

## Greffage Radiochimique de l'Acide Acrylique sur les Fibres de Polyester

J. C. BONNEFIS et J. R. PUIG, *Commissariat à l'Energie Atomique, Laboratoire du Groupe d'Application du Rayonnement, Service de Physico-Chimie Appliquée, Centre d'Etudes Nucléaires De Saclay, Saclay, France*

### Synopsis

Le greffage par irradiation directe de fibres de polytéréphtalate d'éthylène glycol en contact avec des solutions aqueuses d'acide acrylique a été étudié dans les conditions suivantes: (a) irradiation par rayonnement gamma de  $^{60}\text{Co}$  entre 10.000 et 100.000 rads/hr pour des doses allant jusqu'à 1 Mrad; (b) irradiation par faisceau d'électrons des fibres imprégnées, avec des doses allant jusqu'à 4,5 Mrad. Les essais utilisant les rayons gamma se sont déroulés à des températures comprises entre 0°C et 90°C. Les influences des concentrations en monomère et en inhibiteurs sélectifs de l'homopolymérisation ont permis le choix des conditions opératoires les meilleures. La vitesse initiale de greffage est une fonction complexe du débit de dose puisqu'elle passe par un maximum vers  $2,5 \cdot 10^6$  rad par heure à la température ambiante. La vitesse de greffage qui diminue avec la dose pour éventuellement s'annuler est une fonction croissante de la température. Deux énergies d'activation globales interviennent: 5,10 Kcal/mole entre 0°C et 55°C et 1,46 Kcal/mole au dessus de 55°C. Les fibres greffées contenant jusqu'à 40% de polyacide acrylique manifestent des propriétés intéressantes vis-à-vis de la reprise d'humidité, de l'affinité tinctoriale et de l'électricité statique, alors que leurs propriétés mécaniques ne sont pratiquement pas affectées. Les taux de greffage les plus utiles sont compris entre 15% et 20%.

### INTRODUCTION

En raison des excellentes propriétés des fibres polyesters, leurs modifications par greffage, particulièrement par voie radiochimique, ont été moins étudiées que celles des autres fibres synthétiques. Néanmoins, un certain nombre de travaux ont été effectués en vue surtout de greffer des agents antistatiques et d'améliorer les propriétés tinctoriales.

En 1958, Roberts et ses collaborateurs<sup>1</sup> ont réalisé le greffage de l'acide méthacrylique, par la méthode de préirradiation. En employant la même technique, Houlton et Thomas<sup>2</sup> ont effectué, en 1961, le greffage de la vinyl-4-pyridine pure sur les fibres de Terylène. Toujours avec cette méthode utilisant la décomposition des peroxydes, il convient également de signaler les travaux de Ballantine et Glines<sup>3</sup> en 1963 avec le styrène et ceux que Zielinski et ses collaborateurs<sup>4</sup> ont effectués récemment avec la vinyl-4-pyridine, l'acide acrylique, et l'acide méthacrylique.

Utilisant la méthode directe, Araki et ses collaborateurs<sup>5</sup> ont étudié en 1960 le greffage de monomères tels que le styrène et le méthacrylate de méthyle.

Enfin, dans une étude générale sur le greffage en phase vapeur de plusieurs monomères sur tous les types de fibres, Armstrong et Rutherford<sup>6</sup> ont rassemblé un certain nombre de résultats sur le greffage des fibres de polyesters.

Pour prétendre améliorer significativement les fibres de polyesters par la voie du greffage, il faut s'efforcer de conférer à ces fibres un caractère hydrophile qui permettrait de diminuer de façon appréciable leurs principaux inconvénients: faible affinité tinctoriale, forte charge électrostatique, affinité pour les salissures qui proviennent en grande partie de la très faible absorption d'eau de ce textile (0,4% en atmosphère standard, 20°C, 65% H.R.).

Outre ces considérations techniques, il faut également signaler l'intérêt économique d'un greffage sur cette fibre particulière: compte tenu du fait que les polyesters sont les fibres synthétiques dont le prix de revient dans les circonstances présentes est le plus élevé, le coût relatif du greffage sera, dans ce cas, le plus faible.

### CONDITIONS EXPERIMENTALES

Des échantillons d'environ 400 mg de fibres en bourre étaient scellés sous vide dans des ampoules en Pyrex, renfermant une solution aqueuse à 50% en acide acrylique.

Ces ampoules étaient ensuite soumises pendant des temps variables aux rayons gamma d'une source de 10 KCi nominale de cobalt 60 (4 KCi à l'époque de ce travail) dont la dosimétrie a été déterminée par référence au dosimètre de Fricke [ $G(\text{Fe}^{3+}) = 15,5$ ]. L'intensité d'irradiation était comprise entre 10.000 et 100.000 rads/hr.

Les ampoules étaient, soit irradiées dans l'air à 20°C, soit dans un thermostat pour les autres températures allant jusqu'à 90°C.

L'acide acrylique (Touzard et Matignon) était distillé deux fois sous vide partiel.

Nous avons utilisé des fibres de Tergal (Rhodiaceta), soit en bourre (titre: 1,5 deniers) de diamètre moyen 40  $\mu$ , soit en fils continus (45 deniers, 23 brins). Ces fibres étaient lavées à l'éther éthylique et dégraissées en bain alcalin.

Le taux de greffage est mesuré par l'augmentation relative du poids de l'échantillon en % du poids initial, soit:

$$\frac{P - P_0}{P_0} \times 100$$

où  $P$  est le poids de la fibre modifiée et  $P_0$  est le poids initial. La vitesse de greffage est exprimée en % de monomère greffé par heure.

## RESULTATS

Les fibres de polyesters ont été greffées par la méthode radiochimique directe avec des solutions aqueuses à 50% d'acide acrylique, saturées de sel de Mohr (le sel de Mohr inhibant sélectivement l'homopolymérisation de l'acide acrylique).

Nous avons étudié l'influence des paramètres suivants: dose, intensité, température, inhibiteur d'homopolymérisation, nature des fibres. Nous avons également examiné l'effet des concentrations de la solution en monomère et en inhibiteurs.

## Influence de la Dose et de l'Intensité d'Irradiation

La Figure 1 représente le taux de greffage des fibres en fonction du temps d'irradiation, à différentes intensités.

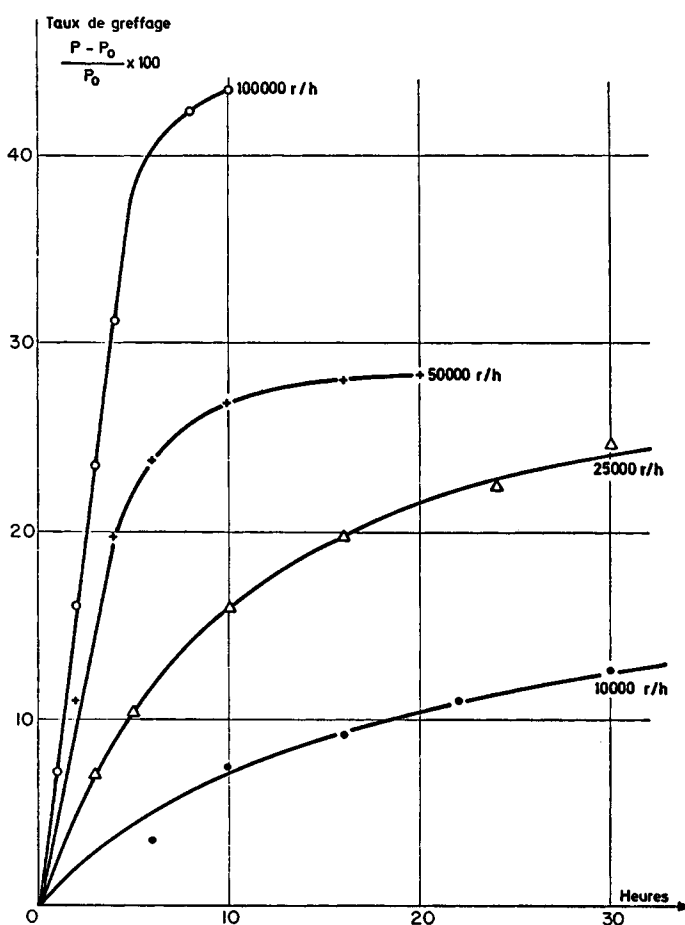


Fig. 1. Variation de la quantité d'acide acrylique greffée en fonction du temps d'irradiation à différentes intensités.

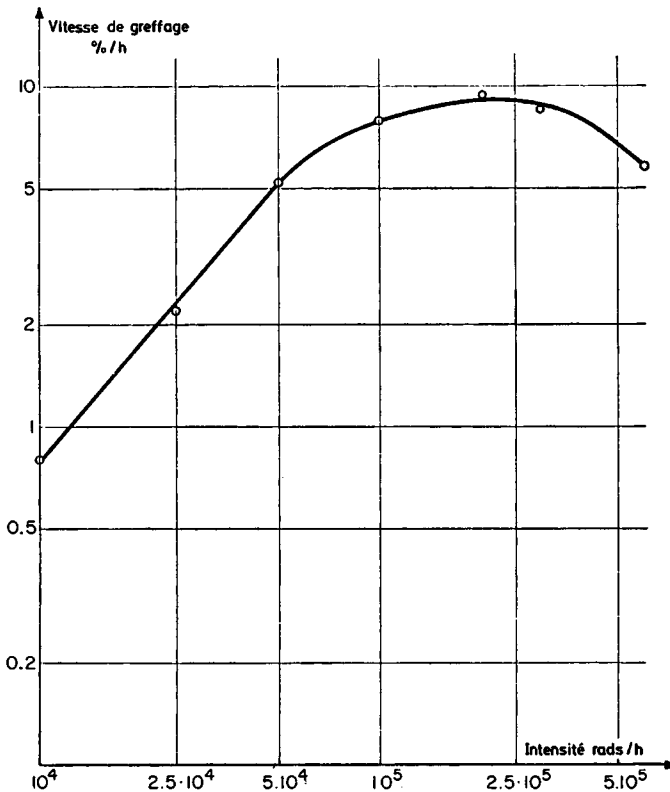


Fig. 2. Influence de l'intensité d'irradiation sur la vitesse de greffage.

Les courbes obtenues montrent une vitesse initiale constante, fonction croissante de l'intensité. Puis la réaction se ralentit et les courbes tendent vers un palier horizontal correspondant à un taux de greffage limite. La hauteur de ce palier croît avec l'intensité.

En ce qui concerne l'influence de l'intensité, la vitesse initiale de greffage vérifie la relation  $V_1 = K.I^{0.83}$  pour les faibles intensités (Fig. 2).

Pour des intensités supérieures, la courbe s'incurve vers l'axe des abscisses et présente un maximum pour une intensité de 250.000 rads/hr.

### Influence de la Température d'Irradiation

Les expériences ont été réalisées dans un domaine de températures compris entre 0°C et 90°C.

La vitesse initiale du greffage croît avec la température d'irradiation. La Figure 3 représente un diagramme d'Arrhénius des pentes initiales des courbes de greffage obtenues à deux intensités: 15.000 et 30.000 rads/hr. Les deux courbes présentent un point de cassure entre 50°C et 60°C; se fait suggère qu'il existe une transformation dans le système à une température d'environ 55°C. Or on connaît un point de transition du poly-

téréphtalate d'éthylène à 70°C, la différence entre ces deux températures pouvant s'expliquer par la présence de monomère qui plastifie le polymère et abaisse ainsi la température de transition.

Les énergies d'activation moyennes calculées d'après les points expérimentaux sont de 5,16 kcal entre 0°C et 55°C et 1,46 Kcal entre 55°C et 90°C. Il est difficile de tirer des conclusion de ces valeurs, car les énergies

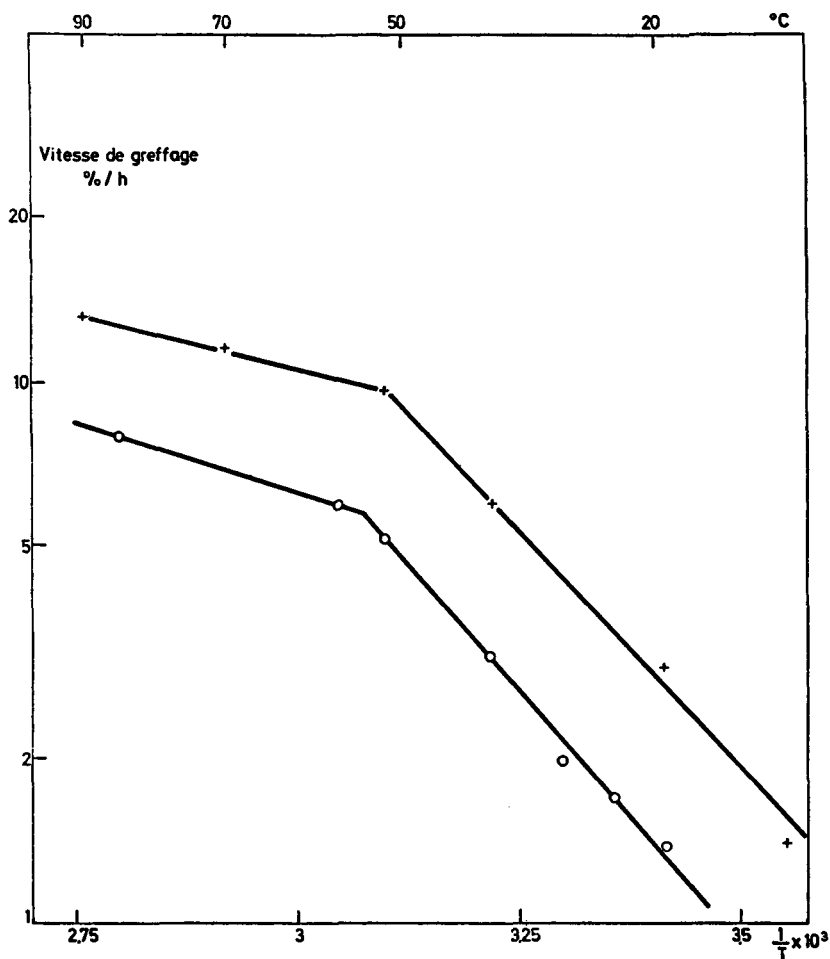


Fig. 3. Détermination des énergies d'activation de la réaction. Intensité d'irradiation. (+) 30.000 rads/hr; (O) 16.000 rads/hr.

d'activation obtenues dans des systèmes comme celui-ci sont influencées par divers facteurs importants comme la diffusion du monomère et la viscosité du milieu réactionnel.

Des expériences effectuées à 20°C, 52°C, et 90°C ont montré que, pour une intensité d'irradiation donnée de 30.000 rads/hr, le taux de greffage

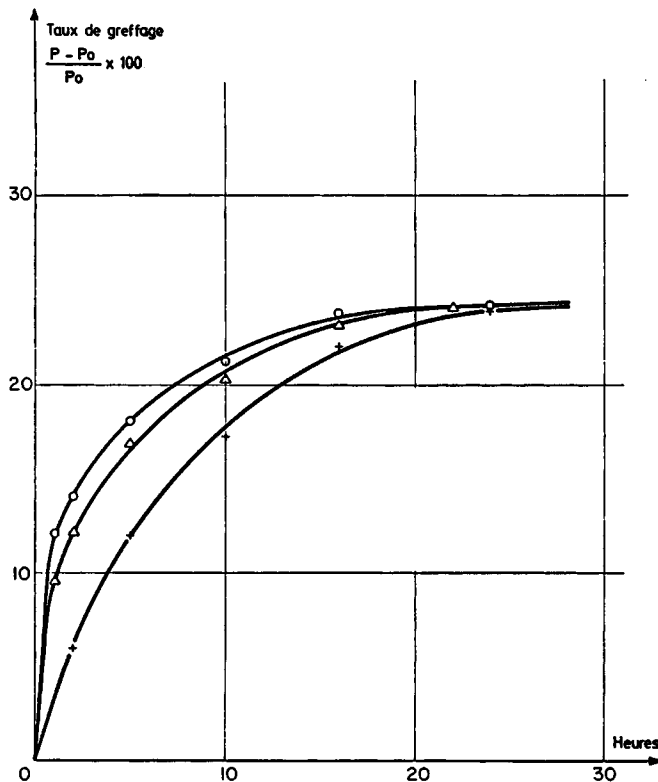


Fig. 4. Influence de la température sur la réaction de greffage ( $I = 30.000$  rads/hr): (+)  $20^{\circ}\text{C}$ ; ( $\Delta$ )  $52^{\circ}\text{C}$ ; (O)  $90^{\circ}\text{C}$ .

limite ne variait pas avec la température à laquelle avait lieu la réaction (Fig. 4).

### Influence des Concentrations

**Concentration en Inhibiteur.** Le sulfate ferreux est un inhibiteur très efficace de la polymérisation de l'acide acrylique.<sup>7</sup> Dans le système étudié, on a montré qu'en deçà de  $10^{-2}$  mole/l. de sel de Mohr, la réaction de greffage était masquée par la prise en gel de la solution, tandis que pour des solutions saturées (concentration de  $3 \cdot 10^{-2}$  mole/l.) les vitesses de polymérisation très ralenties permettaient l'étude de greffage dans de bonnes conditions, la vitesse de ce dernier ne paraissant pas affectée par la présence de l'inhibiteur qui exerce donc un effet spécifique.

Le chlorure cuivrique a des effets semblables avec toutefois de légères différences allant dans le sens d'un plus grand ralentissement de la polymérisation mais aussi d'un léger empêchement du greffage (Tableaux I et II).

**Concentration en Monomère.** L'effet de la concentration en monomère a été examiné à  $20^{\circ}\text{C}$ . On observe que le taux de greffage obtenu, toutes

TABLEAU I  
Influence de la Concentration en Sel de Mohr<sup>a</sup>

N° des solutions	Sel de Mohr, mole/l.	Conversion, %	Taux de greffage
I	0	—	—
II	10 <sup>-3</sup>	—	—
III	10 <sup>-2</sup>	19,6	19,7
IV	3 · 10 <sup>-2</sup>	9,3	19,8
	(saturation)		
V	5 · 10 <sup>-2</sup>	9,6	20,3
VI	10 <sup>-1</sup>	9,7	20
VII	5 · 10 <sup>-1</sup>	9,1	19,3

<sup>a</sup> Conditions d'irradiation: temps 16 hr, intensité 25.000 rads/hr.

TABLEAU II  
Influence de la Nature de l'Inhibiteur

	250.000 rads	400.000 rads
Taux de conversion, %		
Avec sel de Mohr	4,1	9,3
Avec CuCl <sub>2</sub>	3,9	9,5
Taux de greffage, %		
Avec sel de Mohr	16,1	19,8
Avec CuCl <sub>2</sub>	14,8	18,2

choses égales d'ailleurs, très faible pour les solutions de titre inférieur à 25%, se met à croître très rapidement avec la concentration pour rester constant dans l'intervalle 40–60%. Au delà de 70% l'effet retardateur du sel de Mohr devient inefficace et la prise en gel de la solution empêche l'observation du greffage. Ces constatations ont donc conduit à choisir la concentration fixe de 50% pour toute l'étude expérimentale.

### Etude du Gonflement

Nous avons examiné le gonflement des fibres dans une solution à 50% d'acide acrylique et dans l'eau. Le taux de gonflement est exprimé par la différence entre le poids de la fibre gonflée et le poids de la fibre sèche en % du poids de la fibre sèche:

$$\frac{P_g - P_0}{P_0} \times 100.$$

Dans les deux solutions (Fig. 5), on observe un gonflement rapide pendant environ les deux premières heures puis un ralentissement du gonflement qui se poursuit pendant plusieurs heures et conduit à un palier horizontal représentant un gonflement limite. On observe une nette augmentation de la vitesse de gonflement des fibres pour des taux de greffage croissants.

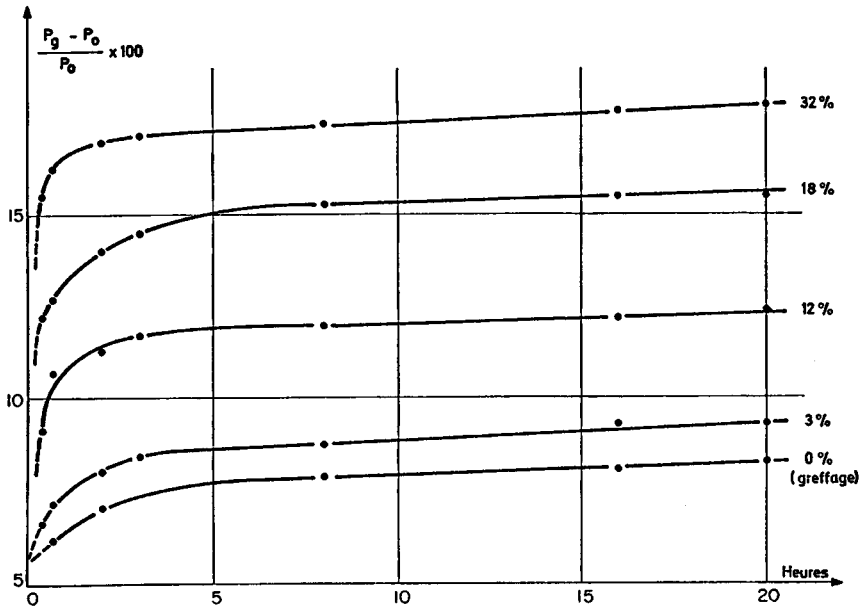


Fig. 5. Gonflement dans l'eau des fibres de polyesters en fonction du temps pour différents taux de greffage (température 20°C).

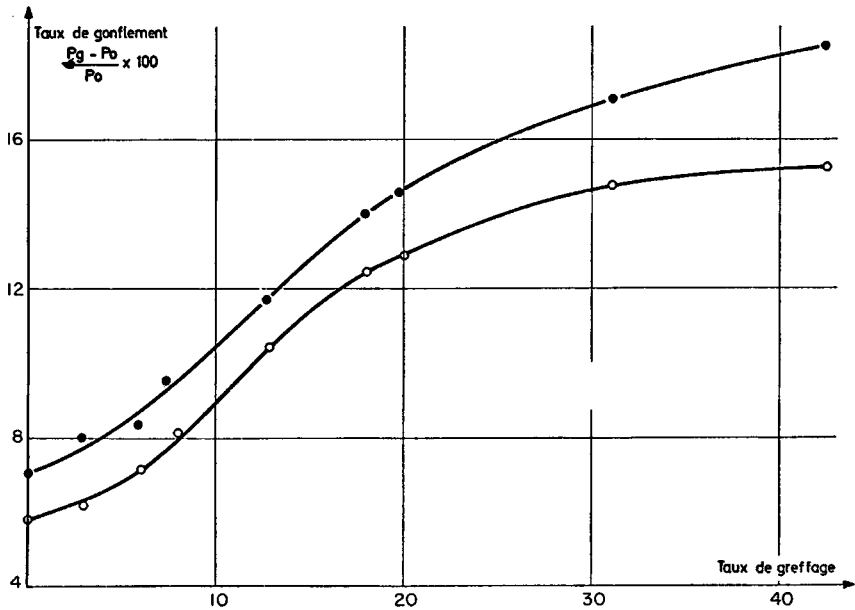


Fig. 6. Variation du gonflement limite des fibres en fonction du taux de greffage. Solution: (●) eau; (○) eau/monomère 50/50.



Les courbes de Figure 6 représentent la variation du taux de gonflement limite dans les deux milieux étudiés, en fonction du taux de greffage, à une température de 20°C. On constate que le taux de gonflement croît d'abord assez rapidement, puis se ralentit régulièrement. Il nous est seulement possible d'en déduire que le rapport existant entre le taux de gonflement et le taux de greffage est complexe.

D'autre part, la courbe représentative du gonflement dans la solution de monomère demeure en dessous de celle du gonflement dans l'eau. Il est également intéressant de remarquer que la vitesse de gonflement varie de la même façon avec le taux de greffage que le gonflement limite.

Les deux solutions dans lesquelles le gonflement a été étudié présentent des différences importantes. L'eau, bon solvant du polyacide acrylique, gonfle facilement les branches greffées; par contre, les greffons gonflent peu dans le monomère, puisque l'acide acrylique ne dissout pas son homopolymère.

Avec un composé macromoléculaire fortement cristallin comme le polytéréphthalate d'éthylène, un liquide ne peut pénétrer que dans les domaines amorphes, régions où la cohésion des chaînes macromoléculaires est la plus faible. Mais ce gonflement ne change que très peu l'écartement des chaînes dans les domaines cristallins où elles se trouvent ordonnées en réseau. Cette structure cristalline est certainement responsable de la faible vitesse de gonflement de cette fibre.

On peut donc avancer que le gonflement est tout d'abord produit par un certain déploiement des branches greffées de polyacide acrylique, dans les domaines amorphes; puis le gonflement se ralentit et correspond alors aux tensions créées par le déploiement précédent sur les chaînes cristallines.

Il est donc probable que la présence de ces zones cristallines gêne la réaction de greffage puisque la pénétration du monomère dans ces zones est très lente ou même impossible. Il en résulte que la greffage doit avoir lieu préférentiellement dans les zones amorphes et que le copolymère obtenu renferme une structure hétérogène comprenant des zones faiblement greffées à côté de zones riches en branches greffées.

### Rendement du Greffage

En vue d'une éventuelle application de ce greffage, il nous a paru intéressant de déterminer le rendement  $\rho$  de la réaction qui correspond au rapport

$$\frac{\text{quantité de monomère greffée}}{\text{quantité de monomère greffée} + \text{quantité de monomère polymérisée}}$$

En fait, cette valeur dépend essentiellement de la quantité de solution de monomère initialement introduite au contact de la masse constante des fibres. Dans notre étude, toutes les expériences ont été effectuées avec 30 cm<sup>3</sup> de solution de monomère et avec 400 mg de fibres.

Les résultats figurant dans le Tableau III montrent que, dans ces conditions, pour un taux de greffage et une dose donnés, le rendement est

TABLEAU III  
Rendement du Greffage Pour des Taux de Greffage Constants et des Doses  
d'Irradiation Constantes

	Rendement du greffage, %			
	100.000 rad/hr	50.000 rad/hr	25.000 rad/hr	10.000 rad/hr
Taux greffage				
10%	57	40	25	6,5
20%	45	32	9	—
Dose				
250.000 r	25,6	21,5	10	4,3
500.000 r	9,5	6,6	4,5	—

d'autant meilleur que l'intensité est plus grande. D'autre part, pour une intensité donnée, le rendement diminue très fortement avec la dose

### Etude de l'Homopolymérisation

La Figure 7 représente l'augmentation du taux d'homopolymérisation en présence d'inhibiteur en fonction du temps d'irradiation, aux différentes intensités pour lesquelles le greffage a été étudié. Les courbes obtenues

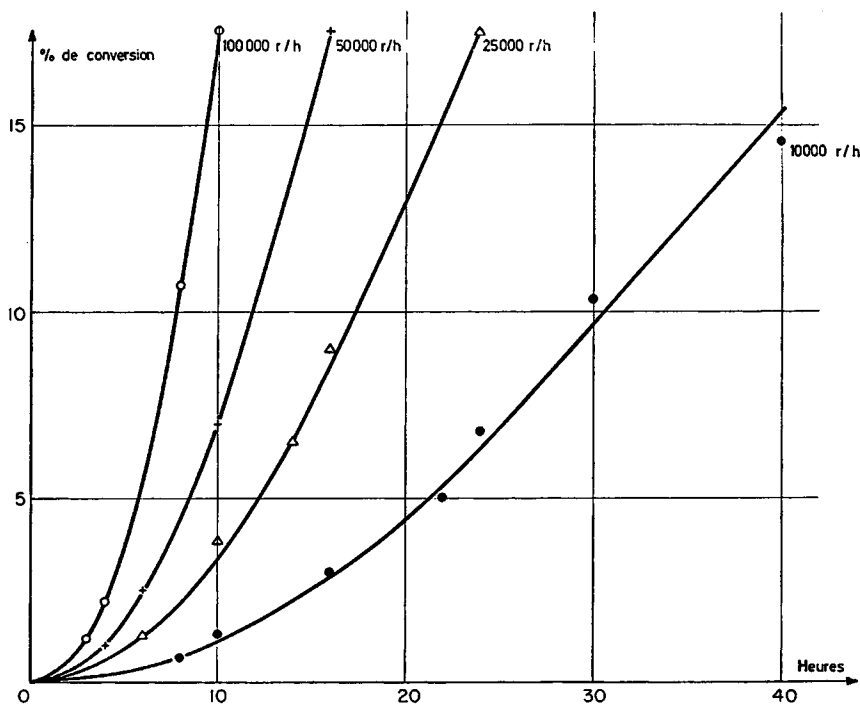


Fig. 7. Influence du temps d'irradiation sur la conversion de monomère en homopolymère à différentes intensités.

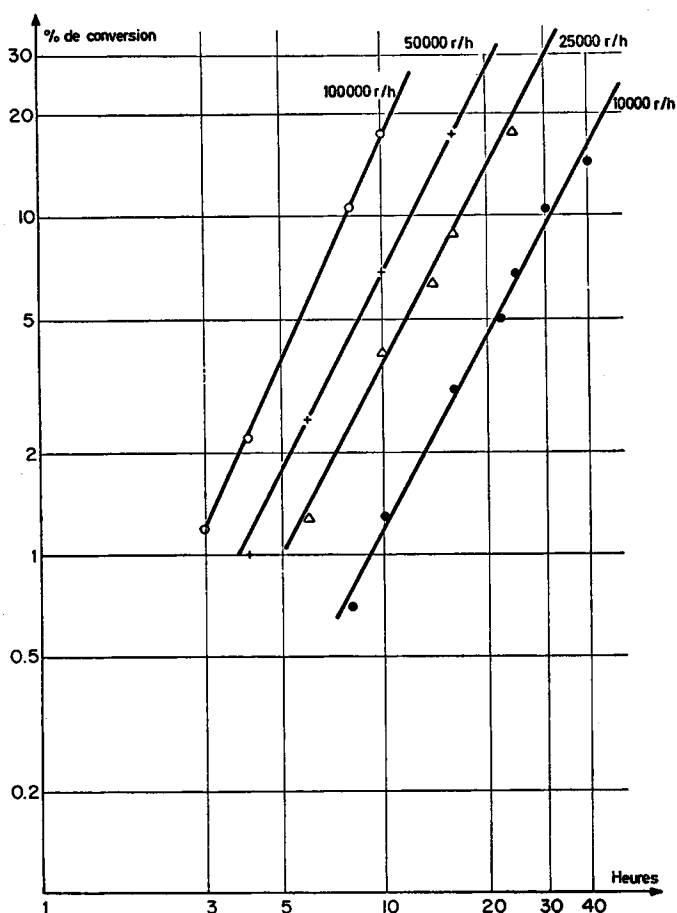


Fig. 8. Influence du temps d'irradiation sur la conversion de monomère à différentes intensités (coordonnées logarithmiques).

présentent une courbure régulière, dirigée vers l'axe des ordonnées, caractéristique des phénomènes autoaccélérés.

La cinétique de la réaction apparaît plus clairement, lorsqu'on représente ces courbes en échelles logarithmiques (Fig. 8). Dans un grand intervalle de conversion, nous obtenons des droites sensiblement parallèles dont les pentes sont environ égales à 2.

Ce type de réaction s'observe dans un certain nombre de polymérisation<sup>8,9</sup> où se manifeste l'effet de gel. Cette autoaccélération est généralement attribuée au ralentissement de la terminaison entre deux chaînes polymériques, ces dernières diffusant lentement à travers le gel.

Dans tous les essais effectués, il apparaît que le sel de Mohr, quelque soit sa concentration, n'a pas d'influence sur le développement des branches greffées. Pour expliquer cette action sélective de l'inhibition du sel de Mohr sur l'homopolymérisation en non sur le greffage, il faut admettre

que la diffusion des ions ferreux dans la phase greffée, c'est-à-dire à l'intérieur des fibres, est très fortement ralentie. Mais il est très difficile de donner actuellement une interprétation satisfaisante de l'effet retardateur de la polymérisation de l'acide acrylique par le sel de Mohr.

### DISCUSSION

La concavité des courbes de conversion vers l'axe des abscisses (Fig. 1) correspond à un ralentissement de la vitesse instantanée de greffage. Or quelle que soit la complexité d'une réaction, sa vitesse de greffage à chaque instant est donnée par la relation classique

$$V = K_p[P^*][M]$$

où  $K_p$  désigne la constante de propagation,  $[P^*]$  est la concentration instantanée en chaînes croissantes, et  $M$  est le monomère.

Il est reconnu que la valeur de  $K_p$  ne varie pratiquement pas durant une réaction de greffage. En admettant, en première approximation, que la valeur de  $[P^*]$  demeure sensiblement constante, il est possible d'expliquer le ralentissement de la vitesse instantanée par une diminution de la concentration en monomère.

Les fibres de polyester sont caractérisées par un gonflement lent et limité. Les fibres n'ont donc qu'une faible tendance à gonfler dans le milieu réactionnel; ainsi la diffusion du monomère est difficile et ce phénomène tend à contrôler la réaction.

En ce qui concerne l'influence de l'intensité d'irradiation, si on compare le résultat enregistré à d'autres exemples de la littérature,<sup>10</sup> on voit que cette intensité critique de 250.000 rad/hr a une valeur très élevée. Nous pensons que cela est dû à la très grande valeur du rapport surface/volume des fibres.

Une élévation de température accélère la diffusion du monomère et a pour conséquence une augmentation de la concentration locale du monomère dans les fibres; mais, d'autre part, une élévation de température diminue la viscosité du milieu réactionnel et par conséquent doit atténuer l'effet de gel et favoriser la combinaison des chaînes croissantes. Ce phénomène conduit donc à une diminution du taux de greffage limite. Le fait que dans cette réaction, le taux de greffage limite demeure constant (Fig. 4) montre une fois encore l'importance de la diffusion du monomère qui masque cette manifestation de l'effet de gel.

De l'étude du gonflement, il semble ressortir que la réaction se produit de la façon suivante: La fibre de polytéréphthalate d'éthylène n'absorbant tout d'abord qu'une très faible quantité de la solution de monomère, le greffage est nécessairement limité à la surface des fibres.

Pour expliquer les taux de greffage élevés et aussi le fait que le greffage ne se limite pas à une couche superficielle, il faut admettre que les premières chaînes greffées sont susceptibles de gonfler les zones amorphes du polymère et de permettre une pénétration du monomère. Ce dernier peut

ainsi atteindre progressivement les zones intérieures de la fibre et le greffage peut donc se poursuivre sur des couches de plus en plus profondes. La cinétique de la réaction est ainsi contrôlée par la diffusion du monomère, ce qui est conforme à nos résultats.

### GREFFAGE PAR IRRADIATION SOUS FAISCEAU D'ELECTRONS

Quelques essais ont été effectués, en irradiant par un faisceau d'électrons. La diffusion de l'air étant négligeable pendant l'irradiation, il est possible de réaliser le greffage direct sans mise sous vide.

Les fibres imprégnées de la solution de monomère, saturée de sel de Mohr, sont irradiées pendant des temps de 1, 2, et 3 minutes qui correspondent à des doses absorbées par la fibre de respectivement  $1\frac{1}{2}$ , 3, et  $4\frac{1}{2}$  Mrad.

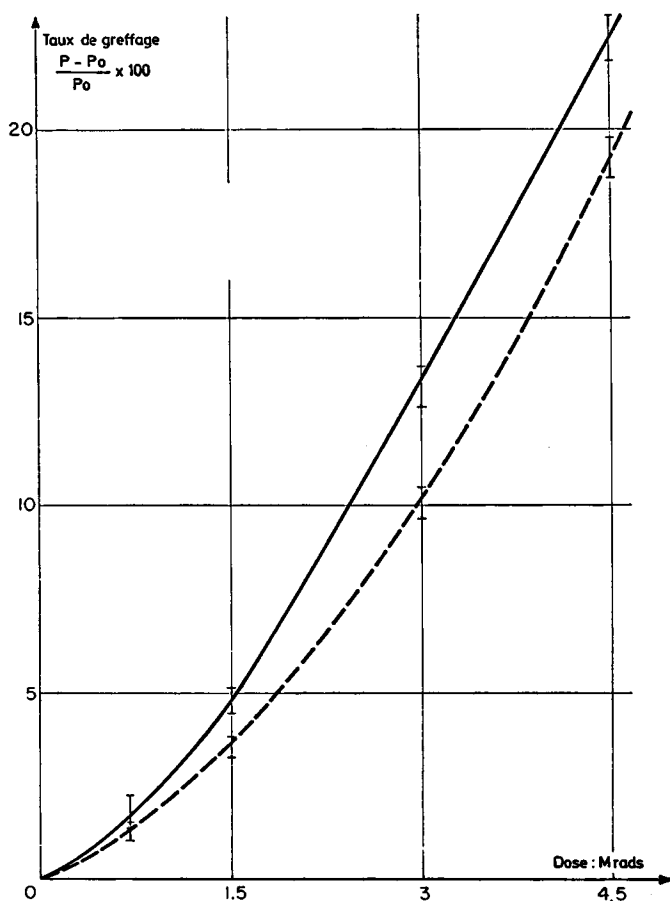


Fig. 9. Greffage sous faisceau d'électrons ( $I:1,5 \pm 0,3$  Mrads/mm): (—) fibres en bourre; (---) fibres en fils.

Les courbes représentatives du taux de greffage en fonction de la dose (Fig. 9), tracées pour les deux types de fibres: bourre et fils, montrent que le rendement de greffage est très faible. Pour obtenir un taux de greffage donné, il faut une dose environ dix fois plus grande que lors des irradiations aux rayons gamma sous vide.

## ETUDE TECHNOLOGIQUE DES FIBRES GREFFEES

### Essais Mécaniques

Les caractéristiques d'un fil sont: (1) la résistance de rupture à la traction ou tenacité; (2) l'allongement à la rupture, facteur important pour le comportement des fibres au cours de transformations et à l'usage.

Les résultats des essais effectués en atmosphère standard (65% H.R., 20°C) correspondent aux différentes phases du traitement de greffage (Tableau IV). Contrairement aux résultats enregistrés avec de nombreux textiles, les propriétés mécaniques des fibres greffées à une dose de 400.000 rads aux rayons gamma sont très peu affectées.

Il est important de remarquer que pour un même taux de greffage de 20%, les fibres irradiées sous faisceau d'électrons subissent une dégradation de leurs propriétés mécaniques cinq fois plus importante que celle des fibres greffées sous rayons gamma. Ce fait, dû aux doses beaucoup plus fortes, constitue, à notre avis, un grave inconvénient qui, malgré les avantages techniques que présente cette méthode, interdit son utilisation dans ces conditions. Néanmoins, la mise au point d'une technique d'irradiation sous azote, nécessitant des doses beaucoup plus faibles, pourrait être envisagée.

TABLEAU IV  
Mesures Dynamométriques

	Tenacité		Allongement à la rupture	
	<i>F</i> , g	Perte, %	<i>E</i> , %	Perte, %
Fil pur désensimé	244	—	19,2	—
Fil irradié sous rayons gamma (400.000 rads)	233	4,8	17,2	10
Fil greffé à 20% sous rayons gamma (400.000 rads)	231	5,3	18,8	2
Fil greffé à 20% sous rayons gamma (température 90°C)	226	7,4	16,5	14
Fil greffé à 80% sous $e^-$ (4,5 Mrad)	181	26	14,3	25

### Taux de Reprise d'Humidité

Les propriétés hydrophiles d'une fibre sont en relation directe avec le taux de reprise d'humidité qui est exprimé par:

$$\tau = \frac{P_0 - P_a}{P_a} \times 100$$

où  $P_a$  est la masse de la matière textile à l'état anhydre et  $P_0$  est la masse de la matière textile dans les conditions standards.

La courbe de la Figure 10 montre que le taux de reprise, très faible pour le témoin (0,4%), croît d'abord régulièrement, puis se ralentit pour tendre vers un palier, lorsque le taux de greffage atteint environ 15%.

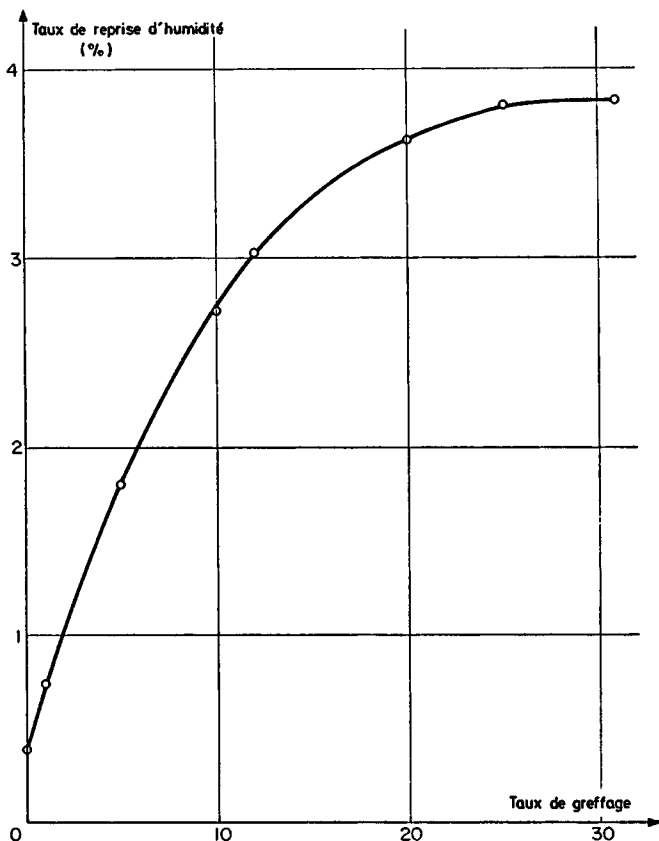


Fig. 10. Influence du taux de greffage sur le taux de reprise d'humidité des fibres.

### Propriétés Électriques

La conductivité électrique d'une fibre textile dépendant, en grande partie, de son taux d'humidité, il est possible, en mesurant les variations de la résistance électrique d'un fil, d'en déduire les variations de ses propriétés hydrophiles.

En examinant la Figure 11, il apparaît une diminution importante de la résistance électrique jusqu'à un taux de greffage d'environ 15%; le palier atteint alors ( $4,5 \cdot 10^{13} \Omega$ ) demeure néanmoins supérieur à la valeur de la résistance de la fibre ensimée ( $8 \cdot 10^{12} \Omega$ ). On constate ainsi que le greffage apporte, dans le domaine des propriétés antistatiques, un effet important mais moins bénéfique que celui obtenu avec un agent antistatique.

### Propriétés Tinctoriales

L'un des principaux objectifs de cette étude était l'amélioration des propriétés tinctoriales car la teinture des polyesters a toujours posé de graves problèmes. Le greffage de l'acide acrylique nous orientait vers l'emploi de deux classes de colorants suivant la propriété des greffons envisagée.

En premier lieu, les greffons à fonction acide doivent entraîner une excellente affinité de la fibre pour les colorants basiques. D'autre part, en raison de l'amélioration de l'hydrophilie, on pouvait imaginer une amélioration de la pénétration des colorants dispersés et ainsi l'obtention de nuances moyennes ou foncées par méthode classique de teinture sans carrier.

Dans l'application des colorants basiques, la fibre non greffée, ne possédant aucun groupement susceptible d'entrer en liaison avec des colorants ioniques, demeure parfaitement intacte. Pour des taux de greffage croissants, nous obtenons des nuances de plus en plus foncées avec saturation pour un greffage d'environ 15%.

Pour les colorants dispersés, la teinture des fibres non traitées conduit à des nuances claires, mais les fibres greffées se teignent facilement et conduisent à des nuances d'autant plus foncées que le taux de greffage est

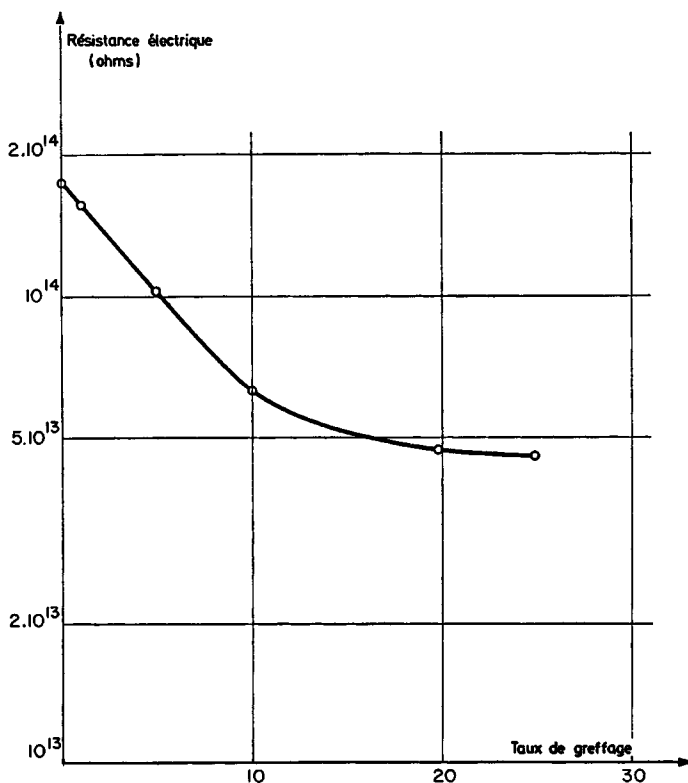


Fig. 11. Variation de la résistance électrique des fibres en fonction du taux de greffage.



plus élevé. Néanmoins, comme pour les colorants basiques, on observe une saturation de la nuance pour des taux de greffage de 20% et l'on obtient un meilleur rendement de teinture dans ces conditions qu'en présence de carrier.

### Homogénéité du Greffage

L'examen des fibres greffées et teintées ainsi que des fibres témoins teintées dans les mêmes conditions a été réalisé par les soins de l'Institut Textile de France. La technique employée est celle de l'observation en microscopie optique sur coupes et apporte donc des informations sur l'homogénéité du greffage selon la section des fibres.

La figure 12 est une photographie au grossissement 325 des fibres greffées à 19% d'acide acrylique et teintées au vert malachite (couleur sombre) et des fibres témoins (couleur claire). La figure 13 est une photographie au grossissement 825 des mêmes fibres greffées. Les conclusions suivantes en découlent:

- 1) Le traitement de greffage modifie sensiblement le titre des fibres qui passe de  $17 \mu$  à  $19,2 \mu$  dans le cas considéré soit une augmentation de 12,8%.
- 2) Le greffage est homogène sur l'ensemble des coupes. Il n'y a pas de structure coeur-peau et la teinture pénètre à coeur sans effet d'accumulation localisée.

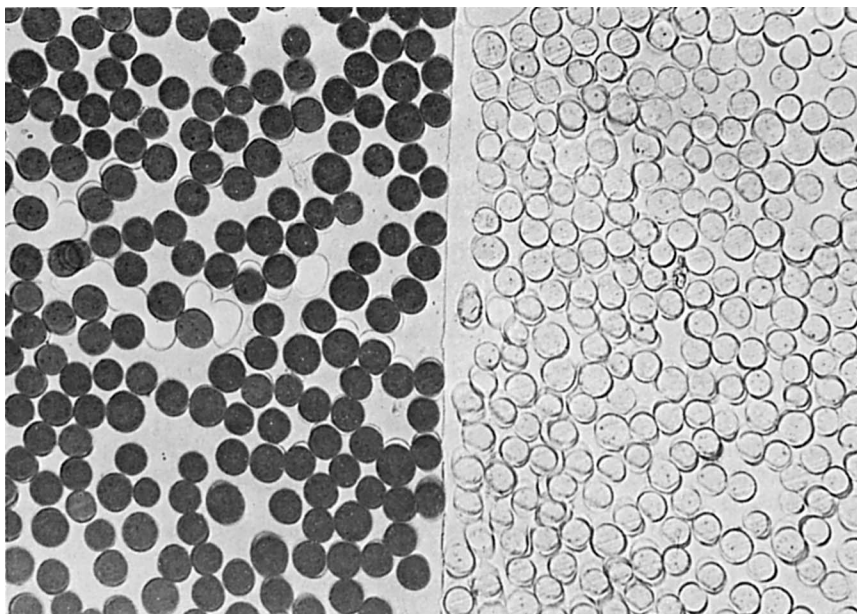


Fig. 12. Photographie au grossissement 325 des sections des fibres de poly(téréphtalate d'éthylène glycol). Sections foncées: fibres greffées à 19% d'acide acrylique et teintées au vert malachite. Sections claires: fibres témoins qui n'ont pu fixer le vert malachite.

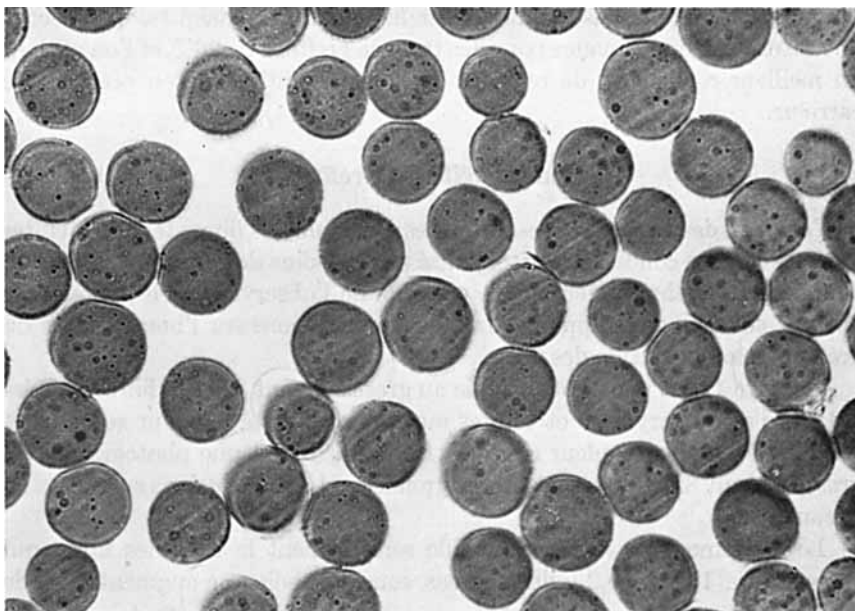


Fig. 13. Photographie au grossissement 825 des sections des fibres de poly(téréphtalate d'éthylène glycol) greffées à 19% d'acide acrylique et teintées au vert malachite.

### CONCLUSION

L'examen des différentes propriétés des fibres greffées fait apparaître qu'un taux de greffage compris entre 15% et 20% permet de conférer à la fibre de polyester des propriétés hydrophiles intermédiaires entre celles du coton et celles de fibres synthétiques. On peut donc avancer que les fibres de polyesters greffées dans ces conditions possèdent des propriétés hydrophiles qui d'une part assurent une très forte diminution des défauts de cette fibre en matière de teinture et de propriétés antistatiques et qui d'autre part ne sont pas assez marquées pour risquer d'éliminer gravement les avantages de l'hydrophobie des polyesters.

### References

1. R. Roberts, F. L. Dalton, P. Hayden, et P. R. Hills, *Proc. Conférence de Genève*, **29**, 408 (1958).
2. M. R. Houlton et J. K. Thomas, *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **11**, 45 (1961).
3. D. Ballantine et A. Glines, *Proc. 5th Jap. Conf. Radioisotopes*, **2**, 72 (1963).
4. W. Zielinski, T. Achmatowicz, et A. Robalewski, Pat. PRL 49.401. Notes de la Conférence de Tihany (1966).
5. K. Araki, K. Otsubo, et S. Hoshino, *Ann. Rep. Jap. Ass. Radiat. Res. Polym.*, **2**, 640 (1960).
6. A. Armstrong, et H. Rutherford, *Text. Res. J.*, **33**, 264 (1963).
7. A. Chapiro et P. Seidler, *Eur. Polym. J.*, **1**, 189 (1965).
8. A. Chapiro, *J. Chim. Phys.*, **53**, 512 (1956).
9. P. Hayden et K. W. Melville, *J. Polym. Sci.*, **43**, 201 (1960).
10. A. Chapiro, *J. Polym. Sci.*, **34**, 481 (1959).

Received August 13, 1969

Revised November 10, 1970