pour une application visée.

I.4.5. En médecine :

Les polymères trouvent de nombreuses applications potentielles en médecine et en chirurgie [20]. Certains travaux signalent l'utilisation de polymères sous forme de biomatériaux en médecine pour l'implantation d'organes de réparation ainsi que dans la filtration du sang.

Chapitre II

CHAPITRE.II : ELABORATION DES POLYMERES GREFFES ET TECHNIQUES DE GREFFAGE

II. 1.METHODES DE PREPARATIONS DE COPOLYMERES GREFFES : LE BLENDING, LA RETICULATION ET LE GREFFAGE.

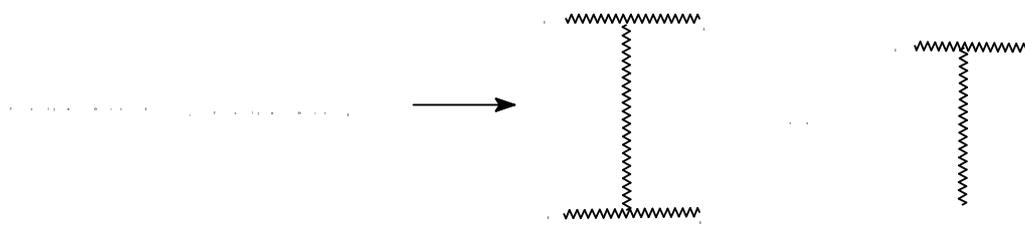
Une tendance dans la civilisation moderne est d'effectuer le remplacement progressif des matériaux naturels en utilisant les matériaux synthétiques ou les matériaux naturels modifiés, il est essentiel de modifier les propriétés des polymères selon les caractéristiques conçues et pensées pour différentes applications.

Il existe plusieurs moyens de modifier les propriétés des polymères, les plus utilisées sont le mélangeage (blending), le greffage et la réticulation [21].

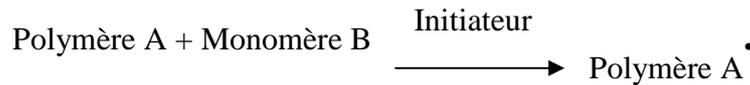
II.1.1.Le blending s'effectue en mélangeant physiquement deux ou plusieurs polymères miscibles ou immiscibles pour obtenir des propriétés requises pour le mélange.



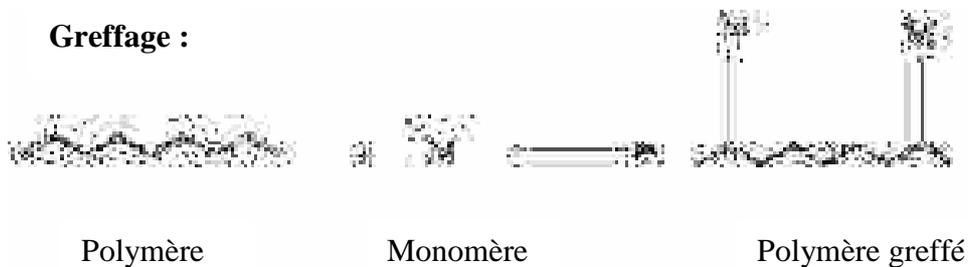
II.1.2. la réticulation des chaînes de deux types de polymères est réalisée par un agent de réticulation, la chaîne d'un polymère peut également réticuler les chaînes d'un autre polymère.



II.1.3. le greffage est une méthode où les monomères sont liés en covalence sur la chaîne du polymère.



où A^\bullet est le polymère qui contient un site actif.



Pour les trois méthodes, le troisième processus a attiré une large attention et l'initiation a été réalisée soit par une simple méthode chimique soit en utilisant les techniques d'irradiation convenable. A partir d'un polymère de départ on peut souvent préparer un nombre important de polymères dérivés. A l'instar des polymères organiques, plusieurs voies de modifications chimiques de la cellulose ont été explorées en vue d'obtenir des fibres avec des propriétés particulières.

Plusieurs réactions chimiques permettent de préparer, à partir de la cellulose, des produits ayant une grande importance industrielle. La Figure II.1 montre les transformations possibles de la cellulose et les produits que l'on peut obtenir. Ces types de réactions réalisées à l'échelle industrielle peuvent être résumées comme suit :

- (1) Nitrates de cellulose à partir d'un mélange sulfonitrique (a)
- (2) Acétates de cellulose par réaction de l'anhydride acétique (b)
- (3) Ethers de cellulose par réaction de chlorures ou sulfates d'alkyle (c)
- (4) Xanthates de cellulose : soude + sulfure de carbone (d)
- (5) Hydroxyéthylcelluloses : soude + oxyde d'éthylène (e)
- (6) Cyanoéthylcellulose : soude + acrylonitrile (f)
- (7) Carboxyméthylcellulose : soude + chloracétate de sodium (g).

Toutes ces celluloses transformées ont trouvé de larges applications industrielles, citons les industries d'emballages, du papier, des textiles ou de l'industrie alimentaire. Cependant, il faut signaler que ces celluloses transformées peuvent également subir un greffage ou un pontage pour les améliorer encore ou les fonctionnaliser.

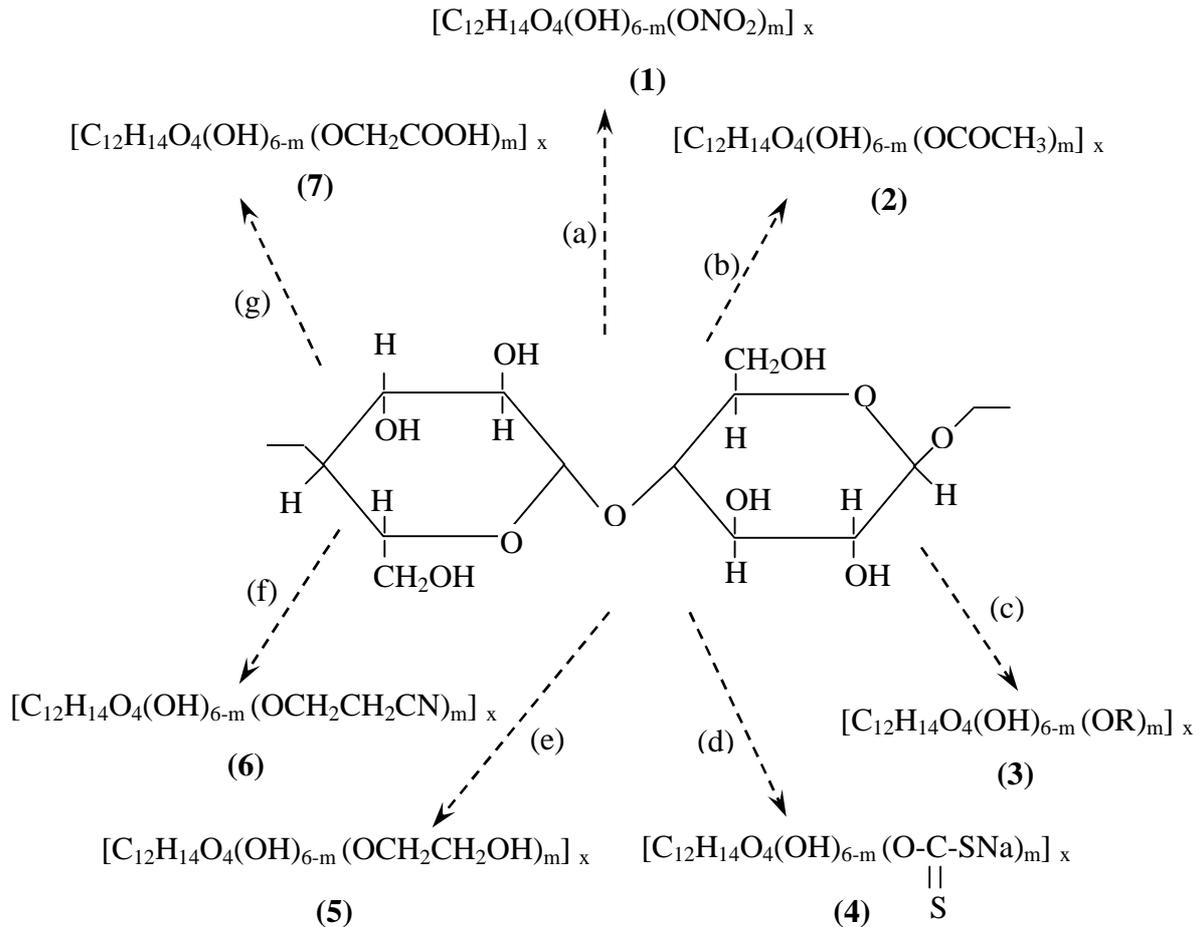


Figure II.1. Préparation de polymères industriels par modification chimique de la cellulose.

II.2. TECHNIQUES DE GREFFAGE DE LA CELLULOSE :

Les fibres cellulosiques ont été modifiées selon trois méthodes de base : le pontage, la substitution et le greffage, ainsi que la combinaison de plusieurs méthodes. Comme la plupart des polymères à longue chaîne, il est possible de fixer le long de la molécule cellulosique des chaînons de polymères synthétiques par greffage. Cette technique consiste à provoquer dans les hydroxyles ou les atomes du noyau glucosidique, la formation d'une chaîne polymère avec un chaînon latéral d'une certaine longueur qui peut être variable suivant les conditions de la réaction. Cette polymérisation est initiée par un centre actif qui peut être soit un ion (polymérisation ionique), soit par un radical libre (polymérisation radicalaire). Pour montrer la position concurrentielle de la cellulose en comparaison avec d'autres polymères naturels, plusieurs procédures spécifiques de greffage ont été

introduites [22-25]. Les copolymères de cellulose greffés ont été élaborés pour une large variété de propriétés de la cellulose dont : la résistance à la dégradation microbienne, l'abrasion, l'échange d'ion, la résistance aux acides, l'adsorption des colorants, la solidité au mouillé, l'adhésion, etc. [26-31].

Le greffage d'un monomère sur un polymère pour l'obtention de copolymère greffé peut avoir lieu par la création de centres actifs sur le polymère tronc, puis l'utilisation de ces sites en initiateurs de polymères [32].

La modification chimique du support par greffage comporte :

- Une activation du support qui se produit aussi bien par irradiation (α , β , γ , UV) que par amorçage chimique.
- La fixation du substrat et copolymérisation.

II.2.1.Activation des polymères sous rayonnement ou plasma :

L'utilisation de radiation à énergie élevée pour la préparation de copolymères greffés a été réalisée dans les années 1950, après cela les travaux dans ce domaine ont été investis en profondeur. L'irradiation des macromolécules organiques conduit à la formation de radical libre [33]. Puisque l'O₂ est un bon extracteur de radical libre, les peroxydes peuvent être formés dans le polymère quand l'irradiation est effectuée dans l'air. Si, cependant, le substrat du polymère est fortement cristallin, et en particulier si l'irradiation est réalisée à basse température et en absence totale de l'air, les radicaux libres peuvent être emprisonnés dans le système et peuvent rester actifs pendant un temps considérable [33,34]. Les radicaux libres, les peroxydes et les hydroperoxydes formés ou emprisonnés dans les substrats polymère après irradiation peuvent être utilisés commodément pour initier le greffage par copolymérisation.

Il faut d'abord distinguer les types de rayonnements suivant qu'ils sont constitués par des particules chargées (α , β), des rayons électromagnétiques (γ , X), des rayons UV ou du plasma. L'activation par les rayons UV fait appel à un additif photosensible, elle sera traitée en fin de chapitre.

- les particules chargées cèdent de l'énergie en raison du freinage par le champ électrique des atomes. Selon l'importance de l'énergie il y aura soit formation d'une paire d'ions, soit des molécules excitées.
- les zones d'action des rayonnements électromagnétiques sont différentes : en γ l'activation a lieu au cœur du matériau, alors qu'en β et surtout α l'action sera

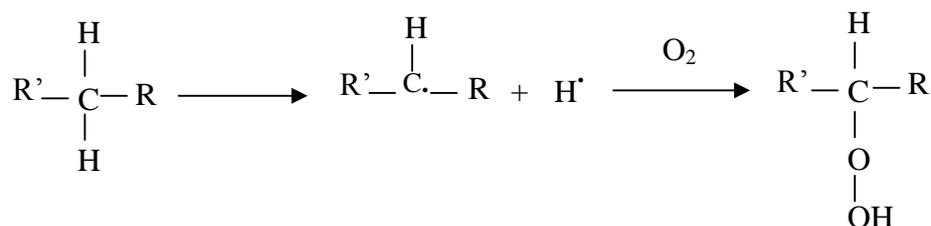
superficielle. On peut avoir, en général, deux types d'actions : un effet photoélectrique, un effet COMPTON qui est le résultat du choc élastique entre un photon et un électron auquel il cède une fraction de son énergie (effet des γ du Co^{60} sur les molécules organiques).

- dans le rayonnement ultraviolet, quand une macromolécule absorbe de la lumière, le résultat est la formation d'un état excité de la molécule. Une telle molécule riche en énergie peut dissocier en radicaux libres actifs ou dissiper son énergie par fluorescence ou phosphorescence.
- Les conditions de plasma atteintes par une lente décharge, offrent à peu près les mêmes possibilités proposées par des radiations ionisantes. Les électrons accélérés du plasma ont l'énergie suffisante pour induire la coupure des liaisons chimiques dans la structure polymérique pour former des radicaux macromoléculaires qui ensuite initient la copolymérisation par greffage des monomères vinyliques [13.14]. La caractéristique de ce processus est que l'effet de rayonnement est davantage limité à la surface que dans la masse en comparaison au rayonnement plus pénétrant d'énergie irradiante élevée. Par conséquent le processus de traitement de plasma serait idéal pour la modification de surface par greffage.

II.2.1.1. Action sur la cellulose :

Dans le cas de la cellulose le mécanisme d'action des rayonnements induit toujours une dégradation. Certains auteurs rapportent un mécanisme radiolytique impliquant la rupture des liaisons glucosidiques ainsi que la dégradation du cycle glucopyranique, une baisse des propriétés mécaniques est alors observée [35]. La dégradation est indépendante de l'intensité, mais fonction de la dose, en présence d'oxygène on assiste à une oxydation des fonctions alcool et des ponts glucosidiques (les termes ultimes de ces oxydations sont des acides carboxyliques).

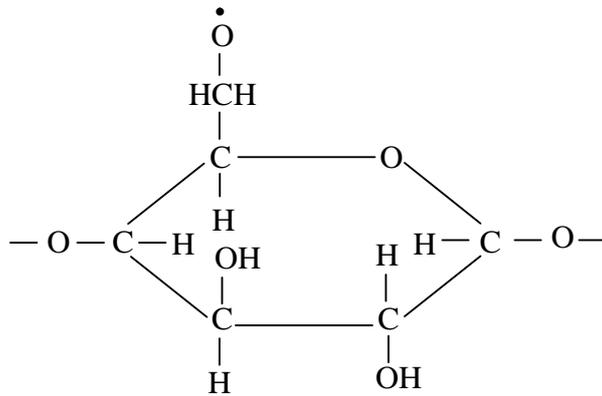
On obtient ainsi des hydroperoxydes suivant le mécanisme général suivant :



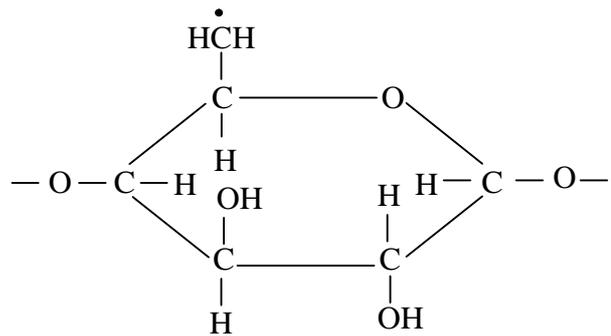
II.2.1.2. Formation de centres actifs sur la cellulose :

Les irradiations créent des radicaux libres ou des hydroperoxydes sur les macromolécules, de telles espèces peuvent évidemment intervenir comme centres amorceurs de polymérisations radicalaires.

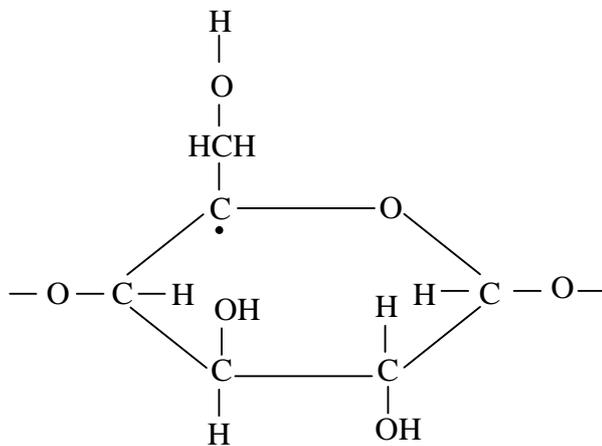
La formation du radical libre est plus probable sur le carbone 5, plus radiosensible et dont la stabilité serait accrue par l'effet délocalisant de l'oxygène du cycle glucopyranique auquel il est lié [32]. Les celluloses irradiées par les rayons γ font apparaître la présence de radicaux libres et on peut avoir les types de ruptures suivantes :



(1)



(2)



(3)

II.2.2. Conduite des opérations de greffage sous rayonnement :

Pour effectuer une réaction de greffage, il est nécessaire de pouvoir faire pénétrer le monomère dans le milieu, et d'une manière assez profonde si l'on souhaite un traitement homogène. La structure très resserrée de la cellulose ne rend pas facile une telle opération,

en particulier si l'on tient compte du fait que la cellulose est hydrophile tandis que la plupart des réactifs utilisés sont plutôt hydrophobes.

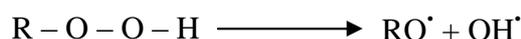
Une première méthode peut consister en un gonflement classique de la cellulose par des bases alcalines, une autre solution consiste à associer un agent gonflant au monomère (de préférence inerte vis-à-vis des radiations et des radicaux libres), dans cette voie l'eau représente la meilleure solution.

Pour la conduite du greffage on peut procéder à :

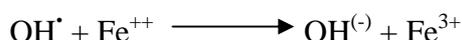
- une oxydation sous rayonnement de la cellulose pour former des hydroperoxydes.
- une pré irradiation en présence d'oxygène, ce qui fournit des macroradicaux piégés, qui sont capables d'amorcer ultérieurement une polymérisation ; cette méthode limite fortement le taux d'homopolymère.
- une irradiation simultanée qui consiste à irradier la cellulose en présence du monomère

II.2.2.1. Méthode par oxydation sous rayonnement :

Peu de travaux relatifs à cette méthode ont été publiés, le polymère tronc A est soumis à une énergie élevée de radiation en présence d'air ou d'oxygène. Le résultat est la formation d'hydroperoxydes ou diperoxydes dépendant de la nature du polymère et des conditions d'irradiations. Dans ce cas l'amorçage se fait par rupture de R – O – O – H :



Seul le radical RO[•] est efficace pour le greffage, on "désactive" le radical OH[•] par Fe⁺⁺ suivant la réaction :



La présence d'hydroperoxydes dans les échantillons irradiés est mise en évidence par titrage à l'aide du fer ferreux. Il semble qu'un groupe hydroperoxyde sur deux intervienne en centre amorceur.

II.2.2.2. Méthode de greffage par une préirradiation :

Dans cette méthode le polymère tronc est irradié en absence d'oxygène, le polymère irradié est ensuite traité avec le monomère à l'état liquide, en vapeur ou en solution dans un solvant convenable. L'irradiation du polymère de base fournit relativement des macro radicaux libres piégés, qui sont capable d'amorcer ultérieurement la polymérisation. Cette méthode limite fortement le taux d'homopolymère.



II.2.2.3.Méthode de greffage simultané ou mutuelle :

Dans cette méthode le polymère est soumis à une irradiation avec le monomère. En fonction de la densité des électrons les deux composants du mélange sont traités par γ -radiation et les sites radicaux libres seront produits sur le polymère et le monomère.

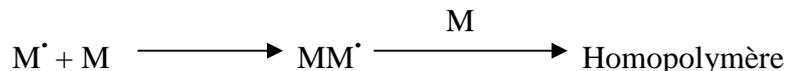


où A^\bullet est un macro radical ; R^\bullet un fragment radical comme H et M^\bullet un radical monomère.

Le radical R^\bullet peut réagir davantage avec A menant à un site de radicaux libres différents ou bien il peut réagir avec le monomère M pour donner un radical monomère. Si les radicaux du polymère A^\bullet réagissent avec le monomère, le procédé désiré est le greffage.



Malheureusement le procédé entre en compétition avec un autre procédé indésirable comme l'homopolymérisation.



Dans les procédés de greffage simultanés comprenant un système hétérogène, l'efficacité de greffage doit évidemment dépendre de la dose et de son taux [36]. Il s'est avéré que le taux de greffage augmente avec l'augmentation de la dose jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle ce taux se stabilise.

II.2.3.Activation des polymères par voie chimique:

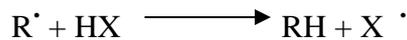
On peut distinguer deux catégories : les processus radicalaires et processus ioniques.

II.2.3.1.Processus radicalaires :

Dans les processus chimiques, les radicaux libres sont produits à partir des initiateurs et transférés au substrat pour réagir avec le monomère et former les copolymères greffés. En général, on peut considérer la génération des radicaux libres produits par transfert ou par action d'un système redox.

- Réaction de transfert :

L'amorçage se fait par des générateurs classiques de radicaux libres comme l'azobisisobutyronitrile (AIBN) concentré [37] ou le peroxyde de benzoyle concentré [38]. Cette méthode a été appliquée à la cellulose et à certains de ses dérivés [39, 40]. La cellulose, par les hydrogènes de ses fonctions alcool, peut donner lieu à des mécanismes de transfert.

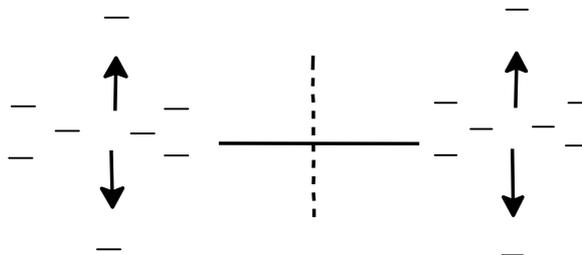


Le polymère tronc X pouvant alors intervenir comme centre amorceur.

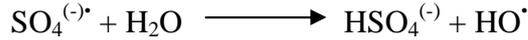
- Formation de radicaux par les systèmes redox :

Le principe de base réside dans l'interaction des hydroxydes de la cellulose avec les couples redox, on peut utiliser des réactifs peroxydés ou des ions oxydants.

a/- Les persulfates : Le greffage par les persulfates ($S_2O_8^{2-}$), dont la structure est la suivante, a donné lieu à de nombreuses études.



($S_2O_8^{2-}$) fournit des ions radicaux $SO_4^{(-)\bullet}$ qui peuvent réagir avec des hydroxydes, par exemple avec l'eau.



Marie et Bunel ont montré que la décomposition des persulfates est accélérée par les alcools [41], Kolthoff, Meehan et Carr montrent que la réaction ne se fait pas avec l'ion persulfate, mais avec le radical $\text{SO}_4^{(-)\cdot}$ [42].



L'importance du greffage vis-à-vis de la formation d'homopolymère est liée aux vitesses respectives des réactions concurrentes : $\text{Cell}\cdot$ / monomère et $\text{SO}_4^{(-)\cdot}$ / monomère.

D'autres auteurs diminuent la température et améliorent le rendement en produit greffé en associant des cations comme Fe^{3+} [43]. L'explication serait l'intervention de deux mécanismes d'oxydoréduction :

- les sels métalliques peuvent être réduits par la cellulose, la forme réduite du métal se trouve à proximité immédiate de la cellulose.

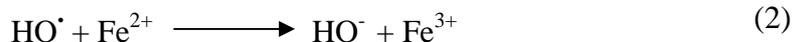


- le métal réduit provoque la formation de radicaux libres par oxydoréduction



La température de décomposition de l'initiateur diminue et comme les deux réactions se font au niveau de la cellulose, les possibilités d'interaction $\text{SO}_4^{(-)\cdot}$ / Cellulose sont augmentées, d'où l'amélioration du greffage.

b/- Eau Oxygénée : Une autre solution réside dans le couple Eau Oxygénée/ Fer ferreux.



En présence d'un large excès de fer ferreux le radical hydroxyle contenue à en déclanchant une réaction en chaîne [44]:



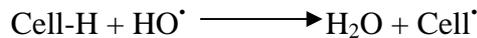
Baxendale montre que ce radical hydroxyle peut initier des polymérisations [45].

Kolthoff et Medalia [46] mettent en évidence une interaction du radical HO^\cdot avec l'éthanol.



En présence de monomère, les réactions (2) et (5) ne se produisent plus : tous les HO^\cdot réagissent avec le monomère.

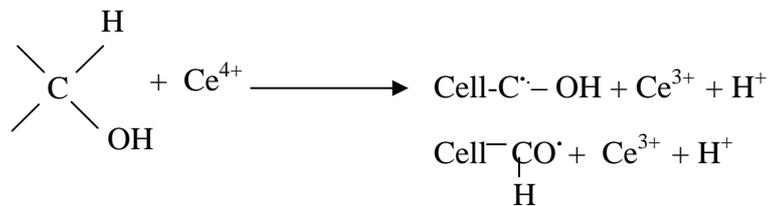
L'interaction entre HO^\cdot et l'éthanol peut également se produire avec HO^\cdot et la cellulose.



Pour qu'il y ait greffage, il faut que le radical ainsi formé soit capable de réagir avec le monomère, avec une vitesse suffisante.

c/- les ions cériques : un autre procédé ayant connu de nombreuses applications étendues dans le domaine cellulosique [47] est celui dit "aux ions cériques" de formule moléculaire brute nommé nitrate d'ammonium cérique $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$.

Le mécanisme proposé confirmé par Rogovine serait le suivant [48]:



Il semble que le greffage ne se produise que dans les zones très accessibles et que le domaine cristallin ne soit ni affecté, ni modifié. Cette méthode peut être utilisée en phase liquide ou en phase vapeur.

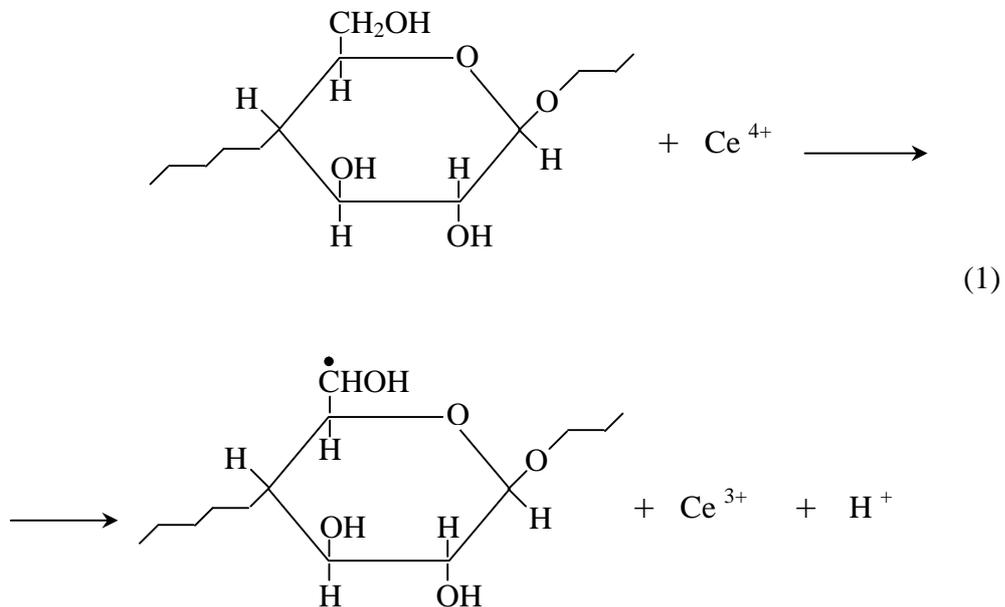
Le mécanisme d'amorçage du greffage de la cellulose par les ions cériques reste très discuté. On sait bien que dans le greffage par copolymérisation de monomères vinyliques sur la cellulose les sites radicalaires sont générés dans la chaîne cellulosique soit par rayonnement ou par de divers initiateurs chimiques.

Après avoir greffé divers monomères vinyliques (acrylamide, acrylonitrile, méthyle métacrylate) sur le poly(vinyle alcool) en employant l'initiateur Ce^{4+} , Mino et Kaizerman ont greffé divers monomères de vinyle sur la cellulose par oxydation directe avec cet initiateur. Parmi les divers types d'initiateurs (persulfate, $KMNO_4$, ions Ferreux, H_2O_2 ,...), les ions Ce^{4+} ont acquis une grande importance en raison de leur efficacité élevée.

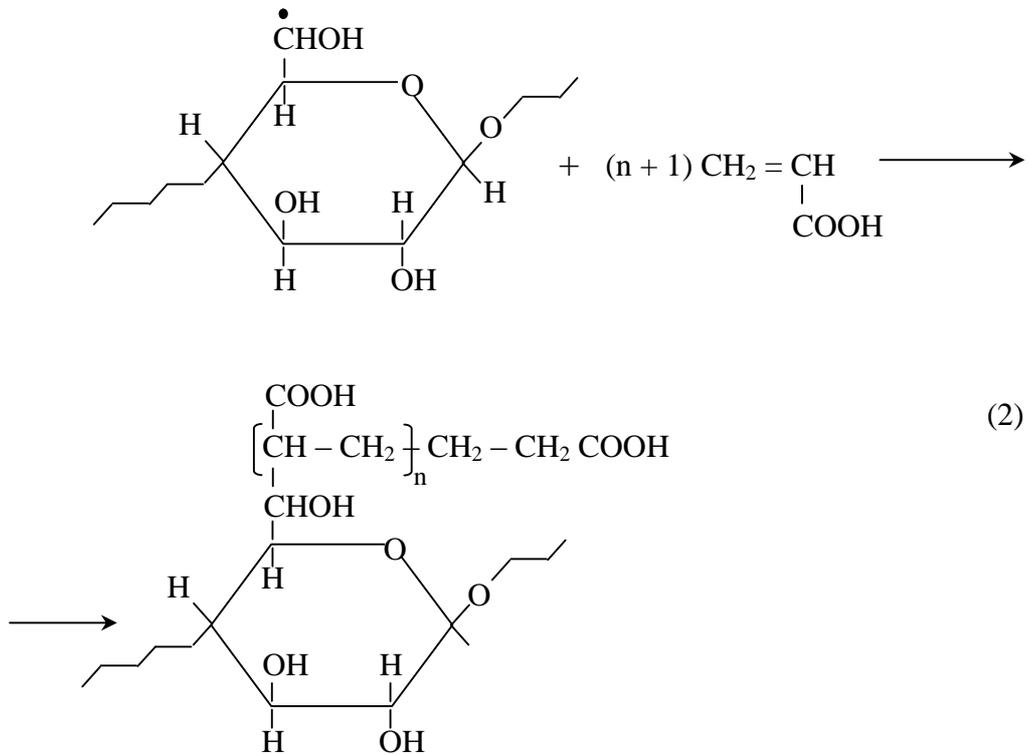
Dans le greffage des monomères de vinyle sur la cellulose par l'initiateur Ce^{4+} le mécanisme de la réaction d'initiation est extrêmement compliqué, un complexe entre la cellulose et les ions Ce^{4+} se forme, puis il est suivi par l'oxydation de la cellulose.

Mécanisme d'amorçage par les ions cériques :

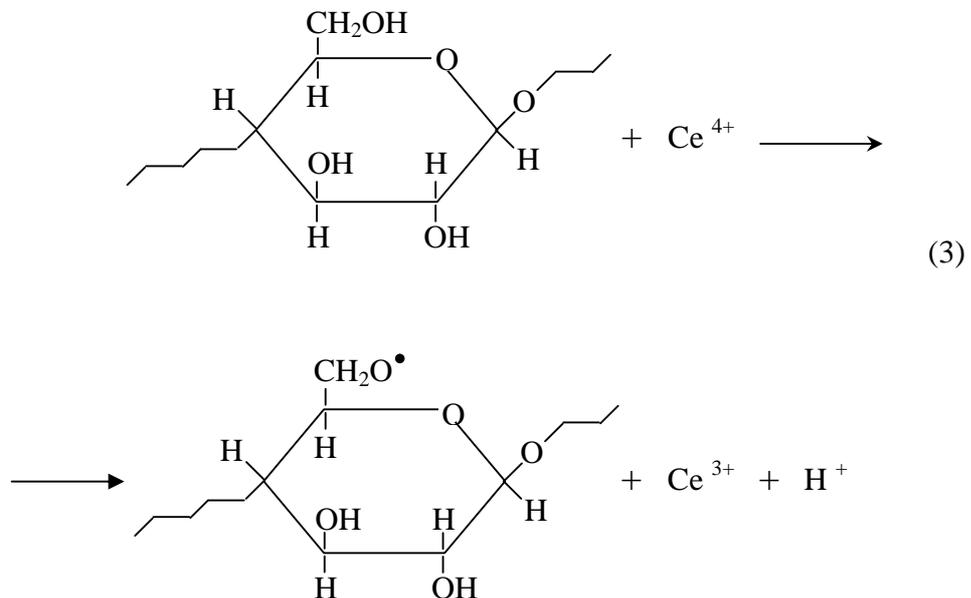
Quand les sels cériques, tel que le nitrate d'ammonium cérique $[Ce(NH_4)_2(NO_3)_6]$, sont employés comme initiateur dans le greffage par copolymérisation sur la cellulose, il est proposé que le complexe ion cérique-cellulose est initialement formé en raison d'un transfert d'un électron. Ensuite l'ion cérique est réduit en ion céreux, et le radical libre est créé sur la chaîne de la cellulose comme il est montré dans l'équation (1) [48] :



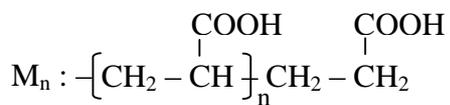
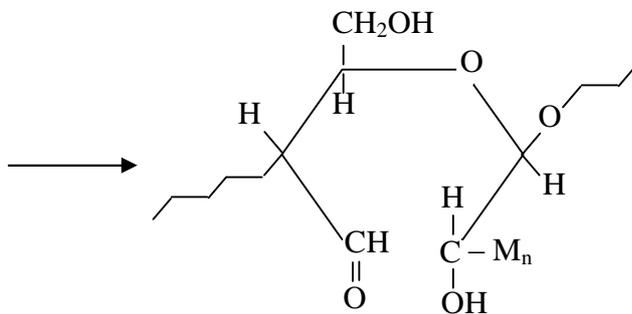
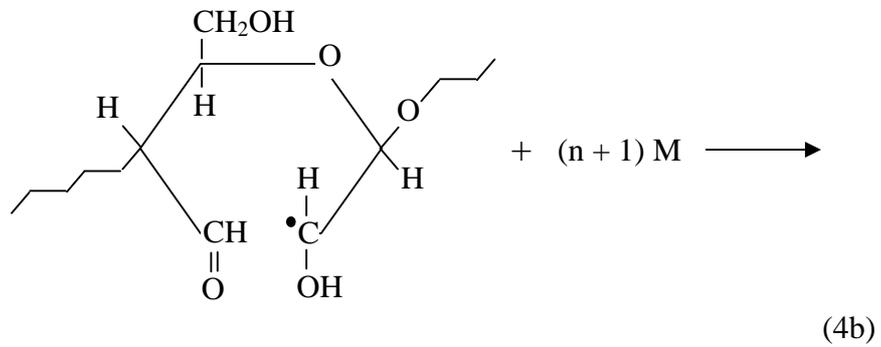
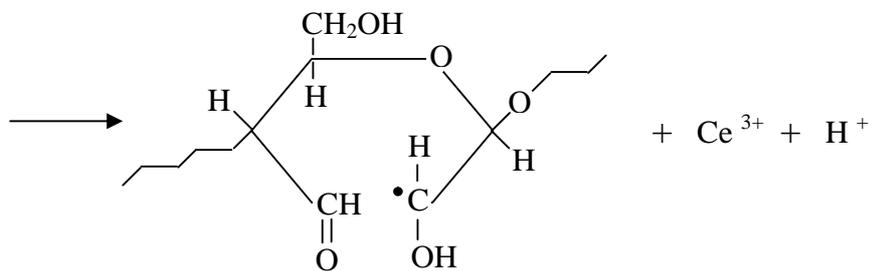
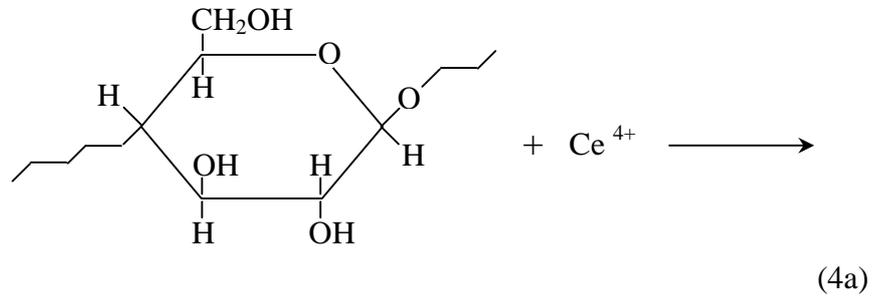
Le site radicalaire sur la cellulose ensuite initie le greffage par copolymérisation d'un monomère polaire de vinyle, qui est présent dans le mélange de la réaction.



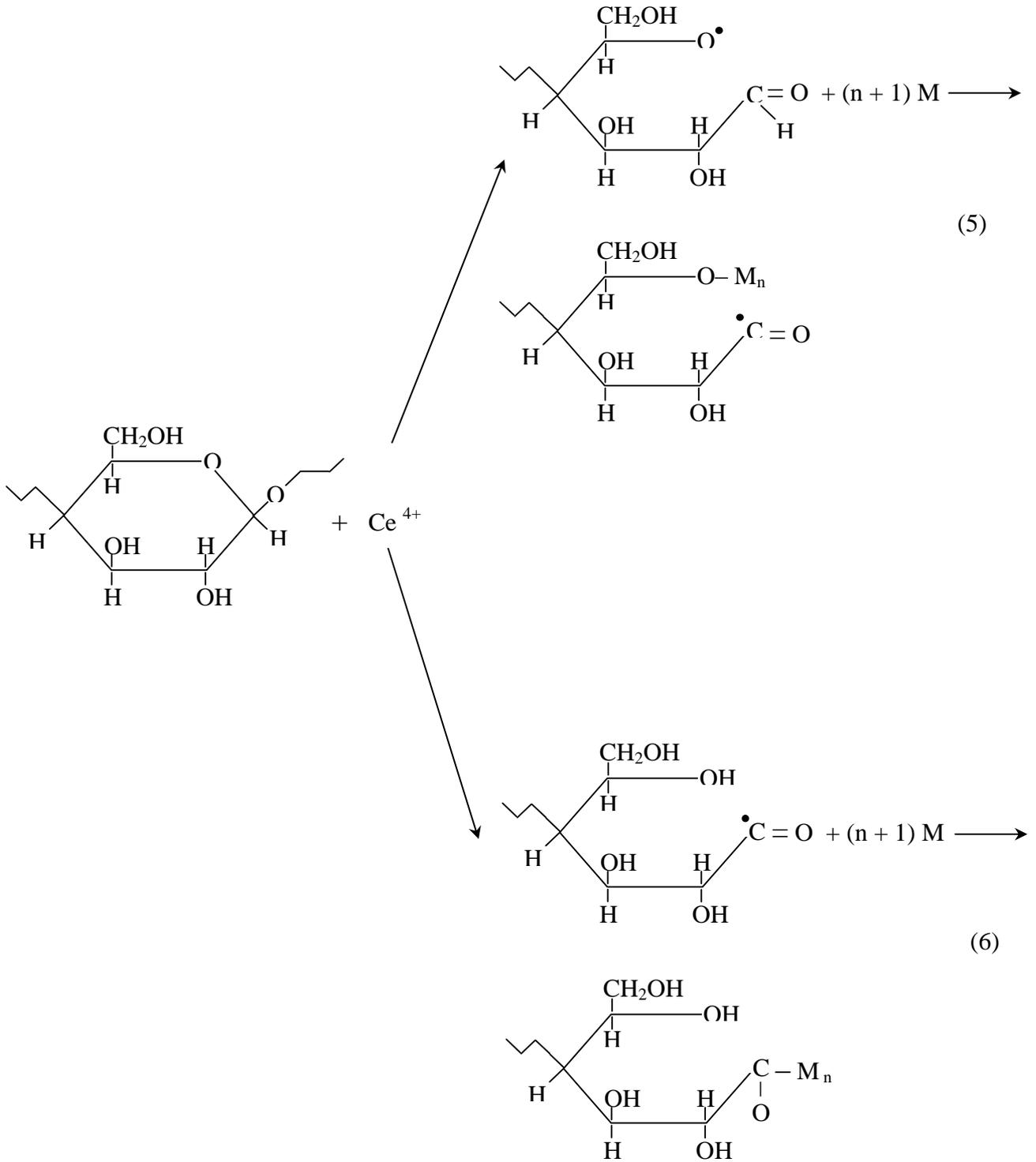
La formation d'homopolymère pendant la copolymérisation est attribuée au transfert de la chaîne à partir de la croissance de copolymère greffé au monomère. Comme indiqué dans l'équation (3), la formation d'un radical de l'oxygène au groupe primaire du méthylol de la liaison de cellulose est également possible.



Un autre site de greffage plus tard proposé implique l'oxydation de l'unité d'anhydroglucose comme montre dans l'équation (4).



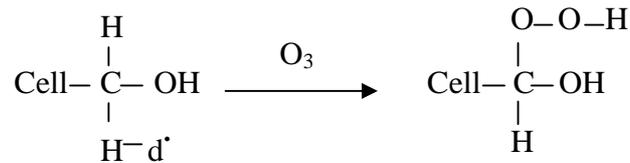
On a également proposé le mécanisme suivant d'initiation, causant à la formation d'un copolymère de bloc, comme montré dans les équations (5) et (6).



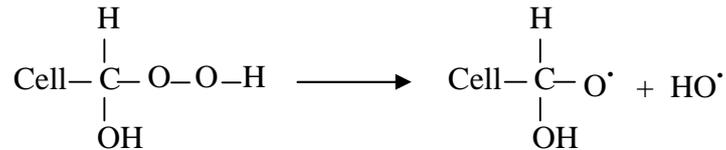
II.2.3.2. Formation d'espèces génératrices de radicaux :

Trois possibilités essentielles se présentent : l'ozonisation, les sels de diazonium et la xanthation.

Ozonisation : On forme des hydroperoxydes qui sont ensuite utilisés de manière classiques [49]. On peut ozoniser directement la cellulose :



L'initiation se faisant thermiquement (80-100°C)



L'inconvénient de cette méthode est la dégradation oxydante de la fibre.

Les sels de diazonium : Richards [50], Rogovine [51] et Goodman [52] appliquent cette méthode. On prépare en premier lieu un dérivé aminé de la cellulose par réaction avec Cl-CH₂-C₆H₄-NH₂, puis on diazote : ce qui fournit le sel de diazonium.

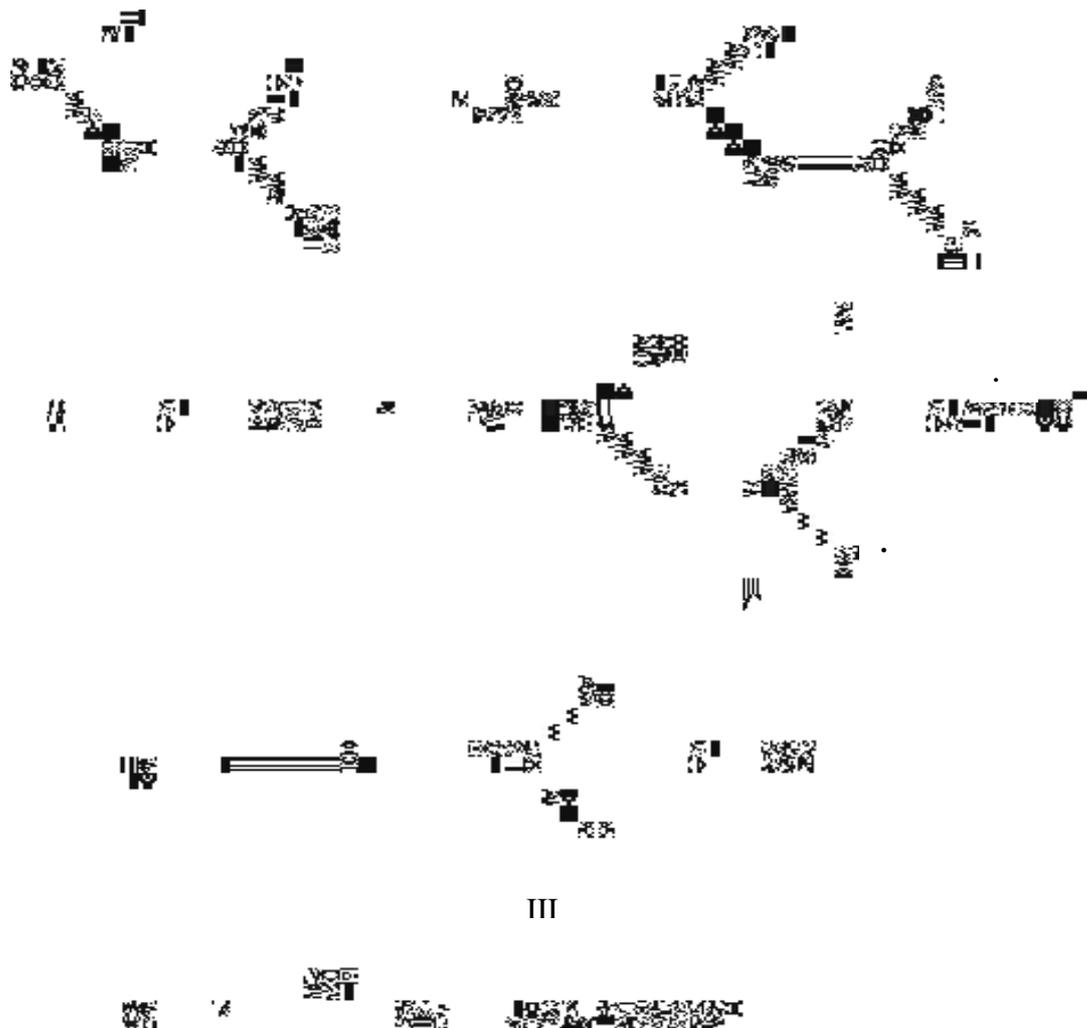
Ces produits peuvent se décomposer en fournissant en présence de catalyseur comme Cu⁺ ou Fe²⁺ :



La formation d'homopolymère est pratiquement nulle.

Xanthation de la cellulose: La méthode de xanthate de greffage a été inventée par Fassinger et Conte [53]. Le greffage par cette méthode est basé sur l'introduction d'un nombre restreint de groupes de xanthate dans les molécules de cellulose, puis la réaction de la cellulose activée avec des monomères polymérisables en présence d'un catalyseur peroxyde.

La xanthation constitue un autre type de traitement chimique par lequel un site radicalaire peut être initié sur la chaîne de la cellulose [8]. Dans cette technique, le substrat cellulose est traité avec une alcali, suivi de l'addition du sulfure de carbone pour former les dérivés mono ou di-thiocarbonate qui est alors traité avec un agent d'oxydation (H_2O_2 ou un ion de métal de transition), à la suite de quoi des radicaux libres sont produits puis ceux-ci vont initier la copolymérisation de greffage. Le mécanisme est le suivant :



II.2.3.3. Méthodes ioniques :

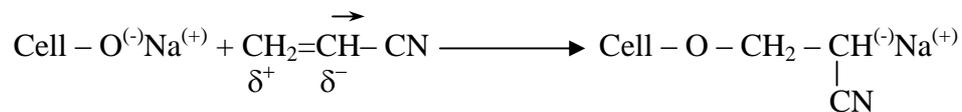
Elles consistent surtout à utiliser les alcoolates de métaux alcalins comme amorceurs de polymérisation anionique. La cellulose par ses fonctions alcool, peut conduire à de tels réactifs, par action de métaux.



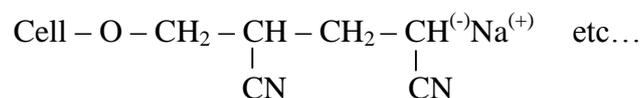
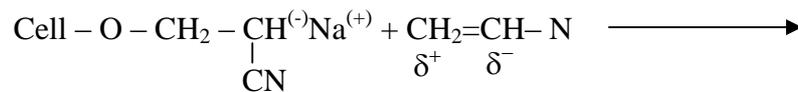
Par action d'alcoolates [47]:



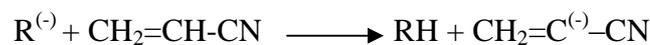
ou de naphthalène sodium [54], en opérant dans des milieux appropriés (ammoniac liquide, diméthylformamide ou diméthylsulfoxyde) le greffage ne peut être réalisé qu'avec des monomères actifs, comme par exemple l'acrylonitrile :



Puis propagation



dans le cas de l'acrylonitrile, il peut se produire des réactions de transfert, conduisant à la formation d'homopolymère.



qui intervient comme centre amorceur.

Zilkha limite ceci en travaillant avec le méthyle acrylonitrile $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CN}-\text{CH}_3$ qui ne comportant plus d'hydrogène sur le carbone voisin du groupe nitrile, ne peut plus intervenir dans de tels transferts.

II.2.4. Greffage photochimique par ultra violet :

Quand une macromolécule absorbe de la lumière, le résultat est la formation d'un état excité de la molécule. Une telle molécule riche en énergie peut dissocier en radicaux libres actifs ou dissiper son énergie par fluorescence, phosphorescence.

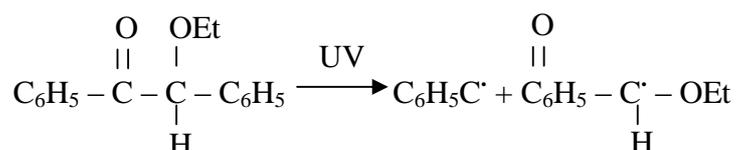
Si le premier procédé est opératif, le résultat peut être la formation de sites de radicaux libres sur la chaîne du polymère qui peuvent être utilisés pour initier la copolymérisation.

Si l'absorption de la lumière ne mène pas à la formation de sites de radicaux libres à travers la rupture de la liaison, Ce procédé peut être favorisé par l'addition des photosensibilisateurs, par l'absorption de la lumière le photosensibilisateur lui-même peut se décomposer en radicaux actifs ou peut transformer son énergie à d'autre molécules dans le système, favorisant la réaction de copolymérisation. Une large variété de photosensibilisateurs organique ou inorganique ont été utilisés pour photo sensibiliser la polymérisation, mais seulement un petit nombre de ces variétés qui ont été utilisé dans le greffage photosensibilité [23, 55,56]. Les photosensibilisateurs utilisés en général sont : éthyle éther benzoïne (BEE), cétones aromatique (exemple benzophénone), et les ions des métaux comme UO_2^{2+} .

Geacintov utilise comme photosensibilisateurs des matières colorantes, en particulier le sel de sodium du diacide sulfonique 2-7 anthracène, en solution aqueuse. Le mécanisme proposé est le déplacement d'un hydrogène du tronc cellulosique par la molécule de colorant excitée par la lumière [57].

La nature du monomère est importante : l'acrylonitrile réagit rapidement alors que le styrène et l'acétate de vinyle donnent des réactions lentes.

Le mécanisme de sensibilisation est la formation en premier lieu de radicaux libres, quand par exemple le photosensibilisateur est BEE est irradié.



Puis ce radical peut être diffusé de sorte qu'il abstrait l'atome d'hydrogène du polymère tronçonnant les sites de radicaux nécessaires pour le greffage. Garnett a étudié l'effet de plusieurs sensibilisateurs sur le greffage induit par UV du styrène sur la cellulose dans le méthanol et a rapporté que différentes efficacités sont montrées par des sensibilisateurs de différentes structures chimiques [25].

Conclusion :

De ce que nous avons relevé dans ce chapitre, nous pouvons dire que l'initiation chimique est limitée par la concentration de l'initiateur, le maximum étant en utilisant un initiateur dans sa forme pure plutôt que de l'utiliser dilué.

Dans le cas du greffage induit par radiation la dose de la radiation peut être largement variée, en copolymérisant un monomère par rapport à un autre. La limitation essentielle du greffage photoinduit est la faible énergie de pénétration de la lumière résultante à laquelle la copolymérisation par greffage se produit à la surface. En plus, si le polymère tronçonné est irradié par la lumière UV avant greffage, la formation des radicaux libres ne sera pas assez suffisante pour initier avec une grande efficacité la copolymérisation par greffage, si par contre, le polymère tronçonné est soumis avec le monomère à une irradiation simultanée par la lumière, les conditions pour le greffage deviennent plus favorables, mais sous cette condition la probabilité de la formation des homopolymères augmente aussi.

Chapitre III

CHAPITRE III: PARTIE EXPERIMENTALE.

III.1. INTRODUCTION :

Dans la science des matériaux, la cellulose représente un des matériaux les plus importants pas seulement parce qu'elle est abondante dans la nature, mais également parce qu'elle est une matière très réactive chimiquement, disponible et facile à mettre en œuvre.

Cette matière première elle-même trouve ses utilisations dans divers domaines, mais l'éventail de ses utilisations peut être toujours considérablement plus élargie, en prenant recours au greffage des monomères appropriés sur elle. La méthode de greffage par copolymérisation a gagné une grande importance dans la modification des propriétés physiques et chimiques de la cellulose. Le greffage est rendu possible suite à la croissance d'une chaîne de polymère sur les sites actifs à la surface de la cellulose.

Dans ce travail, nous avons procédé à la modification chimique de la cellulose activée en y provoquant la copolymérisation de divers monomères d'origine acrylique en vue d'améliorer son pouvoir d'absorption et de rétention des liquides. La cellulose de deux origines différentes a été utilisée comme substrat, la procédure expérimentale utilisée consiste d'abord en une activation de la cellulose par un traitement alcalin puis une attaque chimique par un système Redox (ions cériques) pour créer à la surface des radicaux libres nécessaires pour démarrer le processus de greffage et copolymérisation. Sur certains échantillons nous avons effectué une réticulation après greffage pour élargir le réseau des chaînes greffées.

Les échantillons modifiés ont été par la suite caractérisés en analyse spectroscopique FTIR et en microscopie électronique MEB.

Le comportement des différentes celluloses en absorption a été étudié, nous avons ainsi suivi la cinétique de gonflement dans l'eau et dans la solution saline puis l'adsorption d'un colorant réactif par ces échantillons, comme application environnementale dans la décoloration des effluents industriels.

III.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE :

III.2.1. Caractéristiques des matières :

Nous avons utilisé deux types de supports fibreux :

- Le support fibreux en pâte cellulosique utilisée est une pâte Kraft traitée, de type Biofluff TD, fournie par TARTAS S.A (France). Elle est basée sur un mélange de rondins de pin maritime et de déchets de scierie.

Aspect physique: fibres courtes blanches et brillantes, Population : 4.10^6 fibres/g.

Longueur des fibres : 2,2 mm, Masse linéique : 30 mg/100m

Taux d'humidité conventionnel : 7%, Teneur en α - cellulose : > 85%

Densité (cellulose): $1,50 \text{ g/cm}^3$

- Le support fibreux en déchets de coton est constitué de fibres courtes débouillies et blanchies, récoltées au niveau des cardes et du système de grosse préparation des filatures de coton (variété de Gossypium Syrien).

Aspect physique : fins rubans blancs, spiralés, Densité : $1,54 \text{ g/cm}^3$

Longueur des fibres : 8 – 14 mm, Teneur en α -cellulose : 88 - 92 %

Teneur en hémicellulose : < 1 %, Taux d'humidité conventionnel : 8,5 %

Les monomères utilisés dans cette étude sont :

- L'acide acrylique (AA) est un produit Aldrich, avant usage il est purifié par distillation sous pression réduite pour éliminer l'inhibiteur.

- L'acrylonitrile (AN) est un produit Panreac, il est initialement lavé par une solution de NaOH puis distillé sous pression réduite pour éliminer l'inhibiteur.

Le nitrate d'ammonium cérique est utilisé comme initiateur, c'est un produit Aldrich, il est dissout dans une solution de HNO_3 (Merck). Ces deux produits sont utilisés tels que reçus.

L'agent de réticulation utilisé est l'éthylèneglycol diméthacrylate (EDMA), c'est un produit Aldrich qui est auparavant distillé sous pression réduite.

L'eau distillée et la solution saline (NaCl à 0.9%) sont utilisées pour les mesures de gonflement.

Le DMF (Panreac) et le Dioxane (Aldrich) sont utilisés comme solvants des homopolymères.

Le colorant réactif Rouge Bezactiv est fourni par Bezema (Suisse) et utilisé tel que reçu pour les mesures d'adsorption.

III.2.2. Procédure de greffage par copolymérisation :

Il existe de nombreuses méthodes pour greffer des monomères sur la cellulose [58, 59,61], dans ce présent travail nous avons greffé puis copolymérisé sur la cellulose deux dérivés acryliques, l'acide acrylique et l'acrylonitrile, en employant les ions cériques comme système d'initiation.

Le mécanisme par lequel les ions cériques réagissent avec le matériau cellulosique en présence des monomères vinyliques afin de produire un copolymère greffé, a été également étudié pour des dérivés métacrylique et méthyle métacrylique [62,63].

Le procédure que nous avons suivie en générale est proche de celle de Gurdag ou de Lepoutre [58,59].

III.2.2.a. Greffage de l'acrylonitrile :

Une quantité connue de cellulose est placée dans un ballon tricol muni d'une sortie pour le barbotage de l'azote. Un volume approprié de monomère est ensuite ajouté, puis après un bref temps de contact une quantité de la solution de nitrate d'ammonium cérique dans HNO_3 est additionnée, on procède alors au purgeage et à l'évacuation par l'azote. La réaction est ensuite menée pendant 3 heures avec une agitation occasionnelle. La cellulose greffée est ensuite filtrée lavée et séchée. Pour séparer l'homopolymère, nous avons procédé à l'extraction des échantillons greffés par le diméthyle formamide (DMF) pendant 40 heures au Soxhlet.

III.2.2.b. Greffage de l'acide acrylique :

Une quantité connue de cellulose est ajoutée à un volume donné de solution de HNO_3 dans un ballon tricol, le mélange est ensuite agité et purgé par barbotage de l'azote pendant 30 minutes, le nitrate d'ammonium cérique et l'acide acrylique (monomère) sont ensuite ajoutés dans le mélange réactionnel. La réaction de greffage est effectuée sous atmosphère d'azote à 30°C pendant 3 heures. A son terme la réaction est arrêtée par addition de l'hydroquinone. Le mélange de copolymère greffée et d'homopolymère est séparé par addition de l'acétone dans le milieu réactionnel.

La solution est enfin filtrée et le produit précipité lavé avec l'acétone puis séché. Les mélanges secs des homopolymères et copolymères greffés sont soumis finalement à l'extraction par le dioxane pendant 40 heures dans un Soxhlet.

Remarque : Certains échantillons greffés ont été réticulés par l'EDMA. Dans ces conditions, l'agent de réticulation est introduit dans le milieu réactionnel au même moment que le monomère. Nous avons également étudié l'influence du taux de réticulation en introduisant l'EDMA à différentes concentrations croissantes.

III.2.3. Détermination du taux de greffage:

Le taux de greffage est mesuré soit par une méthode gravimétrique à partir de la relation suivante [60, 61] :

$$\%Gr = \frac{(W_2 - W_1)}{W_1} \cdot 100 \quad (1)$$

où W_1 et W_2 représentent respectivement le poids de l'échantillon avant et après greffage. Soit par titrage [62, 64] où une suspension de cellulose greffée, dans NaBr à 0,1 N a été titrée avec la solution de NaOH à 0,1 N en présence de phénol phtaléine comme indicateur. Le taux de greffage est calculé à partir de la relation suivante :

$$\%Gr = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (2)$$

où m_1 représente la masse de cellulose initiale et m_2 la masse de poly(acide acrylique) greffé sur la cellulose [58], en grammes.

Par titrage avec NaOH nous avons déterminé le nombre de groupes carboxyliques dans la cellulose greffée. Dans une mole d'AA il y a 1 mole de groupe $-COOH$, en multipliant le nombre de $-COOH$ que nous avons trouvé par titrage par le poids moléculaire d'AA nous trouvons la quantité d'AA greffé sur la cellulose, elle est de 0.93 gr.

Le taux de greffage a été également mesuré par la méthode de titrage nous avons confirmé le résultat obtenu par gravimétrie, il est de 93% ; cependant l'inconvénient de cette méthode est la consommation de NaOH lorsque le taux de greffage est élevé.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.1. Taux de greffage des monomères sur la cellulose et sur le coton en fonction des paramètres qui peuvent influencer le greffage.

SUPPORT FIBREUX	NATURE DU MONOMERE ET TAUX DE GREFFAGE	
	Acide acrylique	Acrylonitrile
Cellulose	17 %	20 %
	21 %	
	94 %	
Coton	18 %	16 %

III.2.4. Mécanisme du greffage :

La réaction de greffage est basée sur l'interaction entre les groupes hydroxyles de la cellulose et les couples Redox. On sait bien que pendant le greffage par copolymérisation sur la cellulose avec un initiateur Redox, une partie de radicaux résultant de la décomposition de l'initiateur créent des centres actifs sur la cellulose pour commencer la réaction [64]. Quand la cellulose et l'initiateur entrent en contact dans la solution, les molécules d'initiateurs, dissoutes dans le milieu de la réaction continuent de produire de nouveaux sites radicalaires sur la cellulose menant à des pourcentages élevés de greffage, alors que le reste lancera la réaction d'homopolymérisation dans le milieu aqueux.

Par conséquent, le rendement de greffage dépend de manière significative des centres actifs créés sur la cellulose. En tant que systèmes redox, nous avons employé un ion d'oxydation: le nitrate d'ammonium cérique (IV), $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$.

Quand les sels cériques sont employés comme initiateur du greffage par copolymérisation sur la cellulose, il est proposé qu'un complexe ion cérique - cellulose se forme initialement en raison du transfert d'un électron. Ensuite l'ion cérique est réduit en ion céreux, et un radical libre est créé sur la chaîne de la cellulose. Ce site initie ensuite le greffage par copolymérisation du monomère vinylique qui est présent dans le mélange réactionnel.

La formation des homopolymères pendant la copolymérisation est attribuée au transfert de chaîne lors de la croissance du monomère.

Les températures élevées favorisent les réactions d'homopolymérisation davantage que les réactions de greffage. Gurdag et al. ont montré que le rendement en homopolymère augmente à 90°C, il reste constant à 70°C et est minimum à température ambiante [64].

Dans le mécanisme d'action par les ions cériques, il y a une étape d'initiation très rapide, correspondant à la réaction du Ce^{4+} dans les parties accessibles de la cellulose, suivie d'une réaction beaucoup plus lente. Les deux réactions étant capable d'initier le greffage par copolymérisation. Approximativement 50% de l'ion cérique total consommé a disparu dans les premières minutes[65]. Le taux de greffage sur les fibres de pâte cellulosique est comparable à celui obtenu pour les fibres de coton.

Le tableau III.1 montre que :

- le taux de greffage sur la pâte de cellulose est plus élevé que celui pour le coton, cela peut être expliqué par le caractère plus amorphe de la pâte dont la taille des fibres très réduite lui confère aussi une porosité plus importante que le coton.

- sur le même support fibreux, par exemple la pâte cellulosique greffée par l'AA nous avons obtenu différents taux de greffage. Cela montre que plusieurs paramètres peuvent influencer sur le greffage : l'effet des conditions environnementales ou de la présence ou l'absence d'oxygène. Cet effet représente un point important à considérer dans l'optimisation du greffage, l'influence de la présence d'oxygène sur le greffage de la cellulose a été étudiée par plusieurs auteurs [59, 66]. La méthode d'initiation par les ions cériques montre que la présence d'oxygène réduit le taux et l'efficacité de greffage, l'élimination totale de l'oxygène est réalisée en augmentant la durée de barbotage de l'azote dans le système réactionnel, ainsi il a été constaté qu'un milieu légèrement acide augmente le taux de greffage [67].

III.2.5. Influence de la réticulation par l'EDMA sur le greffage :

L'influence de la réticulation sur le greffage de la cellulose a été longtemps un point d'intérêt de divers travaux [68-72]. Parallèlement à nos expériences principales nous avons voulu confirmer cette influence, ainsi le greffage par copolymérisation de l'acide acrylique (AA) sur la cellulose a été effectué en présence de l'éthylène glycol diméthacrylate (EDMA) comme agent de réticulation. Nous avons introduit l'EDMA en même temps que le monomère à raison de 1%, 3% et 5% en masse, toujours en présence de la solution de nitrate d'ammonium cérique dans l'acide nitrique comme système d'initiation de la réaction à 30 °C. L'influence de l'EDMA sur le taux de greffage de la cellulose est illustrée sur la Figure III.1 :

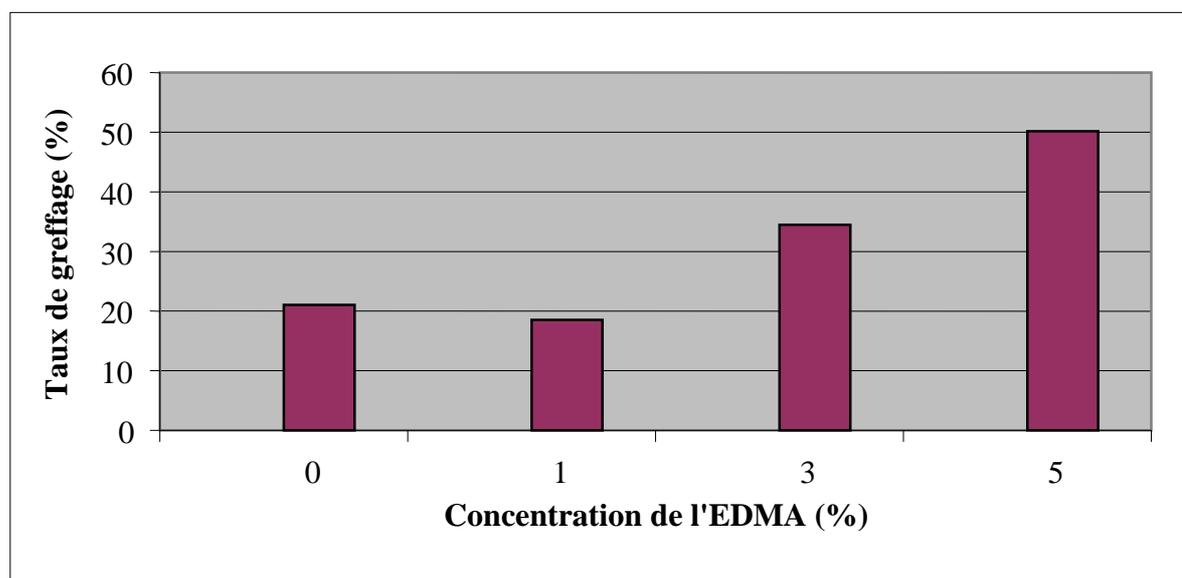


Figure III. 1: Influence de l'EDMA sur le taux de greffage.

Quand la cellulose est réticulée, il y a de fortes probabilités que sa région amorphe soit accessible au greffage et nos résultats montrent que par conséquent la réticulation par l'EDMA mène à une augmentation de taux du greffage et à un accroissement du rendement du copolymère greffé, ce qui est évident sur la Figure III.1. Ainsi nous avons constaté que le rendement du greffage de la cellulose réticulée par l'EDMA est sensiblement plus élevé que celui de la cellulose non réticulée. En absence de l'EDMA le taux de greffage est d'environ 20 % et en présence de 5 % d'EDMA il s'accroît jusqu'à 50%. De cette façon les propriétés hydrophiles de la cellulose sont également conservées grâce au réseau développé.

III.3. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS GREFFES :

III.3.1. Analyse par spectroscopie FTIR :

Les résultats de greffage ont été confirmés par analyse infrarouge. Les mesures ont été enregistrées dans une phase de KBr en employant un spectrophotomètre Shimadzu du type M 850 (le spectre de la cellulose-co-acide acrylique a été obtenu sur un appareil Nicolet du type Magnair 560) et en utilisant la technique de pastillage dans le KBr avec les échantillons de cellulose non traités et greffés.

Le greffage a été confirmé par de nouvelles bandes caractéristiques des monomères observées pour nos échantillons :

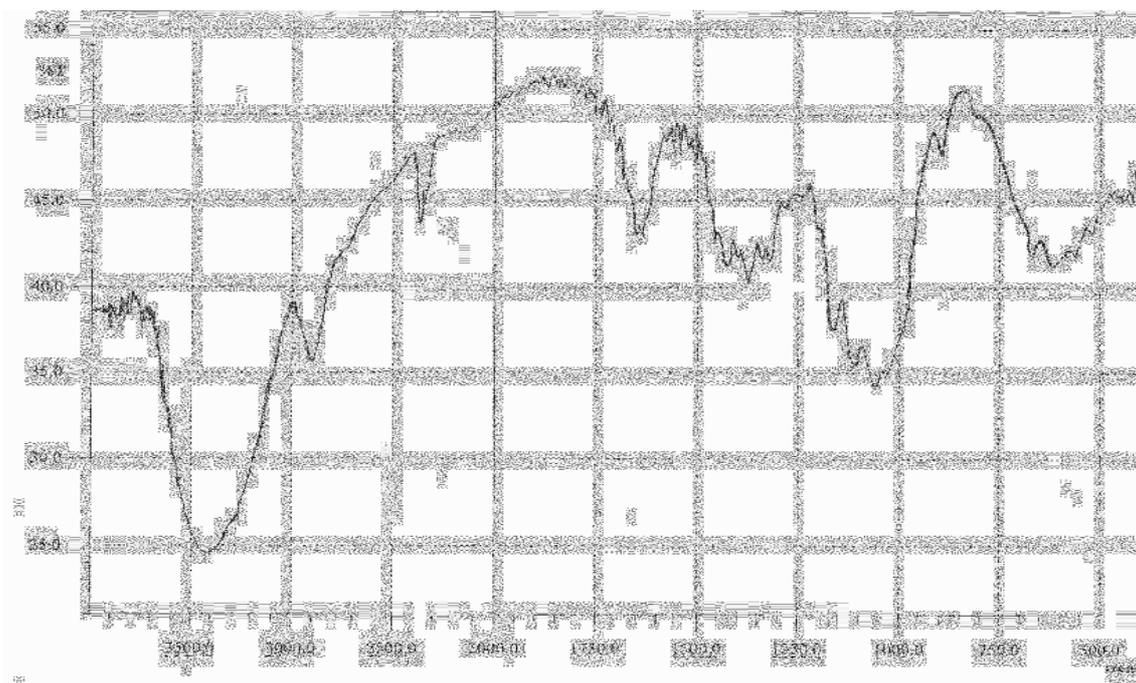


Figure III. 2 Spectre FTIR de la cellulose écrue.

Les Figures III.2 ; III.3 ; III.4 et III.5 montrent les spectres obtenus pour la cellulose écrue, la cellulose-co-acide acrylique, la cellulose-co-acrylonitrile et enfin la cellulose greffée par l'acide acrylique et réticulée par l'EDMA.

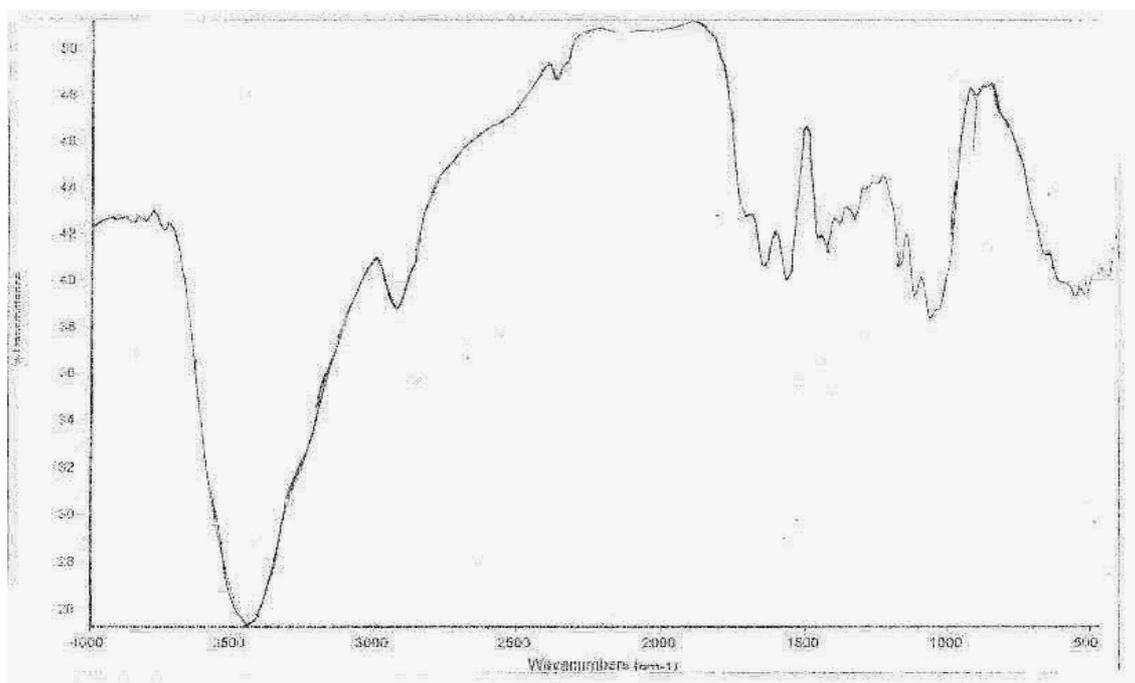


Figure III.3. Spectre FTIR de la cellulose-co-acide acrylique.

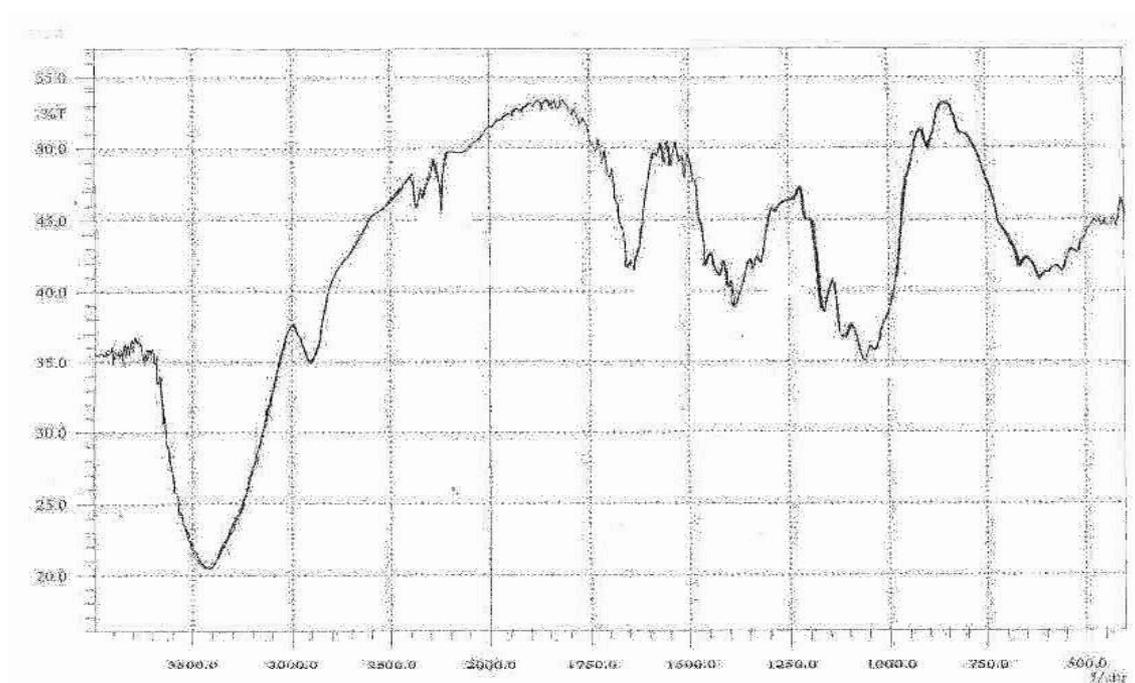


Figure III.4 Spectre FTIR de la cellulose-co-acrylonitrile.

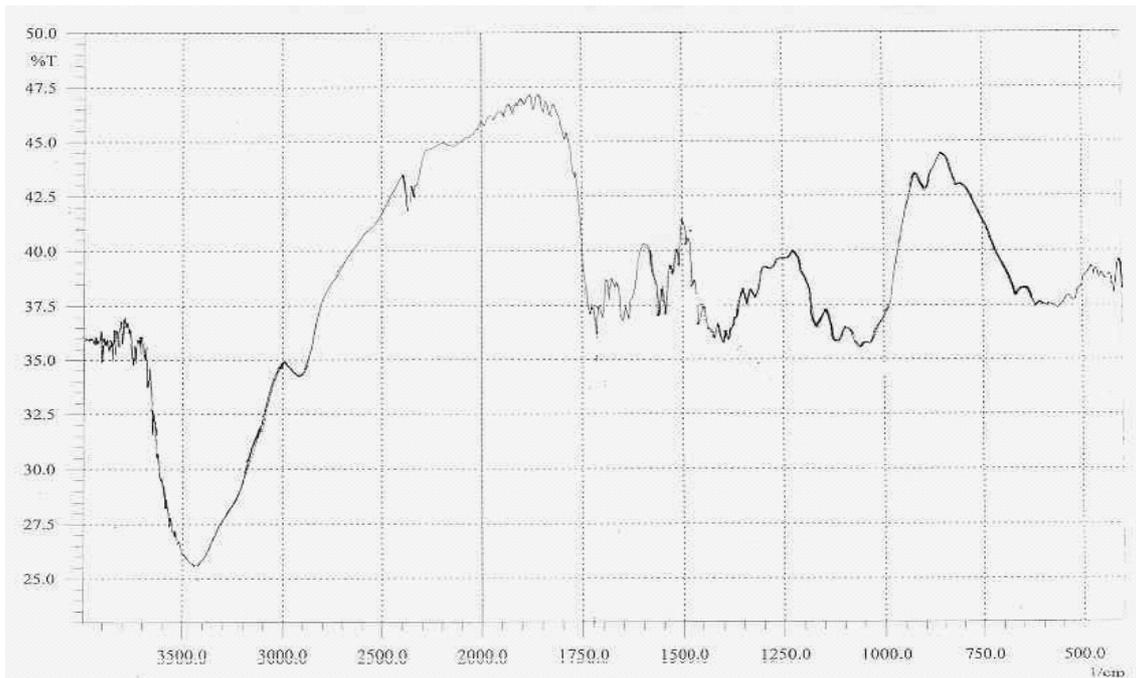


Figure III.5 Spectre de la cellulose-co-acide acrylique réticulée par 5% de l'EDMA.

Ainsi dans la Figure III.3 nous pouvons observer l'apparition de la bande à 1706 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence du carbonyle du groupement carboxylique de l'acide acrylique, cette apparition confirme le greffage de l'acide acrylique sur la cellulose. Ces mêmes bandes plus larges, apparaissent également sur le spectre de la Figure III.5 où elles représentent le carbonyle de l'acide acrylique et ceux de l'EDMA. Sur ce même spectre les bandes à $1385\text{-}1395\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées au ciseau symétrique d'un groupe diméthyle de l'EDMA.

La Figure III.4 représente le spectre d'absorption de la cellulose-co-acrylonitrile où la bande à 2245 cm^{-1} permet d'identifier la vibration de valence du groupe -CN caractéristique de l'acrylonitrile et qui confirme ainsi la fixation de celui-ci sur la cellulose.

III.3.2. Analyse de la morphologie par microscopie électronique :

La caractérisation morphologique de la cellulose et du coton a été effectuée sur un appareil MEB du type Philips XL 30 ESEM au CEMEF de l'Ecole des mines de Paris. Nous avons observé les changements induits par le processus de greffage sur la morphologie de fibres. La morphologie extérieure des fibres greffées et écruées peut être observée sur les Figures III.6 et III.7 pour la cellulose puis les Figures III.8 et III.9 pour le coton.

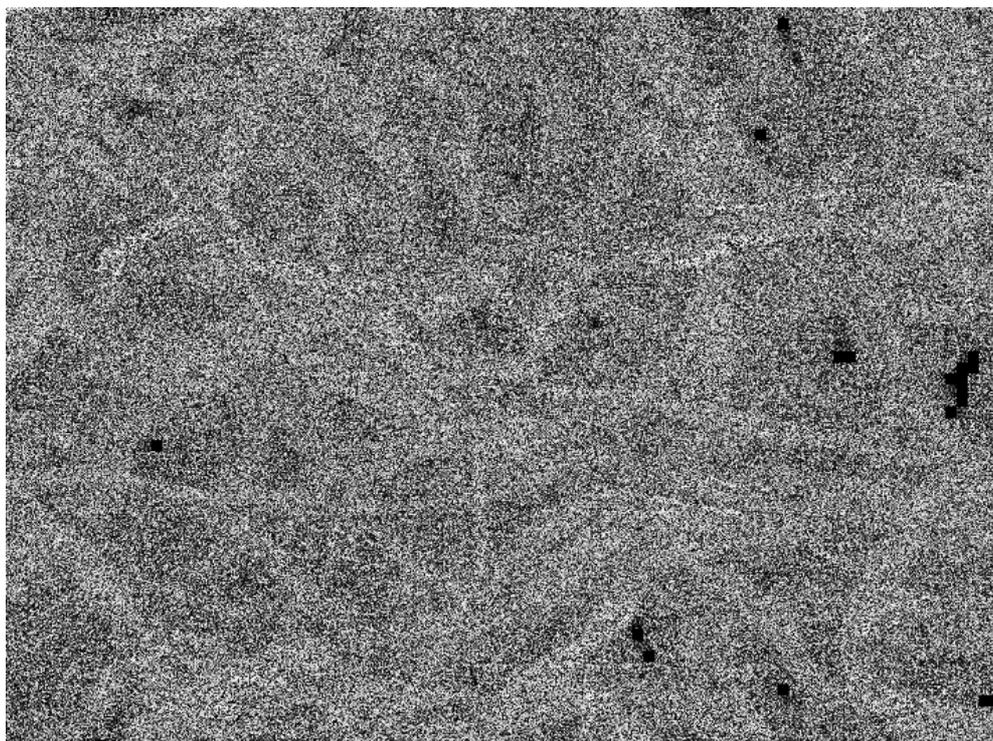


Figure III.6 Micrographie des fibres de cellulose écreues



Figure III.7 Micrographie des fibres de cellulose greffées

Les fibres non traitées sur les Figure III.6 et III.8 montrent une surface composée de fibrilles, qui est caractéristique des fibres de coton ou de cellulose.

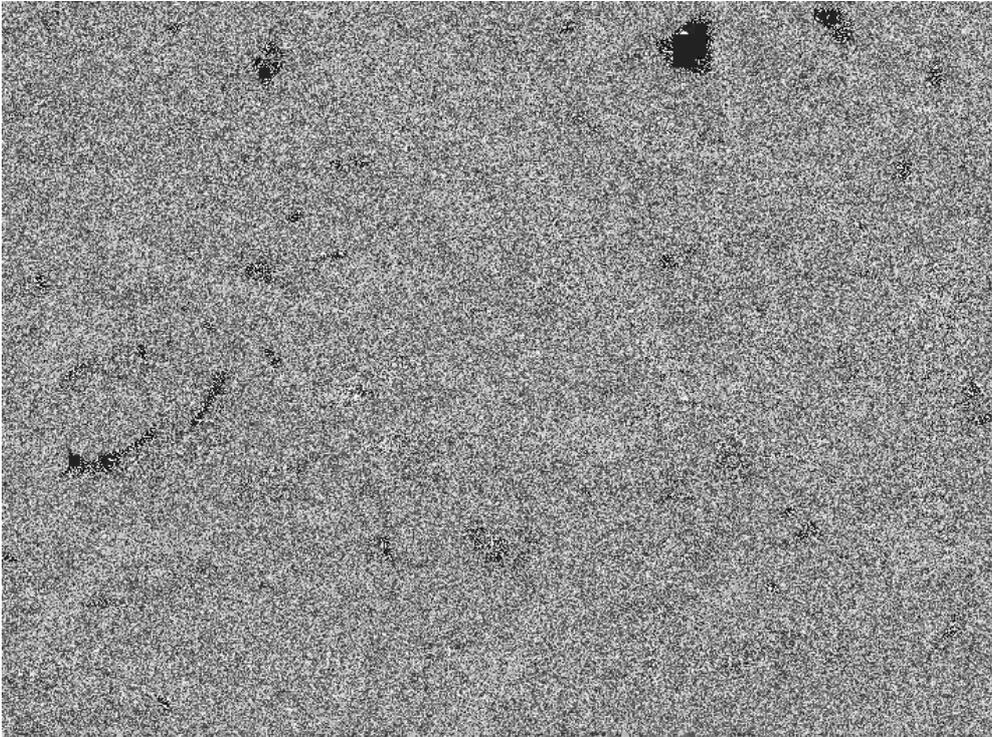


Figure III.8 Micrographie des fibres de coton écruées

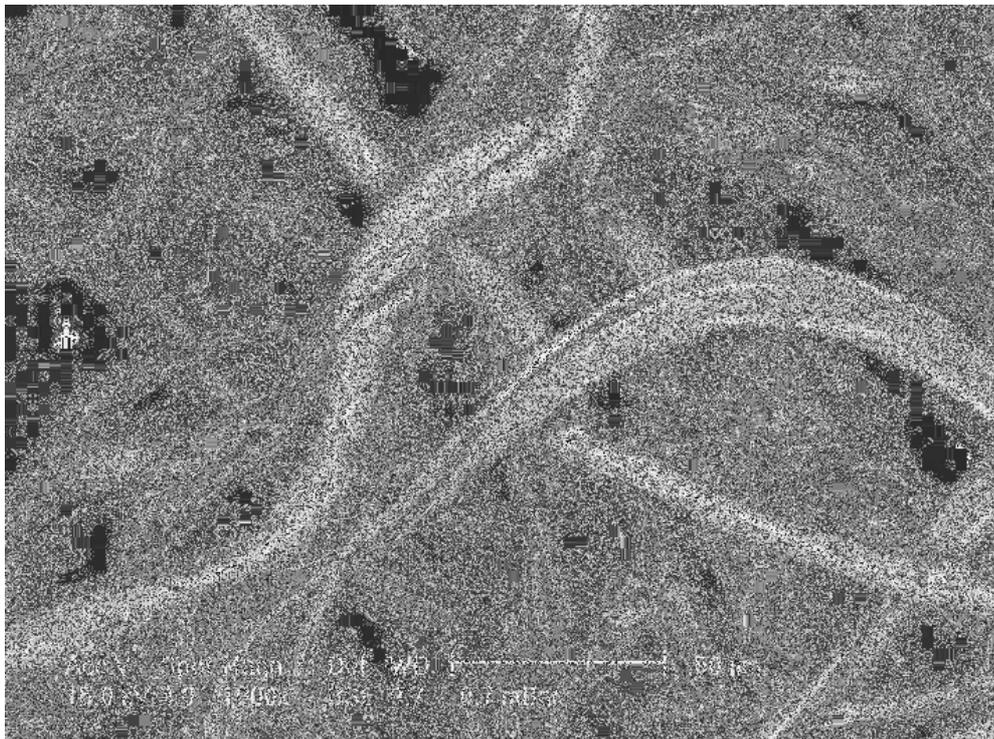


Figure III.9 Micrographie des fibres de coton greffées

Les fibres sont typiquement aplaties, en forme de ruban, avec une structure fibrillaire irrégulière.

Sur les Figures III.7 et III.9 on peut observer la surface extérieure qui semble enduite d'une couche brillante et résineuse sur les fibres greffées, ressemblant à un enduit de surface. Les fibres greffées deviennent moins plates, elles apparaissent plus épaisses et plus rondes, elles montrent une structure morphologique moins tourmentée et plus homogène.

Dans un autre registre nous avons mis à profit cette analyse microscopique pour observer comment l'état de surface était affecté par le greffage et quelle était l'influence de la réaction d'homopolymérisation. Ainsi dans la Figure III.10, on peut voir, adhérent à la surface des fibres de cellulose, un dépôt de polymère (acide polyacrylique) résultant de l'homopolymérisation de l'acide acrylique parallèlement dans le milieu réactionnel.

Ces quantités déposées représentent des fractions de polymère et d'oligomères acryliques, leur présence peut fausser l'estimation du taux de greffage réel de ce monomère sur la cellulose. A cet effet il est toujours recommandé de faire une extraction finale dans le solvant approprié, pour notre part il nous a fallu 40 heures d'extraction des fibres dans le dioxane au soxhlet pour obtenir des fibres exemptes d'homopolymère.

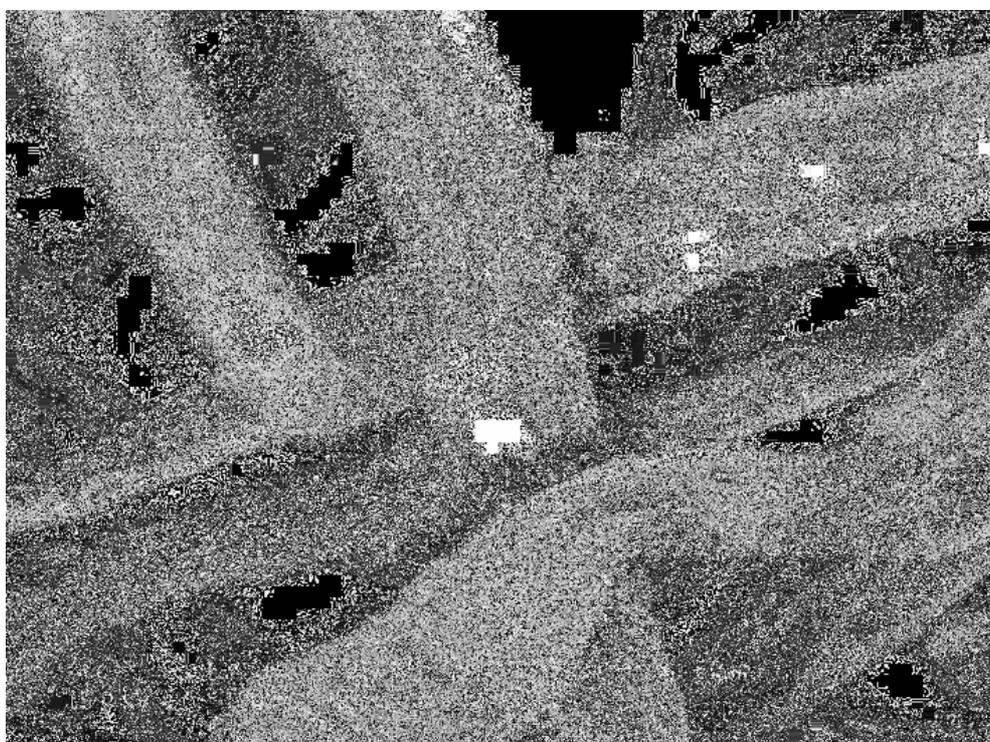


Figure III.10 Micrographie des fibres de cellulose greffées, avant extraction

La Figure III.11 montre l'état des fibres greffées après extraction, dans cette micrographie on peut constater que toute trace d'homopolymère a disparu et la surface des fibres est bien nette et régulière.

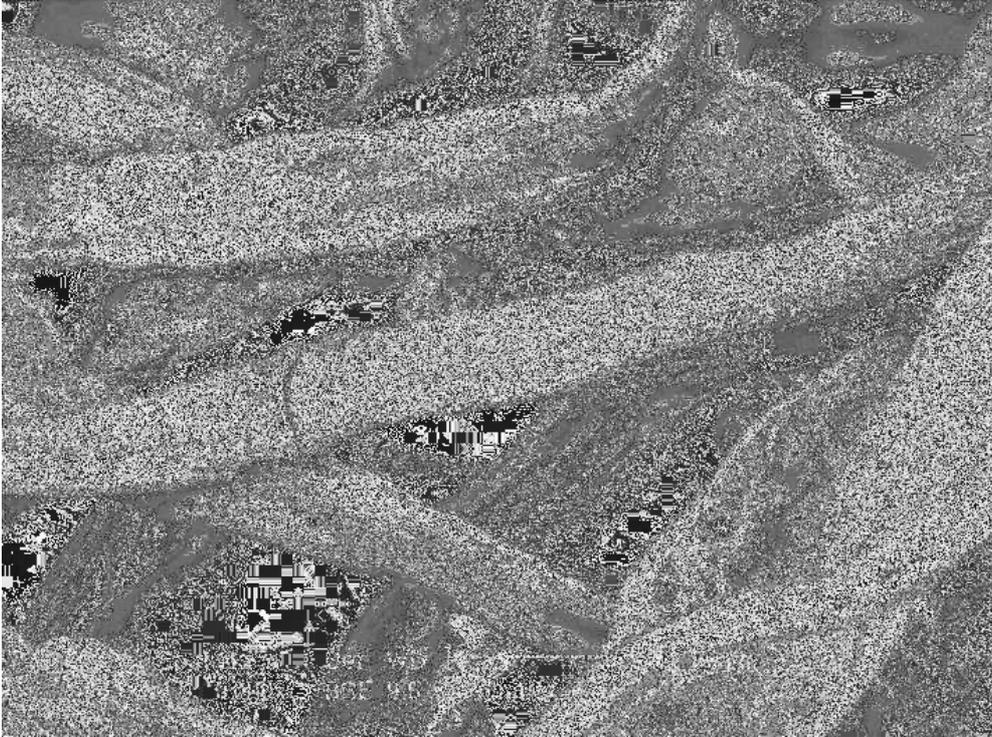
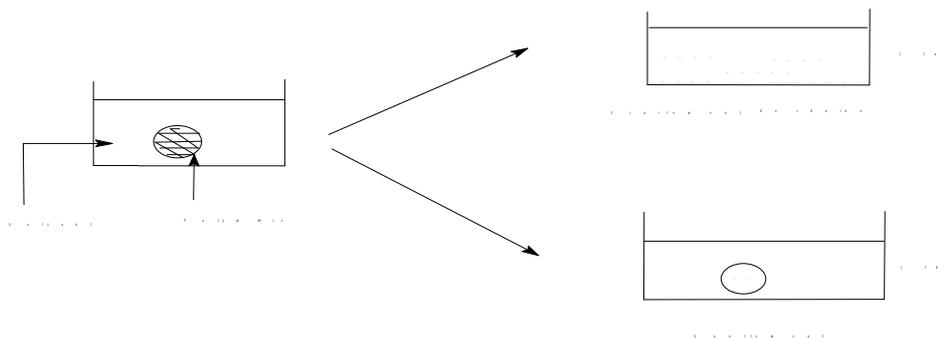


Figure III.11 Micrographie des fibres de cellulose greffées, après extraction

III.3.3. Etude du gonflement des polymères greffés :

La détermination du taux de gonflement est une méthode généralement utilisée pour la caractérisation de polymères insolubles. En effet, lorsqu'un polymère est immergé dans un liquide, celui-ci pénètre à l'intérieur du polymère et tend à écarter les chaînes macromoléculaires. Deux cas peuvent se présenter.

- si le liquide est un bon solvant du polymère, ses chaînes seront totalement dispersées.
- si le liquide ne solubilise pas le polymère, celui-ci gonfle

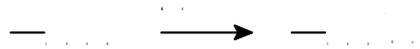


Une étude de gonflement des polymères polaires tels que la cellulose, le coton greffé par l'AN, l'AA, l'AA+ EDMA, a été réalisée. Cependant, et dans le but d'améliorer cette propriété recherchée de gonflement les polymères greffés ont été hydrolysés par NaOH avant de faire les expériences de gonflement.

III.3.4. Hydrolyse des échantillons greffés:

Quand on utilise la cellulose greffée par l'acide acrylique ou l'acrylonitrile dans un but d'absorption, l'acide carboxylique et le groupe nitrile sont toujours partiellement neutralisés. Dans notre travail, la neutralisation des échantillons a été effectuée en traitant le polymère greffé avec une solution diluée de NaOH. Le mécanisme de la réaction d'hydrolyse alcaline se fait comme suit :

- pour l'acide acrylique greffé sur la cellulose le groupe carboxylique est partiellement neutralisé en carboxylate :



- quant au polyacrylonitrile greffé sur la cellulose, l'hydrolyse alcaline des groupes nitrile se fait à travers l'amide intermédiaire.



III.3.5. Mesure du gonflement :

Nous avons mesuré la capacité d'absorption de deux liquides de test : l'eau déionisée et une solution saline physiologique (NaCl à 0,9%) habituellement utilisée pour caractériser l'absorption des produits hygiéniques. L'absorption, ainsi définie, mesure la quantité de liquide qui reste associée au matériau après un temps d'imprégnation et un temps d'égouttage. Cette capacité d'absorption de la cellulose est habituellement dénommée ESC (equilibrium swelling capacity) ou EWC (equilibrium water capacity), on accède à cette grandeur par la relation suivante [58] :

$$\text{Gonflement (g/g)} = \frac{(W_h - W_s)}{W_s} \quad (3)$$

Où W_h représente le poids du copolymère greffé à l'état gonflé et W_s le poids du copolymère sec en grammes.

Les Figures III.12 et III.13 montrent les courbes cinétiques de gonflement des échantillons de cellulose greffés et écrus.

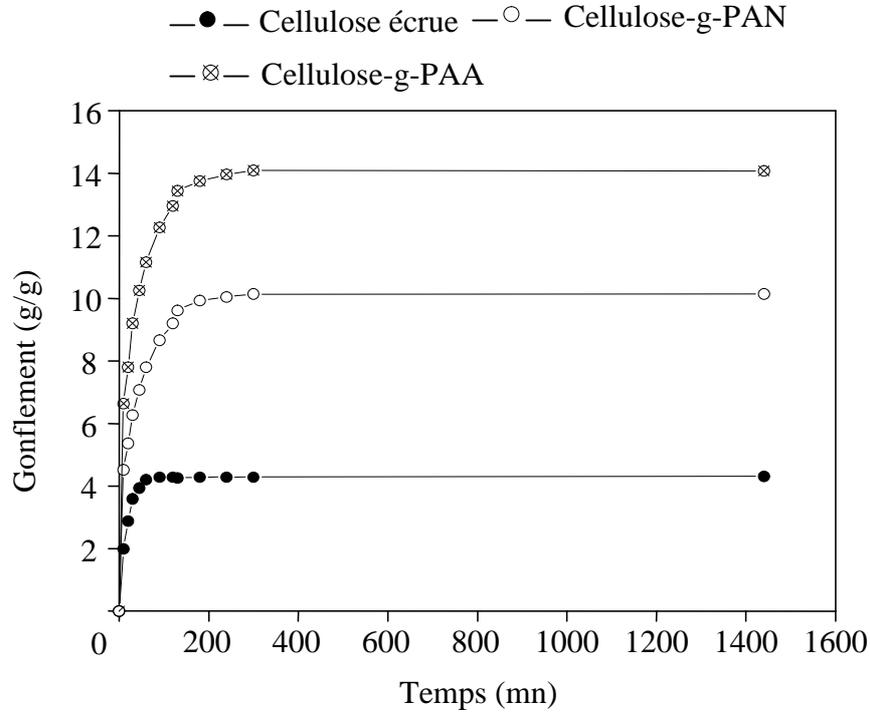


Figure III.12 Courbes de gonflement de la cellulose dans l'eau

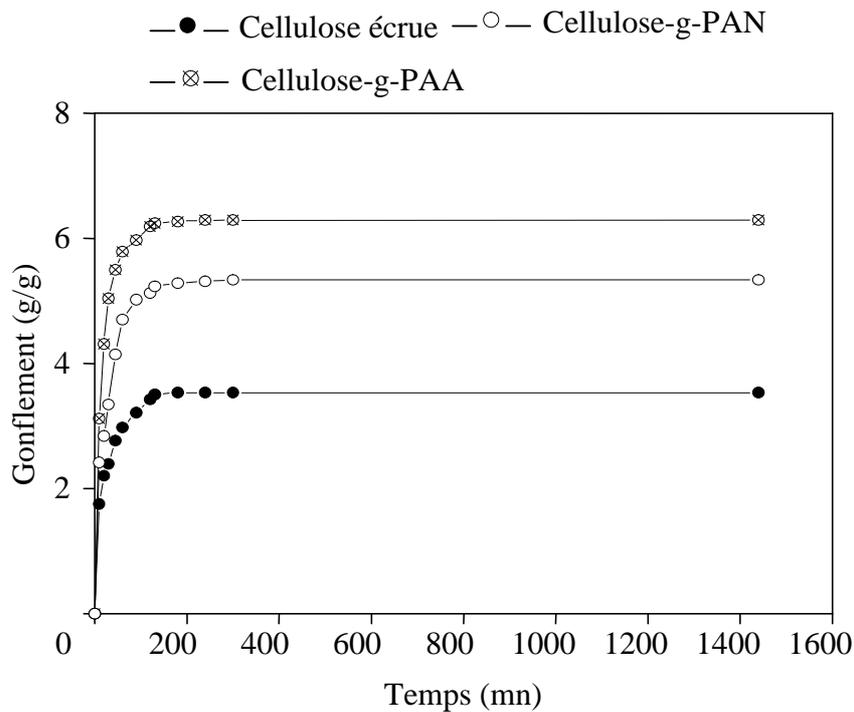


Figure III.13 Courbes de gonflement de la cellulose dans NaCl à 0,9%

Les Figures III.14 et III.15 montrent les mêmes courbes cinétiques pour les échantillons de coton greffés et écrus.

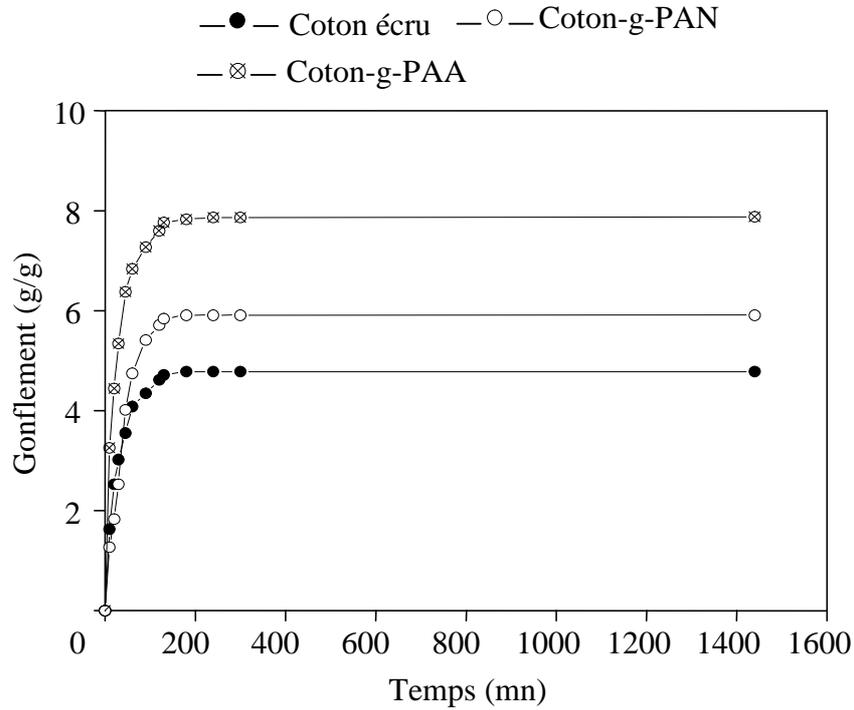


Figure III.14 Courbes de gonflement du coton dans l'eau

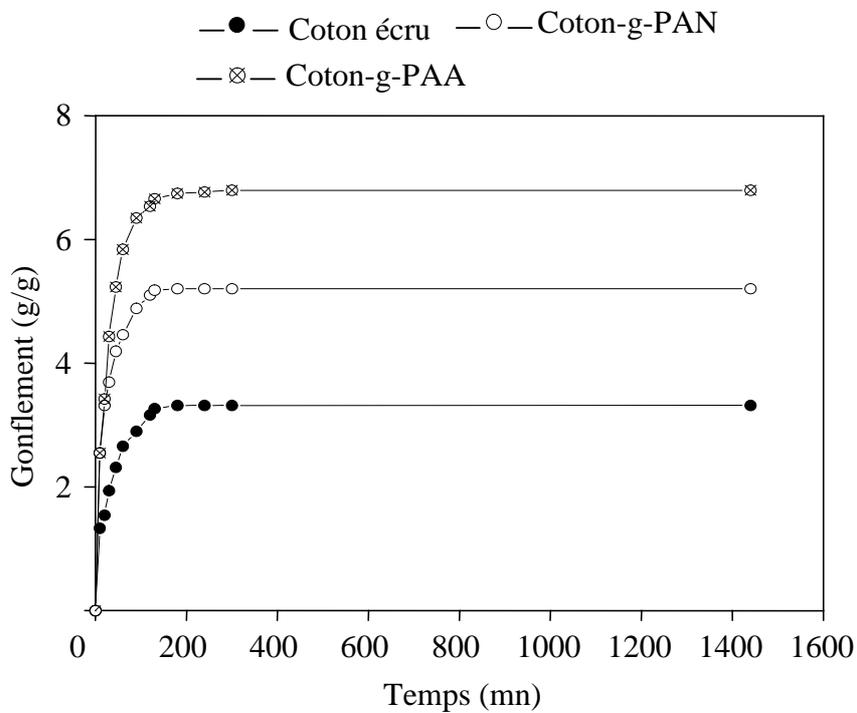


Figure III.15 Courbes de gonflement du coton dans NaCl à 0,9 %

La mesure des caractéristiques d'absorption des fibres donne un résultat complexe composé du gonflement des fibres proprement dit et de l'absorption du liquide dans les capillaires entre les fibres. Les essais d'absorption ont été menés sur des échantillons écrus et greffés. Les propriétés de gonflement des matériaux cellulosiques proviennent des interactions entre les groupes hydroxyles de la cellulose et les molécules d'eau.

La neutralisation des monomères greffés sur le polymère a résulté dans l'introduction des contre ions de sodium. Au début les groupements carboxylate de sodium sont présents sous la forme de sel stable. En contact avec l'eau, les cations sodium (Na^+) se libèrent et s'éloignent, les anions de carboxylate ($-\text{COO}^-$) restent liés aux chaînes du polymère, celui-ci gonfle en raison de la répulsion entre les anions, et les molécules d'eau sont emprisonnées dans le réseau du polymère greffé. Ceci provoque une augmentation de la distance intermoléculaire des chaînes de la cellulose qui va gonfler considérablement. Le gonflement se produit à cause de la quantité accrue de l'eau afin de réduire la pression osmotique, par conséquent, nous retrouvons un équilibre de gonflement dans lequel la différence de potentiel chimique autour du polymère est équilibrée par la pression osmotique. En effet, le potentiel chimique de l'eau dans la structure du polymère est équivalent à celui de l'eau au voisinage.

Une distribution des liquides pratiquement équivalente est observée pour les deux supports fibreux ; la même tendance est constatée dans les deux cas : une rapide absorption puis un étalement avec une saturation analogue aux mêmes intervalles de temps.

Pour les échantillons de cellulose-co-PAA l'absorption a été accrue de plus de 200 % dans l'eau et de 100 % dans la solution saline, la principale raison de cette amélioration du gonflement réside dans l'effet de la pression osmotique des contre-ions Na^+ . Pour la cellulose-co-PAN le gonflement dans l'eau a été amélioré de plus de 100% et dans la solution saline de plus de 50 %.

Le même comportement est observé, mais à un degré moindre pour les échantillons de coton-co-PAA et de coton-co-PAN. Comme nous l'avons expliqué précédemment cette différence de gonflement entre les deux supports fibreux est liée à la nature moins cristalline et plus poreuse de la pâte cellulosique.

Par rapport à l'eau pure, l'analyse de nos résultats montre une baisse des performances des supports quand le liquide absorbé est la solution saline. Ce phénomène de limitation du gonflement en présence de sels a été observé par d'autres auteurs et attribué à l'influence des sels sur les gels polyélectrolytes [62,63]: en effet, à l'équilibre d'absorption, le potentiel chimique de l'eau dans la structure du copolymère est équivalent à celui de l'eau au

voisinage du copolymère. L'addition d'un sel à l'eau conduit à une baisse de potentiel de l'eau autour du copolymère et provoque ainsi une contraction de son réseau interne. Dans ces conditions, le copolymère polyelectrolyte absorbe moins de solution saline que d'eau pure.

Malgré l'hydrolyse les supports copolymérisés avec le PAN ne donnent pas un meilleur comportement en gonflement, le Polyacrylonitrile est connu pour améliorer sensiblement la capacité d'absorption des fibres greffées. Ainsi dans nos résultats, avec un taux de greffage de 94% le PAA greffé donne un pouvoir absorbant de 14 g/g tandis qu'à 20 % de taux de greffage le PAN greffé induit un gonflement de 10 g/g, cependant le pouvoir absorbant augmente en fonction du taux de greffage (Figure III.16).

Les différences constatées dans le gonflement des différents échantillons sont expliquées par le taux de greffage plus élevé obtenu pour les échantillons qui absorbent plus. Ceci est confirmé par les résultats illustrés dans la Figure III.16 où le gonflement le plus conséquent est obtenu pour l'échantillon dont le taux de greffage atteint 94 %.

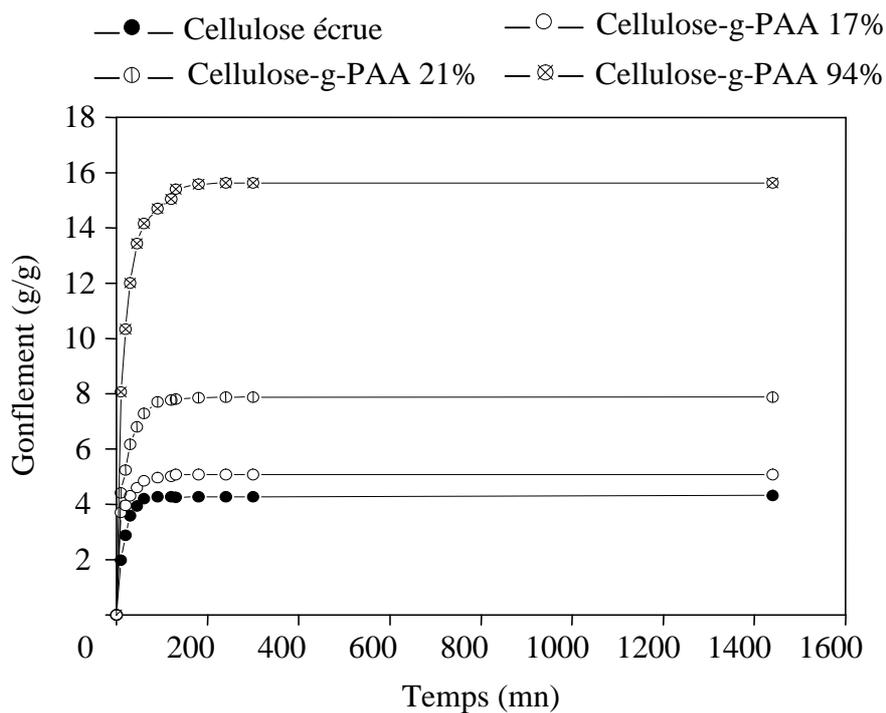


Figure III.16 Influence du taux de greffage du PAA sur le gonflement de la cellulose dans l'eau.

Il faut faire remarquer, cependant, que ce comportement en fonction du taux de greffage n'est valable qu'avec les échantillons non réticulés (en absence d'EDMA). Dans ce registre, nous avons donc étudié l'influence de l'agent de réticulation sur le gonflement des fibres greffées. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure III.17 où nous avons

porté l'évolution du gonflement de la cellulose-co-PAA en fonction de la concentration de l'agent de réticulation (EDMA).

- Cellulose écrue —○— Cellulose-g-PAA 5% EDMA
 —○— Cellulose-g-PAA 3% EDMA —⊗— Cellulose-g-PAA 1% EDMA

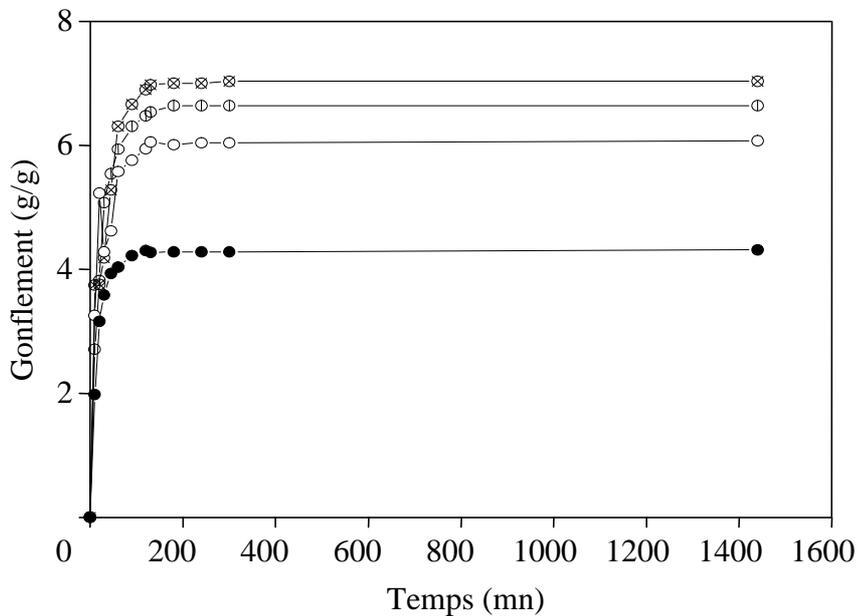


Figure III.17 Influence du taux de réticulation de l'EDMA sur le gonflement de la cellulose dans l'eau.

Nous avons constaté que le gonflement diminue quand le pourcentage de réticulant augmente cela peut être expliquée par le fait que les chaînes relaxées vont se restreindre et seront liées par l'agent de réticulation, c'est à dire qu'elles deviennent très compactes et gênent la capacité d'imbibition du réseau capillaire de la cellulose. Dans ces conditions le gonflement des fibres est inversement proportionnel au taux de réticulation.

III.3.6. Cinétique d'adsorption d'un colorant réactif sur la cellulose greffée :

Les colorants synthétiques sont largement répandus dans les industries telles que les textiles, le cuir, le papier, les plastiques, etc. Ils montrent un éventail de structures chimiques, principalement basées sur les groupes aromatiques et hétérocycliques substitués. Beaucoup de colorants réactifs sont toxiques pour les organismes, ils sont fortement solubles dans l'eau, leur élimination des rejets est difficile par les méthodes de traitement physico-chimiques et biologiques conventionnelles [73, 74].

En général, il y a cinq méthodes principales employées pour le traitement des colorants présent dans les effluents : adsorption, traitement biologique, coagulation et processus à

membrane [75]. Le processus d'adsorption est un des méthodes les plus efficaces d'enlever des polluants de l'eau usée.

En outre, le processus d'adsorption fournit un traitement alternatif, particulièrement si l'adsorbant est peu coûteux et aisément disponible [76]. Beaucoup d'études ont été effectuées sur la possibilité d'adsorbants en utilisant le charbon actif [77,78,79], la chitine [80], la silice [81], l'argile [82] et d'autres [83,84]. Cependant, la capacité d'adsorption des adsorbants n'est pas très grande, pour améliorer l'adsorption les nouveaux adsorbants sont toujours en cours de développement. Le greffage de la cellulose par les dérivés acryliques a donné une solution pour augmenter l'adsorption suite à l'accroissement de l'hydrophilie des fibres.

Il est maintenant admis que le processus d'adsorption en phase liquide est très efficace pour le traitement des polluants organiques, des colorants et des effluents industriels. La cinétique et l'équilibre d'adsorption d'un colorant commercial sur nos supports fibreux, à partir de l'eau, ont été étudiés. Le colorant réactif utilisé est un colorant commercial Bezaktiv Red, les solutions aqueuses ont été préparé par dissolution du soluté (colorant) dans l'eau déionisée aux concentrations requises.

Pour les expériences d'adsorption d'équilibre, une quantité connue de cellulose est immergée dans la solution aqueuse du colorant pendant 48 heures dans un flacon fermé et régulièrement agité. La concentration du colorant est mesurée sur un spectrophotomètre UV/visible Shimadzu U-1202. Chaque essai est répété trois fois dans des conditions identiques. La quantité adsorbée à l'équilibre q_e (g/kg) est déterminée comme suit :

$$q_e \text{ (g/kg)} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (4)$$

où C_0 et C_e sont les concentrations initiale et à l'équilibre de la phase liquide (g/m^3), V le volume de la solution (m^3) et W le poids de cellulose (kg).

Les Figures III.18 et III.19 montrent l'équilibre d'adsorption du colorant sur les échantillons écrus et greffés pour les fibres de cellulose (Fig.III.18) et de coton (Fig.III.19). Ces résultats montrent l'amélioration nette de la fixation du colorant par les supports greffés, les courbes obtenues décrivent une loi de puissance et peuvent corrélérer très bien le modèle de Langmuir (Tab. III.2).

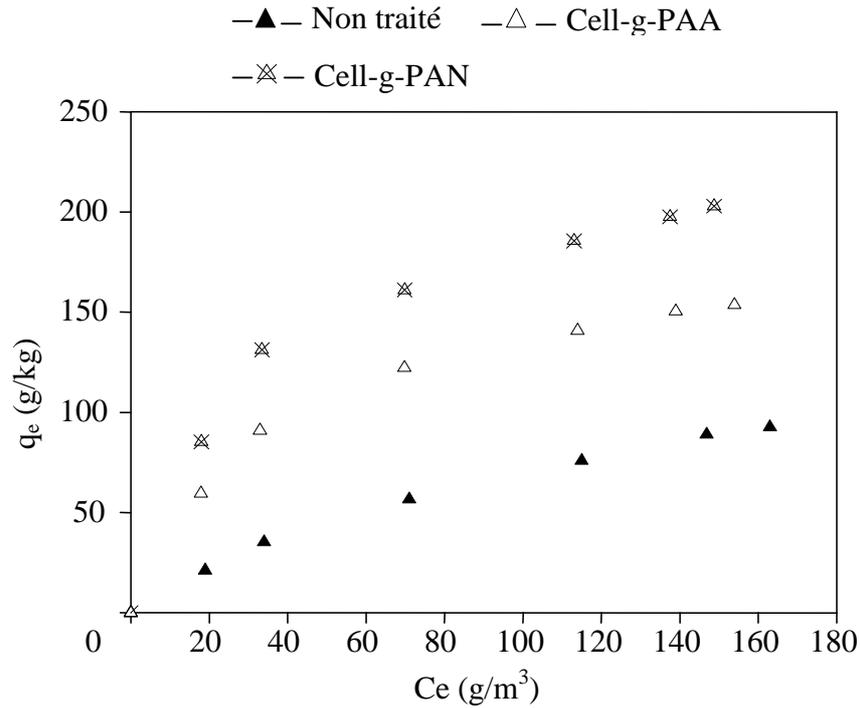


Figure III.18 Courbes cinétiques d'adsorption du colorant réactif sur les fibres de cellulose.

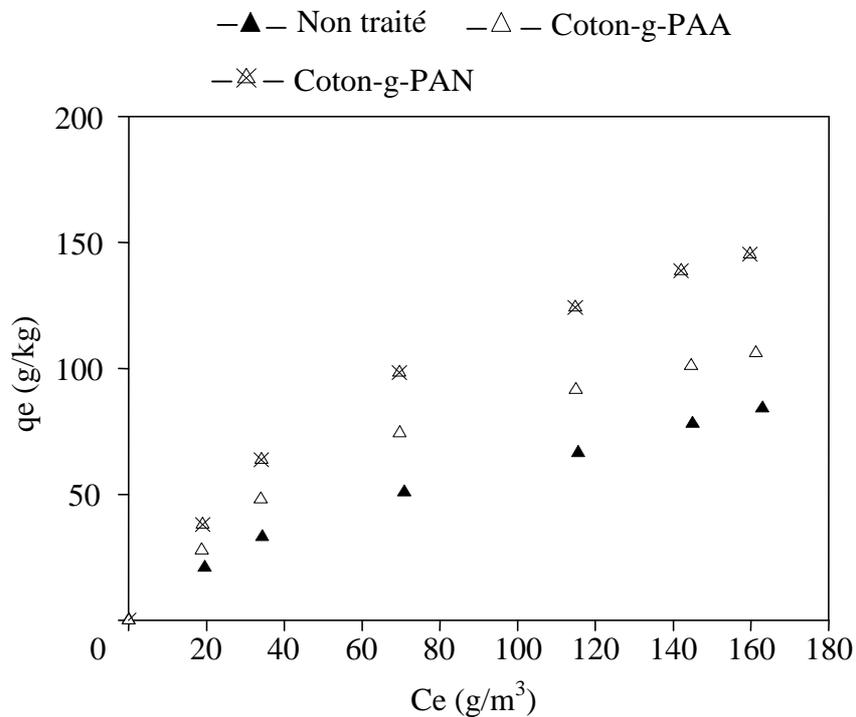


Figure III.19 Courbes cinétiques d'adsorption du colorant réactif sur les fibres de coton.

Ces résultats confirment le rôle plus hydrophile attribué au PAN, la copolymérisation de ce polymère sur la cellulose améliore nettement sa capacité de fixation du colorant. A un

degré moindre, nous observons également une meilleure adsorption avec la cellulose-co-PAA. En comparant les deux supports nous constatons que la cellulose a une capacité meilleure que celle du coton, ce qui semble confirmer les résultats obtenus dans l'étude du gonflement des fibres.

Le tableau suivant montre les valeurs de la capacité de monocouche obtenues à partir de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir, les coefficients de corrélation utilisés pour le traitement des données semblent satisfaisants, de même que la déviation standard.

Tableau III.2. Capacité de monocouche (q_e max.) pour l'adsorption des colorants par la cellulose

Echantillon	q_{\max} (g/kg)	R	SD
Cellulose	165,84	0,9968	0,032
Cellulose-g-PAA	191,20	0,9995	0,0096
Cellulose-g-PAN	243,90	0,9986	0,013
Coton	138,89	0,9986	0,015
Coton-g-PAA	161,03	0,9979	0,026
Coton-g-PAN	210,08	0,9766	0,064

Conclusion

CHAPITRE IV : CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de conférer de nouvelles propriétés à un matériau fibreux cellulosique par greffage chimique de fonctions acryliques.

Afin de confirmer les nouvelles propriétés qui ont été donnée à ce matériau par la fixation du monomère hydrophile, possédant un pouvoir absorbant élevé, une caractérisation physico chimique a été entamée, et à l'issue de laquelle les observations suivantes peuvent être formulées :

- Les spectres FTIR confirment, par l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques, que l'acide polyacrylique et le polyacrylonitrile ont été fixés sur la cellulose.

- Par observation au microscope électronique à balayage, les fibres greffées et copolymérisées ont bien montré une modification de la morphologie dans les fibres, celles greffées apparaissent rondes et plus épaisses par rapport à la cellulose écrue.

- Le comportement des fibres greffées en gonflement dans les liquides montre un mécanisme d'absorption en deux étapes : en premier lieu une absorption rapide et forte dans le réseau capillaire hydrophile des fibres, suivie d'une phase de saturation lorsque l'espacement du réseau fibreux est totalement imbibé et complètement distendu Par rapport à la cellulose écrue, le gonflement des fibres dans l'eau et dans la solution saline a été nettement amélioré. En effet, la structure cohérente des microfibrilles de cellulose écrues limite le gonflement. Par contre, il est connu que le greffage sur la cellulose réduit intrinsèquement la cohésion de structure des fibres, ce qui favorise la croissance des zones amorphes moins structurées, pour une absorption accrue.

Suivant la nature chimique des monomères greffés, et de la solution imbibée, il a été trouvée que la cellulose-co-PAN absorbe plus que la cellulose-co-PAA malgré un taux de greffage plus élevé dans ce dernier cas. La saturation dans l'eau se produit à un niveau plus élevé que dans la solution saline. Nous avons attribué ce fait à une baisse de potentiel de l'eau au tour du copolymère lorsqu'on ajoute un sel à l'eau, ceci conduit évidemment à une contraction du réseau interne de ce copolymère.

- Comme il a été attendu, l'amélioration des propriétés d'absorption de la cellulose lui a conféré une meilleure fixation des colorants réactifs. En effet, à saturation les fibres greffées ont montré une capacité d'adsorption accrue de plus de 60 % par rapport aux fibres écreues. Ce résultat montre l'intérêt d'une application des fibres modifiées dans la décoloration des effluents industriels, par exemple des industries manufacturières très polluantes.

- Nous avons également observé l'influence de la réticulation du réseau des chaînes cellulosiques sur le greffage. Nous avons constaté que le taux de greffage augmente avec l'augmentation de la concentration de l'agent réticulant (EDMA), cependant un fort taux de réticulation réduit le gonflement des fibres ; le réseau du copolymère est plus compact et s'oppose au gonflement.

- Enfin, il faut ajouter que dans notre expérimentation, nous avons constaté que le taux de greffage est influencé par divers facteurs, telles la nature des monomères et du milieu (PH), la nature du substrat pâte de cellulose ou fibres plus longues de coton ou les conditions opératoires : température, durée de dégazage par l'azote, nature et taux de réticulant, concentration des réactifs, nature de l'initiateur.
Une étude plus complète est nécessaire pour définir les meilleures conditions afin d'obtenir une cellulose "positivement" modifiée. De toutes les façons, un compromis est toujours possible de choisir les conditions optimales pour parvenir à fonctionnaliser les fibres de cellulose.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. R.J. Ceresa, Block and Graft Copolymerization, vol.I and II, J. Wiley & S., 1973.
- [2]. V. T. Stannett; J. Burke and V. Weiss, Block and Graft Copolymers, Syracuse University Press, Syracuse, New York, 1973
- [3]. J. D. Wilson, and J. K. Hamilton, Wood Cellulose as a Chemical Feedstock for the Cellulose Esters Industry, *Journal of Chemical Education* 63 (1), 1986.
- [4]. Samuelson and Strömberg, Rappels sur la nomenclature et la conformation des oses, 1966.
- [5]. C. Satge, Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides, thèse doctorat, université de Limoges, 2002.
- [6]. Jacobson, R. A., J. A. Wunderlich, The Crystal and Molecular Structure of Cellobiose, *Acta Crystallographica*, 14 pp. 598-607, 1961.
- [7]. A. Mostad, X-Ray Crystallographic Study of α -Glucose at 140 K, *Acta Chemica Scandinavica*, 48, pp. 276-278, 1994.
- [8]. S.N. Bhattacharyya; D. Maldas, graft copolymerization onto celluloses, *J. polymer Science*, vol,10,pp.171-204,1984.
- [9]. N.A. Ghanem, N.I. Hawady, K. Singer and M. I. Aly, *Eur.Polymer.J*, 15, 1007, 1979.
- [10]. D.N.S. Hon, *J.Polymer. Sci.* , 23, 1487, 1979.
- [11]. D.N.S.Hon, *J.Polymer. Sci.* , Chem. Edn., 18, 1857, 1980.
- [12]. R.J. Ceresa, Block and Graft Copolymer, Ch. 5, p. 65, Butterworth's, London, 1962.
- [13]. C.I. Simionescu ; M. M. Macoveanu and N. Olaru, *Cellulose Chem. Technol.*, 10, 197, 1976.
- [14]. C.I. Simionescu ; M. M. Macoveanu , *Cellulose Chem. Technol.*, 11, 87, 1977.
- [15]. I. Sakata and D. A. I. Goring, *J. Appl. Polym.Sci*, 20, 573, 1976.
- [16]. R. A. Bolto, Separation on functionalized polymer, *Macromolecule Science Chemical. A-* 14, 107, 1980.
- [17]. N. Hachache, Etude sur l'imprégnation d'un Aquatextile en polypropylène : applications environnementales, thèse magister, C.U. Yahia Fares, Médéa, 2005.
- [18]. M. Kaneko and E. Tsuchida, *J. Polymer Science. Macromol. Rev.* 16, 397, 1981.
- [19]. A. Akelah ; A. Moet, *Functionalized polymers and Their Application*, Chapman and Hall, London, First edition, pp. 217-218, 1990.

- [20]. L. Barbe, Mécanismes d'adhérence des leucocytes aux fibres synthétiques. Application à la filtration du sang, thèse université Paris VII, 2001.
- [21]. A. Bhattacharyya ; B.N. Misrab, Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications, C. S. M. Chemicals Research Institute, Chemistry Department, H.P. University, India, p.769, 2004.
- [22]. A. Hebeish ; J. T. Guthrie, The Chemistry and Technology of cellulosic Copolymers, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg- New York, 1981.
- [23]. B.P. Morin, I. P. Breusova and Z. A. Rogovin, Structural and Chemical Modifications of Cellulose by graft copolymerization: Advances in Polymer Science (H.J.Canton et al. Ed.), Vol. 42, Springer-Verlag, New York, p.139, 1982.
- [24]. V. I. Samoilov, Khimicheskaya. Volokna, 1, 41, 1976.
- [25]. J.L. Garnett, Radiat. Physics & Chem, 14, 79 , 1976.
- [26]. V. T. Stannett and J. L. Williams, J. macromolec. Sci. Chem. , A, 10, p. 637, 1976.
- [27]. J. C. Arthur , J. macromolec. Sci. Chem., A, 10, p. 653, 1976.
- [28]. V. T. Stannett and H. B. Hopfenberg, Graft Copolymerization in Cellulose and Cellulose Derivatives, (N. Bikales and L. Segel, Eds.), Vol. 5, Part5, p. 907, Wiley, New York, 1970.
- [29]. J. C. Arthur, Advances in macromolec. Chem., 2, p. 1, 1970.
- [30]. K. Ward, Chemical Modification of paper making Fibers, M. Dekker, p. 167, NewYork 1973.
- [31]. R. Rowell and R. Young, Modified Celluloses, Academic press, p. 171, New York, 1978.
- [32]. M. Le Gall, Méthodes de greffage de la cellulose, Institut Textile de France, Bull. scient.ITF, Vol. 2, n°6, 1974.
- [33]. I.Sakurada, T. Okada and K. Kaji, J. Polym. sci., C, 37, p. 1, 1972.
- [34]. F. A. Blouin and J. C. Arthur, Text. Res. J., 33. p. 727, 1963.
- [35]. S. Saeman- Ind. Eng. Chem., 44, p. 2848, 1975
- [36]. N. Shiraishi, J. L. Williams and V.T. Stannett, Radiat. Phys. Chem., 19, p. 73, 1982.
- [37]. L. J. Bunell, Chim. Appl. 58, 11, , p. 544, Japan, 1963.
- [38]. L.W. Lynch TAPPI, 46, p. 480, 1963
- [39]. W. E. Hanford ; J. R Roland, U.S. F.D., 2, pp. 542- 571, 1971
- [40]. H. J. Hagemeyer ; L. Oglesbye, U.S. F.D., 2, pp. 865-872, 1978.
- [41]. C. Marie, L.J. Bunel, Bull. Soc. Chim. France (3), 29, p. 930, 1983
- [42]. I. M. Kolthoff, E.J. Meehan, E.M. Carr, J. Am. Chem. Soc., 75, p. 1439, 1963.
- [43]. J.C. Milo ; C. Nicolas, J. Polym. Sci., Part A1. Vol 4, P.713, 1966.

- [44]. F. Maher ; J. Weiss, Proc. Roy. Soc., A 147, p.332, London, 1964.
- [45]. J.M. Baxendale; M.G. Evans ; G.S. Park, Tans. Faraday Soc., 155, p. 42, 1966.
- [46]. I. M. Kolthoff. ; A.I. Medalia, J. Amer. Chem. Soc., 71, p.3777, 1969
- [47]. CSST- Service du répertoire toxicologique : Nitrate d'amonium cérique, 2005
- [48]. A.A. Katal ; V.K. Kuleshresta ; R.M. Marchessallt, J. Polym. Sci. 2, p. 403, 1973.
- [49]. Science et Technique, Vol. 97, 1, p. 19, Janvier 1967.
- [50]. G.N. Richards, J. Appl. Poly. Sci., 5, p. 553, 1961.
- [51]. Z. Rogovine ; A. T'ung Sun ; A.D. Virnik ; N.M. Khvostenko, Vyssok. Molekul. Soedin, 4, p.571, 1972.
- [52]. M. Goodman ; C. Horowitz, I.U.P.A.C Congress, Montréal, 1971.
- [53]. R. W. Fassinger ; J. S. Conte, Belgian Patent 646 248, October 8, 1964. British Patent 059 641, February 22, 1966, N.S. Patent 3 30 784, September 11, 1967. German Patent 1 468 965, March 6, 1969.
- [54]. M. Zilkha, Europ. Polym. Vol. 5, p. 315, 1995.
- [55]. N. P. Davis, J. L. Garnett and R. G. Urguhart, J. Polym. Sci. Polym. Symp., 55, p. 287, 1976.
- [56]. C.H. Ang ; J. L. Garnett ; R. Levot ; M. A. Long and K. J. Kenneth, J. macromolec. Sci. Chem., A, 17, p. 87, 1982.
- [57]. N. Geacintov ; J.J. Hermans, J. Appl. Polym. Sci., 3, p. 54, 1970.
- [58]. G. Gurdag ; Y.M. Muzaffer ; A. Gurkaynak, Graft Copolymerization of Acrylic Acid on Cellulose: Reaction Kinetics of Copolymerization. J. Appl. Polym. Sci., Vol. 66, pp.929- 934, 1997.
- [59]. O.Y Mansour ; Z. A. Nagieb, A H. Basta, Graft Polymerization of Some Vinyl Monomers onto Alkali-treated Cellulose, J. Appl. Polym. Sci., vol. 49, pp. 1147-1158, 1991.
- [60]. P. Lepoutre ; S. H. Hui, and A. A. Robertson, The Water Absorbency of Hydrolyzed Polyacrylonitrile-Grafted cellulose fibers., J. Appl. Polym. Sci.,Vol. 17, pp. 3143-3156, 1978.
- [61]. Y. O. Mansour ; A. Nagaty, Some Aspects of Graft Polymerization of Vinyl Monomers onto Cellulose by Use of Tetravalent Cerium VI. , J. Appl. Polym. Sci., vol. 23, pp. 2425-2434, 1979.
- [62]. M. J. Fernandez, I. Casinos, G.M. Guzman, Makromol. Chem., 191, pp. 1287-1299, 1990.
- [63]. E. Rezai, R. R. Warner, J. Appl. Polym. Sci, vol. 65, pp. 1463- 1469, 1997.

- [64]. G. Gurdag ; G. Guçlu ; S. Ozgumus, Graft Copolymerization of Acrylic Acid onto Cellulose: Effects of Pretreatments and Crosslinking Agent., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol, 80, pp. 2267-2272, 2001.
- [65]. D. Aliouche ; N. Djelali., Grafting of Acrylic Monomers onto Cellulose., Influence on Fibre Absorbency., *Phys. & Chem. News*, vol. 25, pp. 34-41, 2005.
- [66]. A. Hebeish ; M. H. El-Rafie ; M. A. El-Kachouti and E.El-Sisi, *Angew. makromolek. chem*, 93, p. 97, 1981.
- [67]. A. Hebeish ; M.M. El-Rafie ; M.A. El-Khachouti and F. El-Sisi, *J.appl. polym. Sci.*, 26, p. 3955, 1981.
- [68]. S. K. Kar ; P.L. Nayak and G. Sahu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edn.* 19, p. 1581, 1981.
- [69]. D. S. Varma and V. Narasinhham, *J.Appl. Polym. Sci.*, 19, p. 26, 1975.
- [70]. Z.A. Rogovin and R.M. Livshits, *Bull. Inst. Politehnic Din Iasi. Vol. 16 N° 1-2, Setia II Chemie Industiala*, p. 297, 1970.
- [71]. R. M. Reinhardt ; J.C. Arthur.and L.L. Muller. *J. Appl. Polym. Sci.*., vol. 24, p. 1739, 1979.
- [72]. S. Dilli, J.L. Garnett, E.C. Martin and D.H. Phuoc. *J. polym. sci., C. 37.* p. 57, 1972.
- [73]. J.M. Chern ; S.N. Huang, Study of non linear wave propagation theory: 1. Dye adsorption by activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, p. 253e7, 1998.
- [74]. M. Ozacar ; I.A. Sengil, Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, B98, p. 211, 2003.
- [75]. GM Walker ; L. Hansen ; J.A. Hana ; S.J. Allen, Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents, *Water Res.*.,37 p. 2081, 2003.
- [76]. C. Namasivayam ; R. Radhika ; S. Suba, Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith, *Waste Management*, 21, p. 381, 2001.
- [77]. X.Y. Yang ; B. Al-Duri, Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 83, p.15, 2001.
- [78]. G. McKay, The adsorption of dyestuffs from aqueous solution using activated carbon: analytical solution for batch adsorption based on external mass transfer and pore diffusion, *Chem. Eng. J.*, 27, p. 187, 1983.
- [79]. I. Uzun ; F. Guzel, Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents. *Turk. J. Chem.*, 24, p. 291, 2000.

- [80]. G. McKay ; H.S. Blair ; J. Gardner, Rate studies for the adsorption of dyestuffs onto chitin, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 95, p. 108, 1983.
- [81]. G. McKay ; M.S. Otterburn ; A.G. Sweeney, Surface mass transfer processes during colour removal from effluent using silica. *Water Res.*, 15, p. 327, 1991.
- [82]. V.V. Sethuraman ; B.C. Raymahashay, Colour removal by clays. Kinetic study of adsorption of cationic and anionic dyes. *Environ. Sci. Technol.*, 9, p. 1139, 1975.
- [83]. R.W. Frei ; H. Zeitlin, The factors affecting the reflectance spectra of some dyes adsorbed on alumina, *Anal. Chim. Acta*, 32, p. 32, 1965.
- [84]. D. Roy ; P.N. Greenlaw ; B.S. Shane, Adsorption of heavy metals by green algae and ground rice hulls, *J. Environ. Sci. Health*, A28, p. 37, 1993.
- [85]. T.C. Yang ; R.R. Zall, Adsorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, pp. 168–172, 1984.
- [86]. E. Onsoyen ; O. Skaugrud, Metal recovery using chitosan, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 49, pp. 395-404, 1990.
- [87]. R.A. Muzzarelli, Chitin and its derivatives: new trends of applied research, *Carbohydr. Polym.*, 3, pp. 53–75, 1983.
- [88]. E. Guibal ; I. Saucedo ; M. Jansson-Charrier ; B. Delanghe ; P. Le Cloirec, Uranium and vanadium sorption by chitosan and derivatives, *Water Sci. Technol.*, 309, pp. 183–190, 1994.
- [89]. G. McKay ; G.R. Prasad ; P.R. Mowli, Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solutions by low-cost materials, *Water Air Soil Pollut.*, 29, pp. 273–283, 1986.
- [90]. E. Guibal ; C. Milot ; J.M. Tobin, Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, pp. 1454–1463, 1998.
- [91]. C.P. Huang ; Y.C. Chung ; M.R. Liou, Adsorption of Cu II and Ni II by pelletized biopolymer, *J. Hazard. Mater.*, 45, pp. 265–277, 1996.
- [92]. R.S. Juang ; R.L. Tseng ; F.C. Wu ; S.H. Lee, Adsorption behaviour of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70, pp. 391–399, 1997.
- [93]. G. McKay ; H.S. Blair ; J.R. Gardner, Adsorption of dyestuffs on chitin. External mass transfer processes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, pp. 4251–4261, 1982.
- [94]. G. McKay, Mass transfer processes for the adsorption of dyestuffs on chitin, *Chem. Eng. Process., J. Appl. Polym. Sci.*, 21, pp. 41–51, 1987.

- [95] F.C. Wu ; R.L. Tseng ; R.S. Juang, Role of pH in metal adsorption from aqueous solutions containing chelating agents on chitosan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, pp. 270–275, 1999.
- [96]. H. Ishii ; M. Koyama ; T. Mitani, Removal of organic acids by highly swollen chitosan beads, *J. Environ. Sci. Health, A* 30, pp. 945–950, 1995.
- [97]. R.Y. M. Huang and P. Chandramouli, Structure and Properties of Cellulose Graft Copolymers. III. Cellulose-Methyl Methacrylate Graft Copolymers Synthesized by the Ceric Ion Method, *J. Polymer Sci. Part A-1* vol. 7, pp. 1393-1405, 1969.
- [98]. C. I. Simionescu ; F. Denes ; M. Macoveanu ; G. Cazacu ; M. Totolin ; S. Percec and D. Bahaur, *Cellulose Chem. Technol.*, 14, p. 869, 1980.
- [99]. S. Amani ; M.H. Baouab ; A. Bartegi, Traitement et réutilisation des rejets en eaux usées riches en colorant des industries textiles, Institut Supérieur de Biotechnologie de Monastir (ISBM), Laboratoire de Biochimie et Environnement, Tunisie.