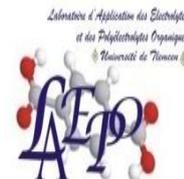




REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID -TLEMCEM  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire d'Application des Electrolytes et Polyelectrolytes Organiques  
(LAEPO)

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : *Chimie et Physico-chimie Organique Macromoléculaire*

Par

**Mme Soraya BELKAID ép. BOUHADJER**

Sur le Thème

**Copolymères P4VP-bromure d'hexadécyle, Caractérisation physico-chimique, Propriétés inhibitrices et Immobilisation sur la bentonite – Application à la rétention des polluants organiques**

Soutenue publiquement en juillet 2013, devant le jury composé de:

<b>Président:</b>	<b>Pr. Saïd GHALEM</b>	(Univ. Tlemcen)
<b>Directeur de Thèse</b>	<b>Pr. Ali MANSRI</b>	(Univ. Tlemcen)
<b>Examineurs:</b>	<b>Pr. Soufi KACIMI</b>	(Centre Univ. Ain-Temouchent)
	<b>M.C.A. Lahcen BELARBI</b>	(Centre Univ. Ain-Temouchent)
	<b>M.C.A. Omar BENALI</b>	(Univ. Saida)
	<b>Pr. Boufeldja TABTI</b>	(Univ. Tlemcen)
<b>Invité:</b>	<b>M.C.A. Nesr-Eddine BELKHOUCHE</b>	(Univ. Tlemcen)

## **Remerciements**

*C'est avec un réel plaisir et un grand enthousiasme que je me livre à la rédaction de cette page. Bien plus que le point final de la rédaction scientifique, cette page représente une méditation sur une période relatant six années de vie très riches en évènements.*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolyte Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen, dirigé par Monsieur le Professeur Ali Mansri.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer mon profond respect et mes remerciements les plus sincères au professeur Ali Mansri. Je lui suis profondément reconnaissante de ses conseils, ses encouragements. Son expérience et son tempérament chaleureux ont été pour moi une source permanente d'enrichissement.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur Bruno Grassel, Directeur de l'équipe chimie à l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) à Pau (France), qui nous a permis d'effectuer les analyses de RMN et ATG au sein de son laboratoire.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Belkheir Hammouti de nous avoir permis d'effectuer les mesures électrochimiques de la corrosion à l'Université Mohammed Premier à Oujda (Maroc).*

*Que Monsieur Said Ghalem professeur à l'Université de Tlemcen qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail et de présider mon jury de thèse de doctorat. Je lui adresse mes remerciements les plus respectueux.*

*Je voudrais remercier également Messieurs Soufi Kacimi Professeur au Centre Universitaire de Ain-Temouchent, Lahcen Belarbi Maître de Conférences A au Centre Universitaire de Ain-Temouchent, Omar Benali Maître de Conférences A à l'Université de Saida, Boufeldja Tabti Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir mobilisé de leurs temps pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.*

*Je remercie Mr Nasr Eddine Belkhouche Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen d'avoir accepter de participer à ce jury.*

*Je remercie également Madame Esma Choukchou-Braham et Messieurs Ismet Benabadji, Lahcen Tannouga, pour leurs conseils et encouragements.*

*Je tiens à remercier également Mr Mourad Boufateh responsable technique du laboratoire de chimie physique du département de chimie de l'université de Tlemcen pour son aide et sa disponibilité durant la réalisation des mesures tensiométriques.*

*Un grand merci à tous les membres du Laboratoire (LAEPO) sans exception, enseignants et thésards en particulier Bouras pour son savoir et ses conseils, Nassima, Samia, Zolikha, Aicha, fayçal, wassila.... Nos discussions drôles et animées participent grandement au délicieux souvenir que je conserve de cette période.*

*A mes parents, vous avez su guider mes pas, m'aider à devenir ce que je suis. Ma joie de vivre, ma force et mes réussites c'est à vous que je les dois, merci d'être là dans les moments de doute. Merci de me supporter et quoique je puisse vous dédier ça ne sera jamais assez.*

*Il faut reconnaître que je n'en serai pas arrivé à ce point sans le soutien constant de mon mari et la grande compréhension de mes enfants. Qu'ils m'excusent pour tous les désagréments que j'ai pu leur causer.*

*Un grand merci pour mes frères et sœurs pour leurs encouragements et leur soutien.*

*Enfin, je ne pourrais terminer sans remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde amitié.*

*Veillez trouver dans ce travail l'expression de ma profonde reconnaissance.*

**S. BELKAID ép. BOUHADJER**

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **CHAPITRE I: PRINCIPES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

I.1.SPECTROSCOPIE RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....	6
I.2.SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLET VISIBLE.....	7
I.3. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION.....	9
I.3.1. La gravimétrie.....	9
I.3.2. Méthodes électrochimiques.....	9
I.4. ANALYSE THERMOGRAVITRIQUE.....	14
I.5. CONDUCTIMETRIE.....	16
I.6. POTENTIOMETRIE.....	18
I.7. TENTIOMETRIE.....	22
I.8. DIAGRAMME DE PHASE.....	27
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	28

## **CHAPITRE II: SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS DES COPOLYMERES POLY(4-VINYLPYRIDINE-BROMURE D'HEXADECYLE)**

II.1. INTRODUCTION.....	29
II.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	30
II.3. ETUDE EXPERIMENTALE.....	39
II.3.1. Préparations des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle).....	39
II.3.2. Estimation du taux de quaternisation de chaque prélèvement par conductimétrie.....	41
II.3.3. Estimation par conductimétrie du taux de quaternisation des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) .....	44
II.3.4.Caractérisations des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle).....	46

II.4.CONCLUSION.....	52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	53

**CHAPITRE III: CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES  
COPOLYMERES POLY(4-VINYRPYRIDINE-BROMURE D'HEXADECYLE)**

III.1.INTRODUCTION.....	56
III.2. GENERALITES SUR LES POLYMERES AMPHIPHILES.....	57
III.3. SOLUBILITE DES COPOLYMERES POLY(4-VINYRPYRIDINE-BROMURE D'HEXADECYLE) EN FONCTION DU POURCENTAGE EN EAU.....	68
III.4. INTERACTION DES COPOLYMERES POLY(4-VINYRPYRIDINE- BROMURE D'HEXADECYLE)-HCI DANS LE MELANGE EAU-ETHANOL... 70	
III.4.1. Etude potentiométrique.....	70
III.4.2. Préparation des solutions.....	71
III.4.3. Variation du pH en fonction de $\alpha$ .....	72
III.4.4. Variation du pKa en fonction de $\alpha$ .....	75
III.5. PROPRIETE TENSIOACTIVE DES COPOLYMERES POLY(4- VINYRPYRIDINE-BROMURE D'HEXADECYLE].....	78
III.5.1. Préparation des solutions.....	79
III.5.2. Résultats et discussions.....	80
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	88

**CHAPITRE IV: PROPRIETES INHIBITRICES DES COPOLYMERES  
POLY(4-VINYRPYRIDINE-BROMURE D'HEXADECYLE)**

IV.1. INTRODUCTION.....	90
IV.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	91
IV.3. ETUDE EXPERIMENTALE.....	103
IV.4. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	104
IV.4.1. Mesures gravimétriques.....	104
IV.4. 2. Mesures électrochimiques.....	116
IV.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	118
IV.5. CONCLUSION .....	120
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	122

**CHAPITRE V: IMMOBILISATION DES COPOLYMERES POLY(4-VINYPYRIDINE-BROMURE D'HEXADECYLE) SUR LA BENTONITE-APPLICATION A LA RETENTION DES POLLUANTS ORGANIQUES**

V.1. INTRODUCTION.....	126
V.2. PARTIE BIBLIORAPHIQUE.....	126
V.3. PARTIE EXPERIMENTALE .....	153
V.3.1. Matériaux.....	153
V.3.2. Modes Opératoires.....	153
V.4. Résultats et discussions .....	156
V.4.1. Adsorption des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) sur la bentonite.....	156
V.4.2. Rétention du <i>p</i> -NP par les matériaux composites [bentonite/Copolymère].....	159
V.4.3. Modélisation selon les modèles de Langmuir et Freundlich.....	164
V.5. CONCLUSION.....	168
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	169
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>173</b>

# **Introduction Générale**

La très grande variété des systèmes polymères a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, de leurs natures, ou encore de leurs applications. Les polymères peuvent ainsi être d'origine naturelle ou synthétique, neutres ou chargés, flexibles ou rigides, ou encore modifiés [1].

Les polymères sont des matériaux constitués d'unités chimiques répétitives (appelées unités monomères) liées les unes aux autres par des liaisons covalentes. Ils forment une large classe de matériaux qui nous entourent au quotidien, présentant une large gamme de propriétés selon les unités répétitives qui les constituent, et font l'objet de nombreuses recherches. La présence des charges le long des chaînes polymériques, initialement neutres, modifie substantiellement leurs propriétés. Lorsque ces monomères sont chargés, on parle de polyélectrolytes.

En effet, développer de nouveaux systèmes est l'un des objectifs majeurs dans l'étude des structures macromoléculaires, afin de mettre en évidence et d'exploiter des nouvelles propriétés. De nombreux chercheurs se sont alors intéressés à des polymères présentant des caractéristiques originales comme notamment les polyélectrolytes.

Le terme polyélectrolyte désigne les systèmes de polymères consistant d'une part, en un polyion c.à.d. une macromolécule portant des groupes anioniques et/ou cationiques, et d'autre part des petites molécules de contre-ions qui assurent l'électroneutralité du système.

L'existence des charges électrostatiques le long de la chaîne macromoléculaire induit des interactions électrostatiques fortes et de longue portée qui s'ajoutent aux interactions à moyenne et à courte portées, ce qui confère aux polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques remarquables. En solution aqueuse, les polymères et les polyélectrolytes sont utilisés pour leurs propriétés rhéologiques en tant qu'agents épaississants ou gélifiants. Ainsi, depuis ces dernières décennies, l'intérêt des scientifiques et des industriels pour les polyélectrolytes n'a cessé de croître en raison de leur vaste domaine d'application : médecine, fabrication de papier, peintures, industrie agro-alimentaire, cosmétiques, pharmacie, traitement de l'eau... Les polyélectrolytes sont également utilisés pour leurs propriétés d'adsorption aux interfaces.

L'étude des polymères hydrosolubles s'est développée considérablement au cours des années et l'utilisation de ces polymères a été élargie à de nombreux domaines. L'intérêt pour leurs propriétés s'est encore accru plus récemment devant la demande soutenue pour essayer de substituer par l'eau les solvants organiques dans des procédés ou des formulations diverses. Face à ces nouveaux défis, une catégorie particulière de polymères hydrosolubles, les polymères amphiphiles se sont alors retrouvés placés en première ligne.

Les polymères amphiphiles sont caractérisés par la présence dans leur structure de parties, séquences ou groupements ayant des polarités très différentes (polaires et très peu polaires) et par conséquent une affinité très différente pour les solvants et en particulier pour l'eau. Cette particularité leur confère des propriétés originales d'organisation en solution aqueuse et aux interfaces impliquant une phase aqueuse.

Ces propriétés ont intéressé les chercheurs à deux niveaux. D'une part, les parties hydrophobes ont la possibilité de s'associer entre elles en solution en formant des architectures variables, on parle alors de comportement "associatif", et d'autre part, les polymères amphiphiles peuvent s'adsorber et s'organiser aux interfaces. Par conséquent, ils peuvent modifier les propriétés de surface et améliorer la compatibilité de deux phases immiscibles.

Le poly(4-vinylpyridine) et ses dérivées sont des polymères présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles ils ont donné lieu [2-3]. Du point de vue chimique c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.

En effet ces polymères sont sensibles aux acides, où ils deviennent hydrosolubles et adoptent un comportement polyélectrolyte. Leurs propriétés en solutions aqueuses sont donc variables et dépendent de la force ionique, du taux de charge et du taux de sels et de bien d'autres paramètres. L'étude et la compréhension du comportement en solution des poly(4-vinylpyridine) afin de les utiliser ultérieurement comme un matériaux de base a été établie dans notre laboratoire [4].

Les travaux réalisés sur la quaternisation des poly(4-vinylpyridine)(s) sont nombreux. En effet, la modification de ces polymères par greffage de nouveaux substituants introduit de nouvelles propriétés chimiques dans ces macromolécules.

La modification des propriétés du poly(4-vinylpyridine) entraîne une variation notable de sa température de transition vitreuse et de son comportement associatif ou thermoassociatif [5].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à des polymères de même type où la chaîne principale est le poly(4-vinylpyridinium) et les substituants latéraux sont des chaînes alkyles bromées. Cette modification permet d'introduire des propriétés nouvelles selon les besoins, nous avons ainsi pu obtenir des copolymères avec des charges fixes et permanentes et la réactivité du groupement fonctionnel présent dans ce copolymère est très modifiée par rapport à celui dans le polymère seul.

Actuellement, la majeure partie des applications utilise les propriétés des polyélectrolytes au voisinage d'une surface. En effet, les polyélectrolytes semblent pouvoir jouer un rôle essentiel dans la protection des surfaces. Par exemple, l'addition des copolymères dérivés du poly(4-vinylpyridine) aux solutions acides empêche la corrosion par formation d'une couche mince sur les surfaces métalliques [6].

Le développement de nouveaux matériaux possédant de nouvelles propriétés ou des propriétés améliorées est un objectif essentiel de la recherche dans le domaine des polymères.

En effet, la modification des matériaux argileux par des surfactants ou des polymères cationiques constitue une nouvelle classe de matériaux adsorbants. Leurs propriétés particulières rendent ces systèmes indispensables dans de nombreuses applications telles que la rétention des colorants ; des polluants organiques et/ ou des ions métalliques à partir des solutions aqueuses [7].

C'est dans ce contexte que se situent notre travail, pour cela trois copolymères de poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) à différents pourcentages de quaternisation ont été synthétisés.

On se propose d'étudier le comportement de ce type de polyélectrolyte sur la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M et de préparer de nouveaux matériaux composites organophiles basés sur l'adsorption du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) avec différents pourcentages de quaternisation sur les feuillets de la bentonite (BC) de Maghnia afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux et de donner un caractère organophile au matériau organo-argileux. Les supports organo-argileux sont utilisés, dans cet étude, pour la rétention du *p*-nitrophenol (*p*-NP) à partir des solutions aqueuses. L'ensemble de nos

travaux est décrit dans cinq chapitres dont nous précisons brièvement le contenu ci-dessous:

- Le chapitre I décrit les principes et les techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail.
- Le chapitre II est consacré à la synthèse et la caractérisation structurale des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) avec différents pourcentages de quaternisation.
- Le chapitre III décrit les diagrammes de solubilité des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) qui ont été établis en fonction du pourcentage en eau dans le mélange eau-éthanol. Une étude des propriétés physico-chimiques en solution des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) a été réalisée par potentiométrie et par tensiométrie.
- Le chapitre IV présente les propriétés inhibitrices du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-Alkyle 50% sur la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique HCl 1M.
- Le chapitre V décrit l'immobilisation des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) sur la bentonite. Les matériaux composites synthétisés seront appliqués à la rétention du *p*-nitrophenol.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. A. Kowalski, J. Libiszowski, A. Duda et S. Penczek, *Macromo.* 33, 1964 (2000).
2. S. Aurelie, D. Letourneur, V.A. Izumrudov, *Bioconjugate chem.*18, 922-928 (2007).
3. U.G. Gautam, A. Sundo, M.P. Gautam, M. Takafuji, H. Ijana, *J.of chromatography A.* 1189, 77-82 (2008).
4. E.Choukchou-Braham, I.Benabadji, J.François and A.Mansri. *Euro.Poly.J.* 39, 297-303 (2003).
5. S.Turmonova, K. Vassilev, S. Boneva, *Reactive and Functional Polymers*, 68, 759-767 (2008).
6. A. Chetouani, K. Medjahed, E. Sid Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Mansri, *Corro. Scien.* 46, 2421-2430 (2004).
7. A. Mansri, K.I. Benabadji, J. Desbrieres, J.François, *Des.* 245, 95-107 (2009).

# **Introduction Générale**

## **I.1. SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE**

### **I.1.1. Principes et méthodes**

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques.

Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ: ils sont dits équivalents. Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton, nous avons utilisé une référence. Nous utilisons par exemple le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS -  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  que nous introduisons en petite quantité (1 à 2 %) dans l'échantillon. Cet étalon interne présente de nombreux avantages: les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal. Il est utilisable en faible quantité car son signal est intense et sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son signal est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement, il présente une grande inertie chimique vis-à-vis de la grande majorité des échantillons. Il est très volatil ( $T_{\text{eb}} = 20^\circ\text{C}$ ) et s'évapore facilement de l'échantillon. Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée soit en unités de fréquences (Hertz) soit avec une grandeur sans unité appelée le déplacement chimique ( $\delta$ ) qui s'exprime en ppm parties par million [1]. Nous avons utilisé la RMN  $^1\text{H}$  pour la caractérisation de nos copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle).

### **I.1.2. Appareillage**

Pour la caractérisation des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) nous avons utilisé un spectromètre Bruker 300 MHz et un autre à 400 MHz.

## **I.2. SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLET-VISIBLE**

### **I.2.1. Principes et méthodes**

L'absorption moléculaire dans l'UV-Vis du spectre électromagnétique présente un très grand intérêt car elle dépend de la structure électronique de la molécule. Le domaine UV-Visible du spectre électromagnétique s'étend de 190 à 800 nm. Un spectre dans l'UV-Vis est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximums (s) d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique [1].

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de l'absorbance  $A$  des solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à 1 cm selon l'équation de Beer-Lambert:

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C \quad (\text{I.1})$$

Où:

$A$ : Absorbance

$l$ : longueur du trajet d'absorption

$C$ : concentration molaire

$\epsilon$ : coefficient d'extinction molaire

Le spectre, document de base fourni par le spectrophotomètre correspond à la trace des variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en (nm). Lorsque les atomes s'unissent pour former des molécules, des orbitales moléculaires (O.M) apparaissent. A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent des orbitales dont les énergies sont les plus basses. L'absorption des photons se traduit par des transitions des électrons engagés dans les orbitales moléculaires et qui sont situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités [1].

Les transitions possibles sont:

➤ **Transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$**

La grande stabilité des liaisons  $\sigma$  des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux orbitaux frontières correspondants. Cette transition demande beaucoup d'énergie.

➤ **Transition  $n \rightarrow \pi^*$**

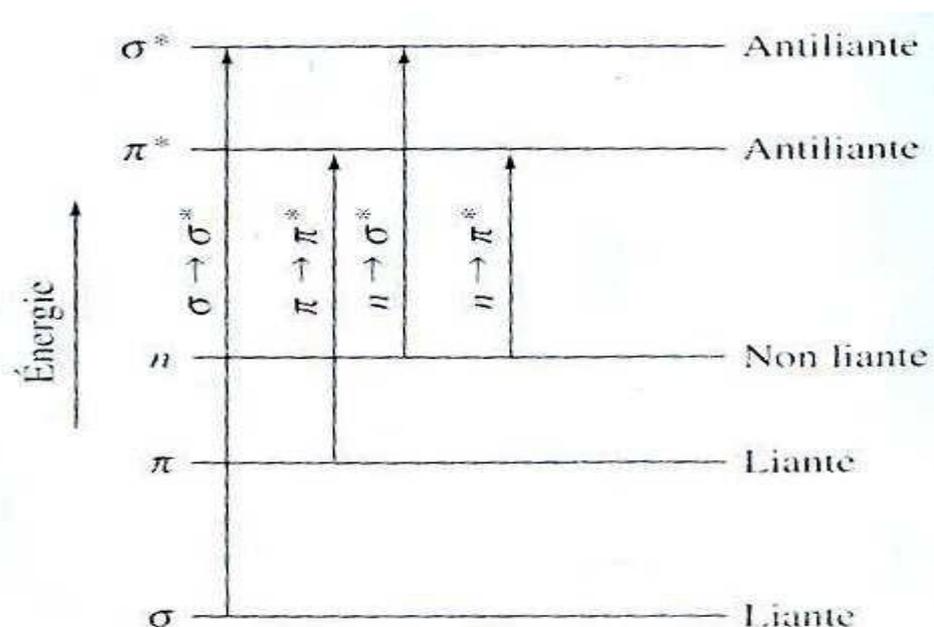
Cette transition est associée aux groupements tel que: carbonyle, nitroso. Elle résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire liante  $n$  à une orbitale moléculaire antiliante  $\pi^*$ . Ce type de transition est rencontré dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un composé insaturé.

➤ **Transition  $n \rightarrow \sigma^*$**

Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet  $n$ ) des atomes tels que O, N, S, X (halogène) à un niveau  $\sigma^*$  est observé pour les alcools vers 180nm. Cette transition est d'intensité moyenne.

➤ **Transition**

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption.



**Figure I.1:** Graphe comparatif rassemblant les transitions les plus souvent rencontrées dans les composés oxygénés ou azotés.

## **I.2.2. Appareillage**

Les spectres d'adsorption ont été enregistrés à température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1cm. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre JEN WAY, 6405 UV/VIS.

## **I.3. METHODES UTILISEES DANS L'ETUDE DE LA COROSION**

### **I.3.1. La gravimétrie**

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion  $W_{corr}$  est donnée par la relation suivante:

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \text{ (mg.cm}^{-2} \text{ h}^{-1}\text{)} \quad (\text{I.2})$$

L'efficacité inhibitrice ( $E_W\%$ ) d'un composé organique est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de la corrosion du système électrochimique en absence et en présence de l'inhibiteur. Elle est donnée par la relation suivante:

$$E_W\% = \left(1 - \frac{W_{corr}}{W_{corr}^0}\right) * 100 \quad (\text{I.3})$$

Où  $W_{corr}^0$  et  $W_{corr}$  et sont respectivement les vitesses de corrosion du metal en absence et en présence de l'inhibiteur.

### **I.3.2. Méthodes électrochimiques**

La technique de gravimétrie ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...).

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- ❖ Méthodes stationnaires,
- ❖ Méthodes transitoires.

### **I.3.2.1. Méthode stationnaire**

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans son état quasiment d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [2-3].

#### **➤ courbes de polarisation**

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec la création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ).  $E_{corr}$  est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Ce potentiel ne peut être connu qu'en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte.

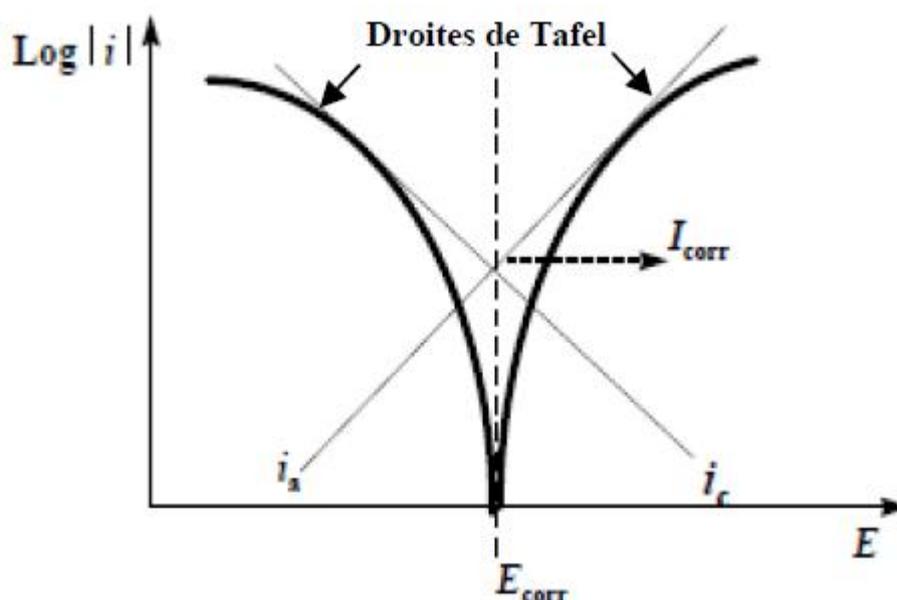
Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La méthode consiste à imposer à l'échantillon une tension donnée par rapport à l'électrode de référence, et à mesurer la densité de courant résultante traversant l'électrode de travail. Les courbes  $E=f(I)$  représentent les courbes de polarisation. La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Les courbes courant-tension stationnaires permettent aussi d'appréhender la formation de couches protectrices et/ou de films inhibiteurs. Ce dernier peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique- cathodique)

suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence d'inhibiteurs. Si l'inhibiteur a un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel.

La description détaillée du mode de détermination de  $I_{corr}$  et  $E_{corr}$  a été présentée par A.Caprani et al [4]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure I.2).



**Figure I.2:** Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant -tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure

Dans ce cas, l'efficacité d'inhibition est calculée en utilisant la densité de courant de corrosion comme suit:

$$E_I\% = \left(1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr}^0}\right) * 100$$

### I.3.2.2. Méthode transitoire

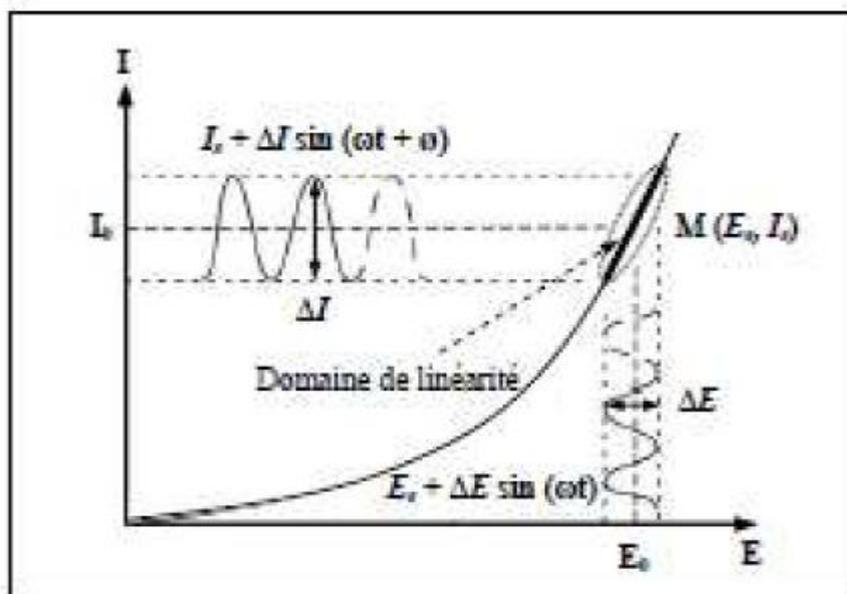
#### ➤ Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui

constituent le processus électrochimique global. La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution.

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu. Si une étude stationnaire suffit parfois, elle se révèle nettement insuffisante quand le degré de complexité du système électrochimique s'accroît.

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle  $\theta$  par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré [5] (figure I.3).



**Figure I.3:** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension [6]. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation I.4:

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (I.4)$$

Avec  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

Si  $|\Delta E|$ , désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varnothing) \quad (I.5)$$

$E_0$  et  $I_0$  les composantes stationnaires,  $\omega$  la pulsation du signal et enfin  $\varnothing$  l'angle de déphasage. L'impédance  $Z(\omega)$  correspond alors au rapport  $E/I$  :

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = |Z| \exp(j\varphi)$$

L'impédance est un nombre complexe (relation I.6), avec une partie réelle  $Z_r$  et une partie imaginaire  $Z_j$ , caractérisé par son module (relation I.7) et sa phase (relation I.8) :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) \quad (I.6)$$

$$|Z| = (Z_r^2 + Z_j^2)^{1/2} \quad (I.7)$$

$$\varnothing = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad (I.8)$$

Dans cette étude, toutes les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées en imposant une perturbation sinusoïdale du potentiel autour du potentiel de corrosion  $E_{corr}$  d'une amplitude de 10 mV. Les fréquences balayées sont comprises entre 100 kHz et 10 mHz.

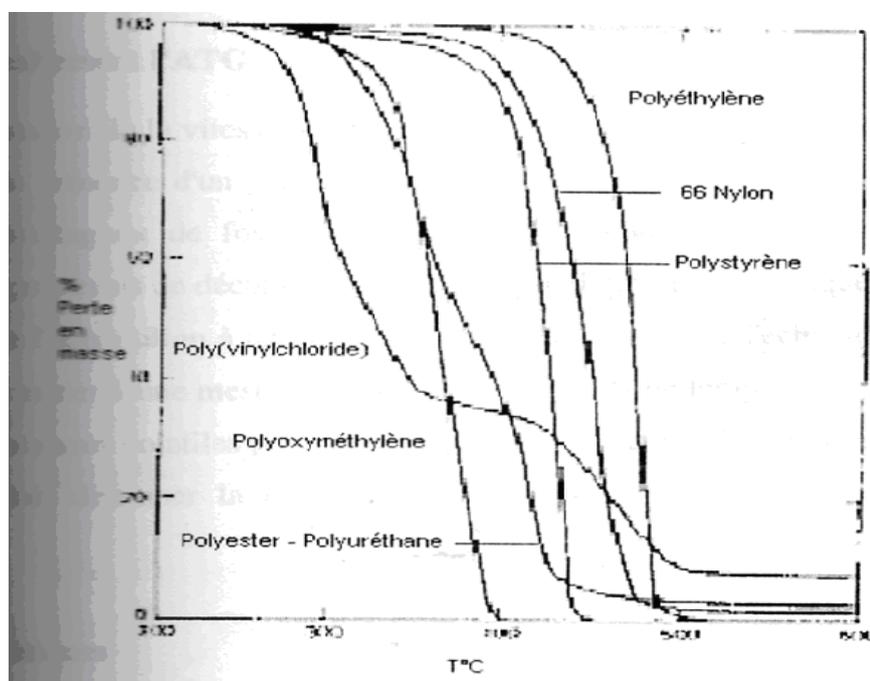
Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique : la représentation de Nyquist et la représentation de Bode. La première est obtenue en traçant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle et la seconde en traçant le module de l'impédance et la phase en fonction de la fréquence. Ces diagrammes permettent de déterminer les constantes de temps des différents phénomènes tels que le transfert de charge  $R_t$ , la diffusion ou l'adsorption se produisant à l'interface métal/solution, et de calculer la valeur de capacité de la double couche  $C_{dl}$ .

## I.4. ANALYSE THERMOGRAVITRIQUE

### I.4.1.Principes et méthodes

Généralement, l'analyse thermogravimétrique est une technique de mesure qui consiste en la mesure continue de la perte en poids de l'échantillon à des températures variables et contrôlées.

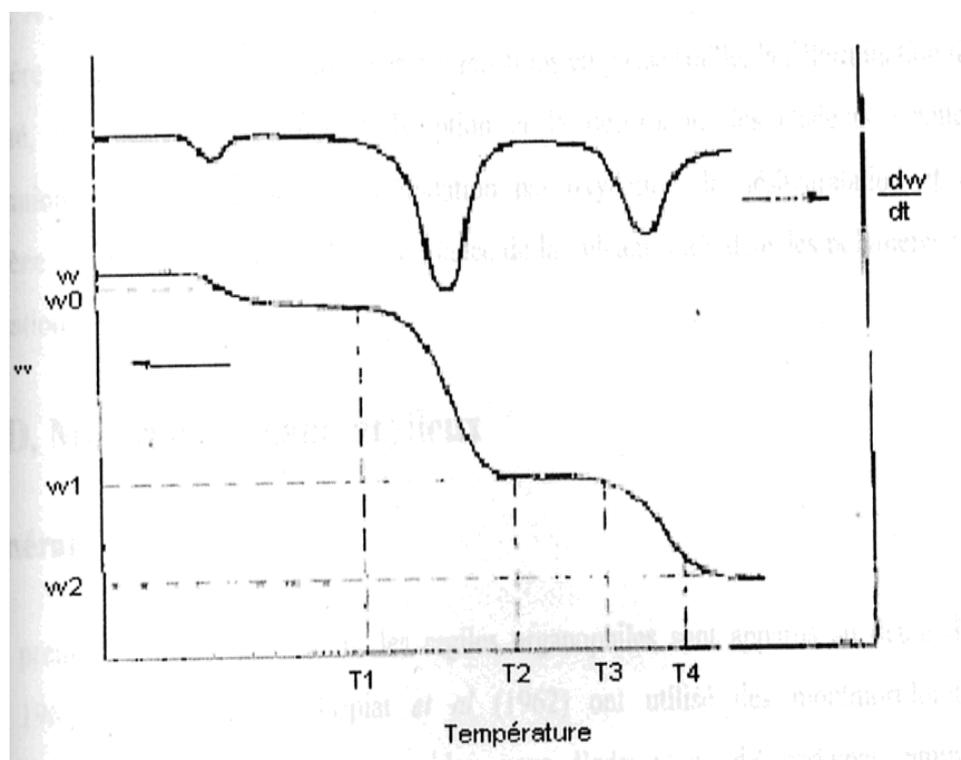
La perte en masse peut être également mesurée en fonction du temps à température constante. L'utilisation de l'analyse thermogravimétrique dans l'application des polymères se résume à l'étude de leurs décompositions et de leurs stabilités. Sur les thermogrammes typiques, la variation en poids est fonction de la température, une perte en poids initiale, comme indiqué de  $W$  à  $W_0$ , résulte généralement de la désorption du solvant. Si elle se produit près de  $100^{\circ}\text{C}$ , elle ne peut être associée qu'à la perte de l'eau. Sur l'exemple de la figure, une décomposition importante se produit à  $T_1$  correspondant à la perte en poids ( $W_0 - W$ ). Entre  $T_2$  et  $T_3$ , une autre phase stable qui donne une autre décomposition plus importante. Quelques thermogrammes typiques sont indiqués sur la figure I.4.



**Figure I.4:** Thermogrammes de quelques polymères. Vitesse de Chauffage  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sous hélium

Sur quelques thermogrammes, les phénomènes de décomposition sont presque identiques qu'il est difficile de choisir les températures appropriées.

Il est plus facile de le faire avec le tracé de la courbe différentielle : la vitesse de changement en poids par rapport à la température figure I.5.



**Figure I.5:** Croquis d'un thermogramme typique TGA

L'analyse thermogravimétrique est idéale pour l'étude de la stabilité et de la décomposition sous air ou sous atmosphère inerte, en plus des phénomènes des réactions en phase solide, la détermination de l'humidité, les substances volatiles, l'adsorption et la désorption, les chaleurs latentes d'évaporation ou de sublimation, la dégradation par oxydation, la déshydratation et le phénomène d'hygroscopie, mesure de l'importance de la vulcanisation dans les polymères de condensation.

#### **I.4.2. Appareillage**

L'appareille utilisé est un instrument d'analyse thermogravimétrique 2950 TGAV54.

## **I.5. CONDUCTIMETRIE**

### **I.5.1. Rappels théoriques**

La conductivité électrique s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique. Dans les solutions ioniques, les anions et les cations participent au transport du courant électrique, c'est le transport par migration des ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire [7].

#### **I.5.1.1. Principe de fonctionnement d'un conductimètre**

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance  $R$  de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface  $S$ , distantes d'une longueur  $l$ . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [7]. En imposant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes (charges négatives autour de l'anode, charges positives autour de la cathode) ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions.

#### **I.5.1.2. Conductance et résistance**

La résistance de la solution électrolytique piégée dans la cellule de mesure du conductimètre s'exprime en fonction de la surface des électrodes et de la distance qui les sépare par la relation :

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\Omega) \quad (I.9)$$

Le rapport  $K = \frac{L}{S}$  est appelé constante de cellule et a pour unité  $m^{-1}$  ou en  $cm^{-1}$ .

$\rho$ : résistivité de la solution ( $\Omega.m$ )

$\sigma$ : conductivité spécifique de la solution ( $\Omega^{-1}.cm^{-1}$  où  $S.cm^{-1}$ )

La conductance électrique,  $G$ , est la mesure de l'aptitude d'un corps de forme et de dimensions connues à conduire le courant électrique.

$$G = \frac{1}{R} \frac{\sigma}{K} \quad (\Omega^{-1} \text{ ou } S)$$

Où R: résistance de la solution

K: constante de cellule

$\sigma$ : conductivité de la solution

### I.5.1.3. Conductivité spécifique

Dans le cas d'un mono électrolyte en solution diluée, la conductivité spécifique  $\sigma$  est égale à la somme des conductivités de toutes les espèces ioniques présentes en solution :

$$1000\sigma = \sum_i C_i \lambda_i$$

Où  $\lambda_i$  : conductivité molaire exprimée en ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

En première approximation, pour un polyélectrolyte en solution diluée et en absence de sel, on pourrait écrire en supposant un taux d'ionisation  $\alpha$  des charges égale à l'unité :

$$1000\sigma = (\chi_c + \chi_p)C \quad (\text{I.10})$$

Où

$\chi_c$ : conductivité molaire du contre-ion

$\chi_p$ : conductivité du polyion (par monomère charge)

C: concentration du polymère exprimée en 'moles d'unités monomères par litre).

L'équation (I.10) suppose que toute charge portée par le polymère contribue à la conductivité de la solution, tout comme un contre ion, et on néglige ainsi les effets liés à l'expansion de la chaîne.

### I.5.2. Appareillage

La conductimétrie est une méthode de mesure qui renseigne directement sur la variation de mobilité des entités porteuses de charges au sein de la solution. Toutes nos mesures ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre type CD 75 TACUSSEL. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, de constante  $k = 0,805 \text{cm}^{-1}$ . Nous mesurons directement la conductivité spécifique ( $\chi$ ) du volume de la solution compris entre les deux plaques.

Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à  $(25 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$  à l'aide d'un thermostat à circulation.

## I.6. POTENTIOMETRIE

### I.6.1. Rappels théoriques

La présence de nombreux sites ionisables sur une même chaîne macromoléculaire exerce une influence sur la dissociation de chaque fonction. Cette action résulte à la fois des effets provoqués par les sites immédiatement voisins de la fonction considérée, et également par les charges les plus éloignées. L'ionisation des polyacides et des polybases met en œuvre des phénomènes dont la mesure expérimentale est relativement aisée. L'interprétation des courbes obtenues dépend des dimensions et de la forme des polymères étudiés.

De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été consacrées à la variation du pKa des polyacides et des polybases avec le taux d'ionisation  $\alpha$ . Les changements de conformations observés quand  $\alpha$  augmente sont interprétés en termes d'interactions à courtes et longues portées qui modifient la longueur de persistance des chaînes et leur gonflement.

Quand le pH d'une solution de polybase diminue, on observe généralement une diminution du pKa. Ce dernier paramètre a tendance à se stabiliser quand le paramètre de charge dépasse la valeur critique de condensation ionique définie par Manning  $\xi_{C^*}$  [8]. La diminution du pH permet le passage de pelote compacte à une pelote expansée. Lorsqu'on ajoute de l'acide, des groupements basiques externes sont ionisés en priorité et quand le nombre de charges créées à l'intérieur de la chaîne atteint une valeur critique, la structure s'ouvre [9]. L'état de dissociation est en équilibre thermodynamique avec le solvant [10-12] et les ions peuvent se dissocier ou se recombiner librement.



L'équilibre est déterminé par la constante Kb définie par les différences de potentiels chimiques [8].

$$pK_b = -\log(K_b) = \frac{1}{K_B T} (\mu_B + \mu_{H^+} - \mu_{BH^+}) \quad (I.11)$$

Où

$\mu_i$  : potentiel chimique du groupe i

$K_B$  : constante de Boltzmann

T : température

$K_b$  : constante d'équilibre

La dissociation de la base et la fraction de charge moyenne sur la chaîne sont liées au pH de la solution par la relation (I.12) :

$$pH = \frac{\mu_{H^+}}{k_B T} = -\log([H^+]) \quad (I.12)$$

Si les interactions électrostatiques n'avaient qu'un rôle négligeable, le comportement d'une polybase ne serait pas fondamentalement différent de celui d'une monobase de même concentration.

Une méthode classique pour mesurer les constantes d'équilibre consiste en la titration du polymère par une solution d'acide de concentration connue. Les polyacides et les polybases ont été extensivement étudiés par des techniques telles que le titrage et la viscosimétrie. Ils ont une transition discontinue entre la phase effondrée avec un degré d'ionisation faible et la phase étirée avec une charge nettement grande [13].

Soit  $\Delta G$  la variation de l'enthalpie libre provoquée par l'ionisation d'un site. Cette énergie est la somme de l'enthalpie libre d'ionisation de la chaîne monomérique  $\Delta G^0$  et l'énergie électrostatique  $\Delta G^{el}$  nécessaire pour insérer le proton dans le champ du polyion.

$$\Delta G = \Delta G^0 + \Delta G^{el} \quad (I.13)$$

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_0 \quad (I.14)$$

Où  $K_0$  est la constante de dissociation intrinsèque correspondant à un site isolé.

$$\Delta G = -R T \ln K_b \quad (I.15)$$

Où  $K_b$  est la constante de dissociation du [4VP-C<sub>16</sub>Br-X]

$$-R T \ln K_b = -R T \ln K_{b0} + \Delta G_{el}^0 \quad (I.16)$$

$$pK_b = pK_{b0} + 0.434 \frac{\Delta G_{el}^0}{R T} \quad (I.17)$$

$$pK_a = pK_0 - 0.434 \frac{\Delta G_{el}^0}{R T} \quad (I.18)$$

L'influence de la conformation sur la dissociation et l'accessibilité des sites fonctionnels sont loin d'être négligeables au cours du titrage.

Dans le cas des polybases, le terme d'interaction est appelé  $(-\Delta pK_a)$

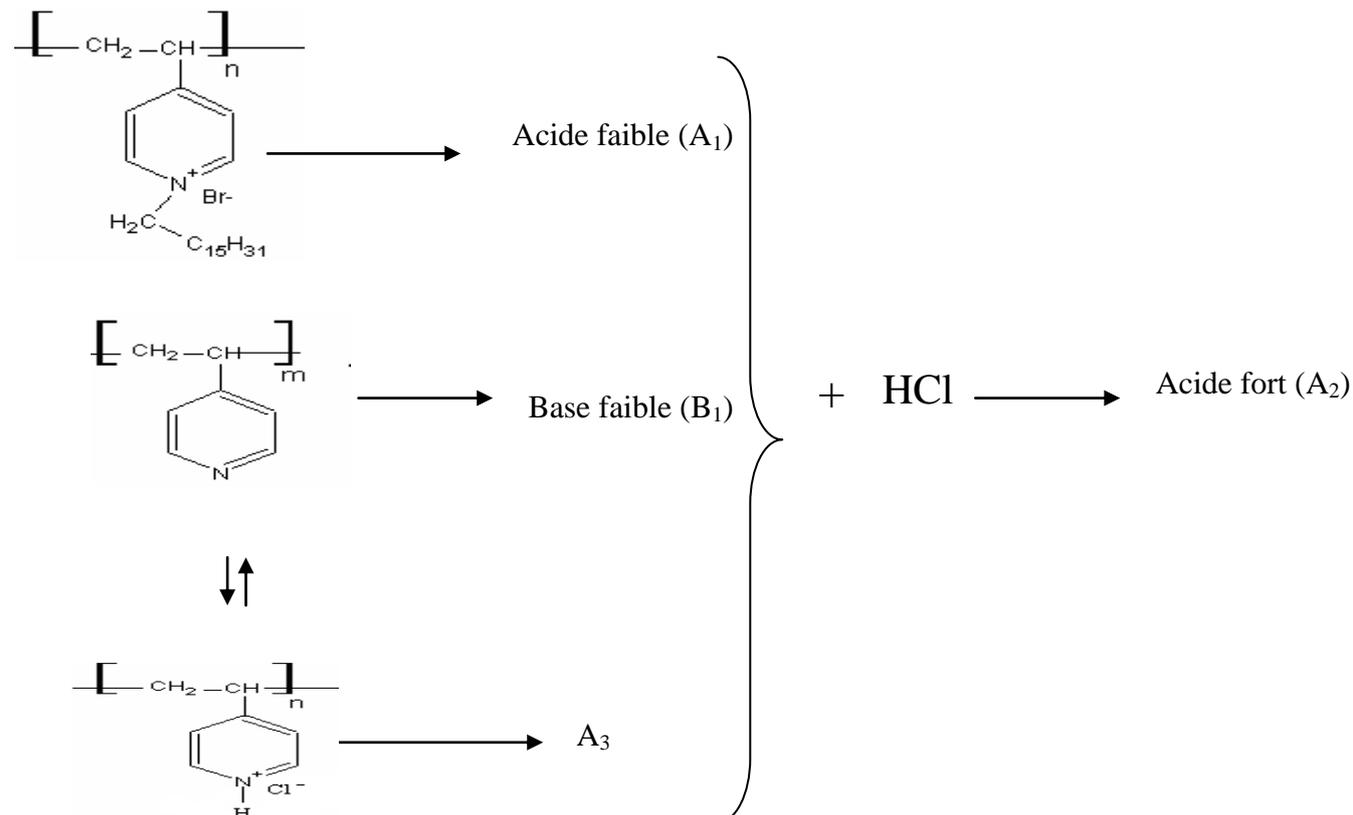
$$-\Delta pK_a = \frac{0,4343}{RT} \Delta G_{el}^{\circ} \quad (I.19)$$

Les monobases sont caractérisées par une constante de dissociation  $K_a$  indépendante du degré d'ionisation  $\alpha$ . Par contre, dans le cas des polybases,  $K_a$  augmente avec  $\alpha$ , ce phénomène est attribué pour la première fois par Overbeck [14] au potentiel électrostatique.

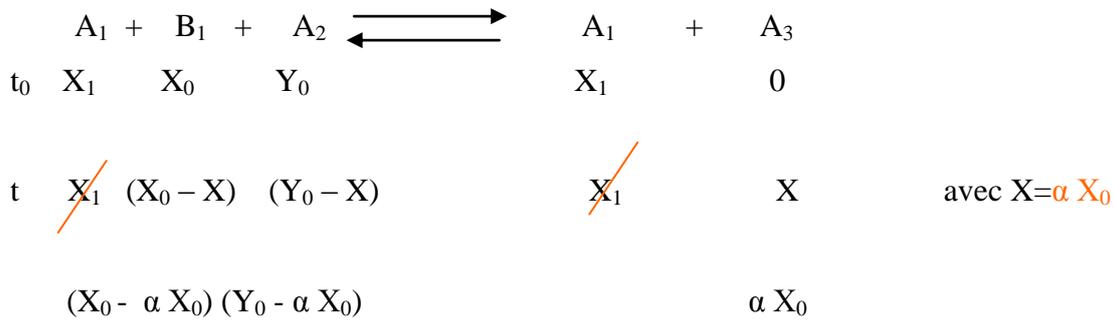
La neutralisation se traduit par une augmentation de la densité de charge du polyion et crée un potentiel électrostatique. C'est ainsi que l'expression du  $pK_a$  contient un terme d'énergie libre électrostatique  $\Delta G_{el}^{\circ}$ .

Il est bien connu que la formation de charges positives ou négatives pour les macromolécules conduit à modifier le  $pK_a$ , qui augmente pour les polyacides et diminue pour les polybases. Le  $pK_a$  [apparent] pour les polybases est décrit par :

Le copolymère obtenu est décomposé comme suit :



Le bilan réactionnel donne :



$\alpha X_0$  : est la fraction d'amine quaternise

$$K_a = \frac{[H^+][B]}{[B H^+]}$$

$$K_a = \frac{(X_0 - \alpha X_0)(Y_0 - \alpha X_0)}{\alpha X_0}$$

$$(Y_0 - \alpha X_0) = K_a \frac{\alpha X_0}{X_0(1-\alpha)}$$

$\alpha X_0$  : quantité négligeable devant la quantité d'acide chlorhydrique qui est en excès en solution

$$Y_0 : \text{représente la quantité initiale des cations } H^+ \longrightarrow Y_0 = [H^+]_0$$

Ce qui donne:

$$[H^+] = K_a \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$$

$$-\log[H^+] = -\log\left(K_a \frac{\alpha}{(1-\alpha)}\right)$$

$$D'où : \quad p K_a = pH + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = p K_0 - \frac{\Delta G}{2,3 R T} \quad (I.20)$$

Où  $\alpha$  est la fraction d'amine quaternise.

$K_a$  est la constante de dissociation de l'acide cationique conjugué.

$G^\circ_{el}$ : enthalpie libre électrostatique

Les titrages potentiométriques permettent de suivre la variation de l'énergie électrostatique et d'obtenir des informations sur la conformation locale du polyion.

## I.6.2. Appareillage

Les titrages potentiométriques ont été effectués à l'aide d'un pH-mètre "DENVERT Instruments Model 225" en utilisant une électrode de verre combinée. Avant chaque série de mesure, le pH-mètre est étalonné à l'aide des solutions tampon (Titrisol Merck)  $\text{pH} = 7,00 \pm 0,02$  et  $\text{pH} = 4,00 \pm 0,02$ .

Les titrages sont faits à  $(25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ . La stabilisation du pH-mètre est d'autant plus lente que la concentration en polymère et le degré de neutralisation sont plus élevés. Les solutions à titrer sont contenues dans un récipient en verre en double paroi permettant ainsi la thermostatisation à l'aide d'un liquide en circulation. La mesure du pH est prise à agitation constante et après stabilisation. L'électrode est stabilisée dans le mélange eau-éthanol pendant 24 heures avant chaque mesure du pH du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) dans le mélange eau-éthanol.

## I.7. TENSIOMETRIE

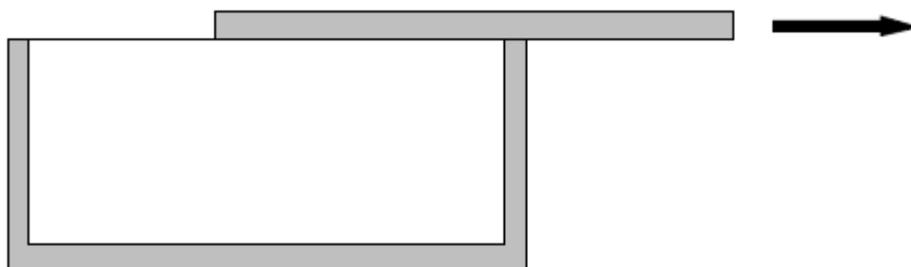
### I.7.1. Rappels théoriques

Considérons un système hypothétique constitué d'un liquide pur remplissant une boîte munie d'un couvercle coulissant; le matériau du couvercle est tel que la tension de surface entre le couvercle et le liquide est nulle (Figure I.6). Le travail nécessaire pour faire glisser le couvercle et augmenter l'aire de l'interface entre le liquide et sa vapeur de  $dA$  s'écrit :

$$dw = \gamma dA \quad (\text{I.21})$$

Où la constante de proportionnalité  $\gamma$  est appelée tension superficielle [15].

La tension de surface est donc définie thermodynamiquement par l'augmentation d'enthalpie libre par unité d'aire:  $\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P}$



**Figure I.6** : le travail pour faire glisser le couvercle et augmenter l'aire de l'interface est  $\gamma dA$  [16].

La tension de surface rend donc compte de l'énergie nécessaire pour créer de la surface et peut s'exprimer en  $J/m^2$ . Elle peut également être perçue comme une force par unité de longueur en  $N/m$ .

L'origine moléculaire de la tension de surface est la perte énergétique lorsqu'une molécule est déplacée du volume vers la surface et voit son nombre de premiers voisins diminué [16]. L'énergie de surface, toujours positive, est ainsi proportionnelle à la réduction du nombre de plus proches voisins et à l'énergie d'interaction de paire entre molécules.

Dans le cas de l'eau, cette énergie d'interaction de paire en volume est élevée à cause des liaisons hydrogène entre molécules. La tension superficielle de l'eau avec sa vapeur est ainsi grande par rapport à celle des liquides organiques.

Si des molécules tensioactives sont introduites dans une solution aqueuse, elles vont s'adsorber à l'interface air-liquide pour réduire le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau tout en conservant leur partie hydrophile en solution. En conséquence, certaines molécules d'eau interfaciales vont être remplacées par des molécules de tensioactif ce qui va conduire à une réduction de la tension superficielle.

Les phénomènes d'adsorption aux interfaces liquides sont décrits par l'équation de Gibbs. Cette équation relie la tension de surface  $\gamma$  à la concentration de l'agent tensioactif en solution diluée et en équilibre entre la solution et l'interface. Pour un agent tensioactif non ionique, ou un agent tensioactif ionique en présence d'électrolyte fort :

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T \quad (I.22)$$

Où:

$\Gamma$ : Excès de concentration à la surface ( $mol/m^2$ ) :  $\Gamma = \frac{n^s}{A_t}$

$R$  : Constante des gaz parfaits ( $R= 8,314 J/mol/K$ ).

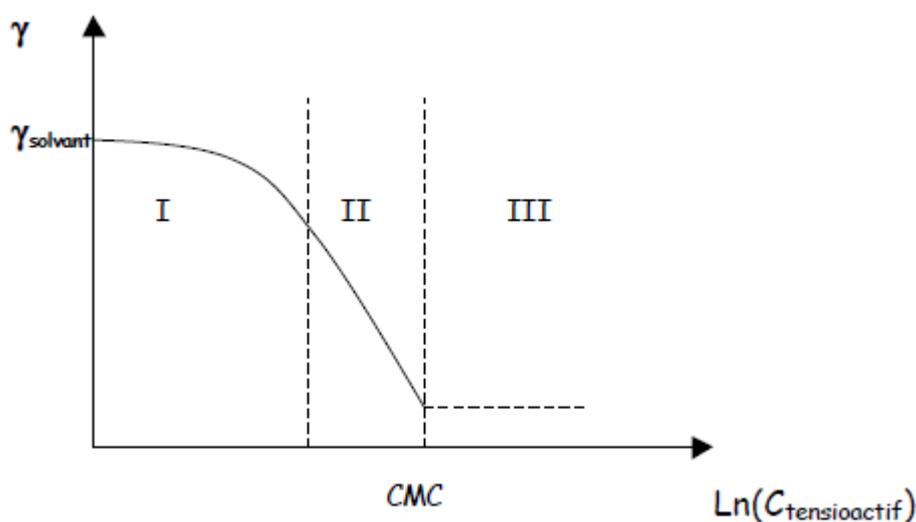
$T$  : Température en Kelvin.

$A_t$  : Aire totale occupée par l'ensemble des molécules à l'interface.

$n^s$  : Différence entre le nombre de moles de soluté à l'interface et en solution pour des nombres de moles de solvant identiques au voisinage de l'interface et en solution En notant  $N_A$  le nombre d'Avogadro, on peut déduire l'aire minimale  $A$  occupée par une

molécule à l'interface  $A = \frac{1}{\Gamma N_A}$

De part sa simplicité, l'équation de Gibbs est de loin la plus utilisée. Il y a d'autres relations qui relient la tension de surface à la concentration surfacique en tensioactifs, qui ont été établies à partir d'équations d'état appliquées aux surfaces. Ces équations d'état ont été développées en considérant la surface soit comme un gaz à deux dimensions, soit comme un liquide à deux dimensions. L'équation I.22 permet de décrire la courbe de tension de surface typique d'une solution de tensioactifs non-ioniques (Figure I.7).



**Figure I.7:** Courbe de tension de surface classique d'un tensioactif non-ionique

Dans la zone I,  $\frac{d\gamma}{d\ln C_t}$  diminue donc l'excès de surface du tensioactif,  $\Gamma_T$ , augmente avec la concentration en tensioactifs. La décroissance de  $\gamma$  ( $\frac{\partial\gamma}{\partial C} < 0$ ) traduit un phénomène d'adsorption des molécules à l'interface ( $\Gamma > 0$ ).

Dans la zone II,  $\frac{d\gamma}{d\ln C_t}$  est constant. La quantité de tensioactif adsorbée ne varie donc plus et la surface est saturée de tensioactifs. L'abaissement de la tension de surface traduit uniquement la variation du potentiel chimique  $\mu_T = kT \ln C_T$ .

Dans la zone III, la tension de surface est constante, donc  $\frac{d\gamma}{d\ln C_t} = 0$ .

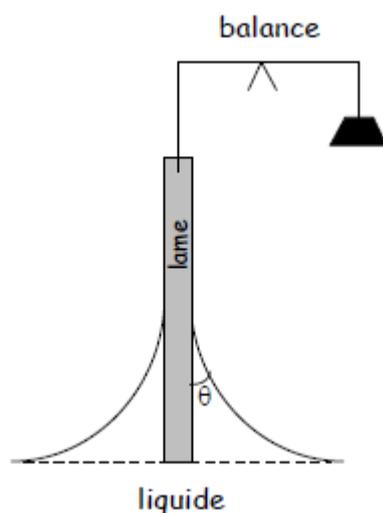
L'équation de Gibbs perd son sens,  $\Gamma_T$  n'est pas nul et l'interface est toujours saturée de tensioactifs. Dans cette région, toutes les molécules de tensioactifs ajoutées sont utilisées pour former des micelles en volume. La concentration en tensioactif sous forme monomère est constante.

L'activité à la surface des polymères amphiphiles diffère de celle des molécules tensioactives classiques à cause de leur faible coefficient de diffusion, et leur conformation complexe à l'interface air/eau.

### I.7.2. Méthode de mesure de la tension de surface

La tension de surface est mesurée par une méthode statique, la lame de Wilhelmy.

Lorsqu'une lame mince est plongée dans un liquide, la tension de surface se manifeste par le ménisque qui se forme le long de son périmètre. Le bilan des forces verticales montre que le poids,  $w$ , du ménisque supporté par la lame est égal à la force fournie par la surface. Cette force est égale à la composante verticale de la tension de surface,  $\gamma \cos\theta$ , où  $\theta$  est l'angle de contact avec la lame, multipliée par le périmètre de la lame,  $P$ . On a donc  $w = \gamma P \cos\theta$ .



**Figure I.8:** lame de Wilhelmy plongée dans un liquide (vue de côté).

La mesure du poids du ménisque permet donc d'accéder à la tension de surface. Contrairement à d'autres techniques comme celle de l'anneau, cette méthode attribuée à Wilhelmy en 1863 ne nécessite aucune correction et son utilisation est simple en particulier dans le cas où l'angle de contact est nul. Elle permet de plus de mesurer la tension de surface en fonction du temps tant que la lame est plongée dans le liquide.

### I.7.3. Appareillage

Les mesures tensiométriques ont été effectuées en utilisant un tensiomètre digital type Gibertini TSD. La figure I.8 représente le schéma d'un tensiomètre Gibertini TSD.

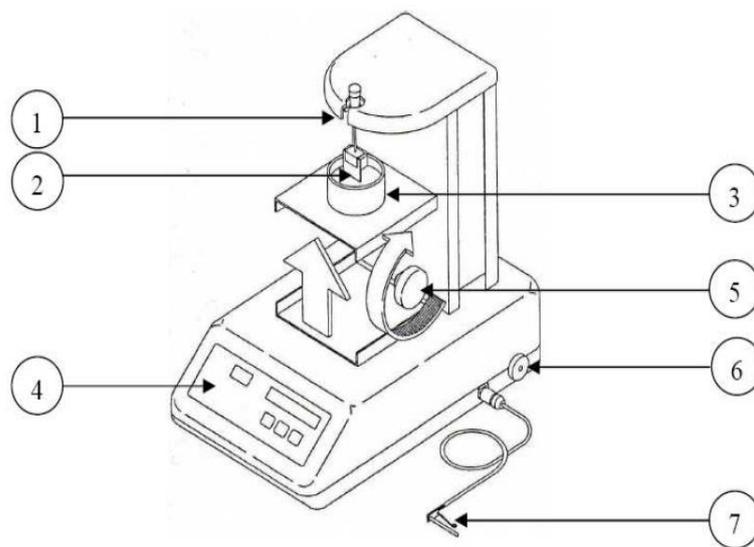
L'appareil comprend les parties suivantes: une suspension (1), un système de suspension pour la lame de verre (2), un conteneur à échantillon (3), un clavier (4), une molette d'ajustement pour l'élèveur (5), une vis de blocage pour le transport (6) et une sonde de température (7).

Le TSD est un tensiomètre qui permet d'obtenir une mesure de la tension superficielle en utilisant la technique de Wihelmy.

Pour ce faire, on procède comme suit:

- Nous plaçons la lame sur son support;
- Nous nettoyons la lame;
- Nous suspendons le support sur la balance à l'endroit prévu à cet effet;
- Nous plaçons sur l'élèveur le conteneur avec la solution déjà introduite puis nous faisons monter lentement jusqu'à ce que la lame touche le liquide.

Ce moment est parfaitement détectable car l'échantillon monte soudainement sur les bords de la lame en formant un ménisque. La valeur affichée sur l'écran correspond à la tension de surface de l'échantillon. Elle est exprimée en (dyne/cm) soit (mN/m).



**Figure I.8:** Schéma du tensiomètre utilisé type Gibertini TSD.

## **I.8. DIAGRAMME DE PHASE**

### **I.8.1. Définition**

Un diagramme de phase est une représentation graphique, généralement à deux dimensions, représentant les domaines de l'état physique (ou phase) d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés. Les diagrammes les plus simples concernent un corps pur pour des variables: la température et la pression; les autres variables souvent utilisées sont l'enthalpie, l'entropie, le volume massique, ainsi que la concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituant un mélange [17].

### **I.8.2. Techniques d'analyses de détermination des changements de phases**

Le diagramme de phases s'établit expérimentalement: on fait varier les conditions et l'on observe les changements de phases [17].

Les changements de phase peuvent s'observer de plusieurs manières:

- ❖ Certains produisent de la chaleur (par exemple la condensation ou une réaction chimique exothermique) ou en absorbant (par exemple la fusion ou des réactions chimiques endothermiques), donc en mesurant les flux de chaleur, nous savons si un changement de phase a eu lieu; c'est l'analyse thermo différentielle (ATD);
- ❖ Certains induisent un changement de volume, une contraction (comme la condensation ou le réarrangement des atomes d'un solide dans une configuration plus compacte) ou une expansion (comme la vaporisation ou le réarrangement des atomes d'un solide dans une configuration moins compacte), il suffit alors de mesurer les changements de volume, par exemple avec un piston mobile, la force étant imposée par le poids d'une masse ou bien par un système hydraulique;
- ❖ Nous pouvons à l'inverse observer les variations de pression, avec un manomètre, en imposant le volume avec un piston mobile;
- ❖ Observer à l'œil nu l'état du système;
- ❖ Pour les différentes phases solides, nous pouvons reconnaître les différentes phases cristallines par diffraction de rayons XS.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

1. A. Skoog, F. Holler, A. Nieman. Principes d'analyse Instrumentale France, De Boeck, Paris 2003.
2. S. Gastard, These de Doctorat. INSA, Lyon, France (2002)
3. W. Neil, C. Gauard, Corros. Sci. 36, 837 (1994)
4. A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel, H. Takenouti, 5<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy. 517 (1975)
5. C. Gabrielli, Spectra 2000. 159, 24–34( 1991)
6. I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, Electrochemical Corrosion testing, ASTM STP. 727 (1981).
7. G. Milazzo, C. Furlani, H. Hilbert, M. Lederer, E. Levart. Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes. Dunod, Paris (1969)
8. G.S. Manning, J. Chem. Phys. 5, 924 (1969)
9. H. Caroline, Thèse de Doctorat. Strasbourg, France (1996)
10. E. Anufrieva, T. Brishtein, T. Nekrasova, U. Ptitsyn, T. Shevehva, J. Polym. Sci. 16, 3519 (1968)
11. P. Dubin, U.P. Strauss. Polyelectrolytes and their Applications. Ed Rembam, Selegny E. USA: New York (1975)
12. M. Mandel. Revue en polyélectrolytes dans Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. USA: 11 Wiley New York (1988)
13. J. Wittmer. Thèse de Doctorat. Strasbourg, France (1994)
14. J.T.h. Overbeek, Bull. Soc. Chim. Belg. 57, 252( 1948)
15. A.W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces Fourth Edition John Wiley & Sons (1982)
16. D.F. Evans, H. Wennerström, The Colloidal Domain, 2<sup>ème</sup>ed Wiley-VCH (1999)
17. P.W. Atkins Physical Chemistry. 6<sup>ème</sup>ed. Oxford University (1998)

# Chapitre II

Synthèses et caractérisations des copolymères  
poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)

## II.1. INTRODUCTION

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement quotidien et ils représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux et organiques, grâce à leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées, leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) et leur possibilité de recyclage [1].

L'univers de la chimie des polymères s'est développé à un niveau tel qu'il ouvre désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes. Nous pouvons maintenant fabriquer sur mesure de nouvelles substances macromoléculaires qu'on caractérise par leur masse molaire, leur structure et leurs propriétés en phase ou en solution.

Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Le technicien trouve dans les matériaux polymères, naturels ou synthétiques, une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques, etc.... Ainsi, les chimistes développent des méthodes pour la synthèse de nouveaux polymères [2].

La macromolécule la plus simple est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans les chaînes macromoléculaires où tous les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Les chaînes composées de monomères différents sont appelées copolymères [3]. Dans le présent travail, les polymères utilisés sont les poly(4-vinylpyridine)(s) [P4VP].

Du point de vue fondamentale, les poly(4-vinylpyridine)(s) appartiennent à la famille des polymères vinyliques dont le squelette est semblable ou proche de celui du polystyrène.

Les poly(4-vinylpyridine)(s) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine en présence de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine)(s) notamment celles avec les acides et les agents quaternisants.

Le poly(4-vinylpyridine) est un polymère présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'application auxquelles il a donné lieu. Il présente de très bonne propriétés mécaniques et filmogènes. Du point de vue chimique, c'est un très

bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.

Le P4VP est utilisée dans la rétention du cuivre [4], dans la fabrication des membranes [5] et pour la préparation des microgels [6]. La stabilité des dispersions de ces microgels trouve son origine principalement à partir des groupes pyridiniums se trouvant à la surface [7]. La 4-vinylpyridine a la possibilité de faire des coordinations avec les ions métalliques [8].

Les effets réalisés sur la quaternisation des poly(4-vinylpyridine)(s) sont nombreux, En effet la modification chimique des polymères naturels ou synthétiques est un volet important de la chimie macromoléculaire pour obtenir des structures nouvelles, complexes et variables, la modification de ces polymères par greffage de nouveaux substituants introduit de nouvelles propriétés chimiques dans ces macromolécules.

Dans ce chapitre, notre objectif principal est de synthétiser et de caractériser de nouveaux copolymères à base de P4VP et d'alkyle C<sub>16</sub> bromé à différents pourcentages de quaternisation nommé poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X].

## II.2. Etude Bibliographique

Les vinylpyridines peuvent subir deux types de polymerisations entre autre, la polymérisation radicalaire et la polymérisation anionique. En polymérisation radicalaire, la polymérisabilité du 4-vinylpyridine est similaire à celle du styrène.

La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. Elle est amorcée par une espèce réactive R\* produite à partir d'un composé I appelé initiateur:



Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la liaison C = C pour former un nouveau radical. Ce processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire en croissance. Ceci

constitue la phase de propagation. A un moment donné, la croissance de la chaîne se termine par disparition du centre réactif radicalaire.

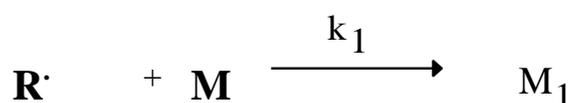
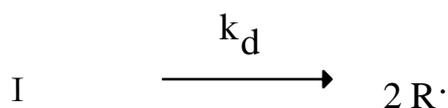
## II.2.1. Polymérisations des vinylpyridines

### II.2.1.1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire comporte trois étapes classiques: l'amorçage, la propagation et la terminaison.

#### *Etape d'amorçage*

Dans cette étape initiale, nous assistons à la formation du radical par dissociation de l'initiateur et la réaction de ces radicaux avec les premiers monomères. Ces deux étapes sont estimées par les deux constantes de vitesse respectivement  $k_d$  et  $k_1$ .



Où

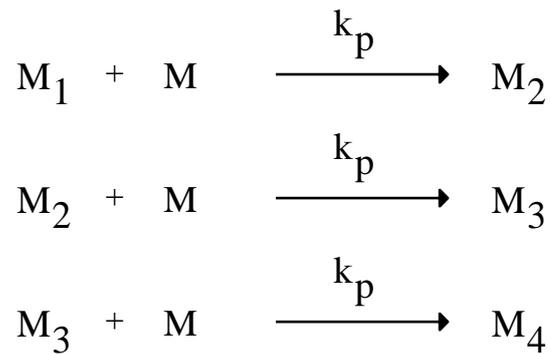
M: monomère

$k_d$ : constante de vitesse de dissociation homolytique de l'initiateur

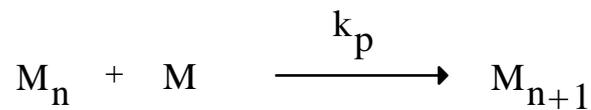
$k_1$ : constante de vitesse de l'attaque des R. aux premiers monomères.

#### *Etape de propagation*

La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus. Les additions successives peuvent être représentées par:



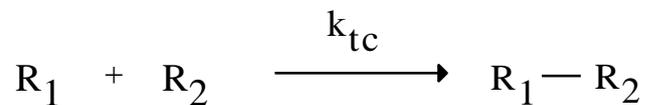
Et plus généralement par



Où  $k_p$  est la constante de vitesse de propagation.

#### *Etape de terminaison*

La terminaison se produit par la disparition des radicaux par recombinaison ou par réactions de dismutations bimoléculaires.



Où  $k_{tc}$ : constante de vitesse de terminaison par recombinaison.

La dismutation consiste en un transfert d'un atome hydrogène situé en b du centre radicalaire sur un autre radical. Ceci engendre la formation de deux molécules de polymère, l'une saturée et l'autre portant une insaturation terminale.

#### **II.2.1.2. Polymérisation anionique ou par coordination**

Les vinylpyridines (VP) se polymérisent par voie anionique. Ils se polymérisent également par coordination. Si la position de l'atome d'azote dans le cycle des VP est sans influence sur la technique anionique, elle devient un facteur déterminant l'efficacité de la technique de coordination. En effet, la position de l'azote dans la 2VP favorise la polymérisation par coordination en présence des métaux tels que le magnésium, le béryllium et le lithium. La polymérisation du 4-

vinylpyridine par cette technique est très difficile à cause de l'éloignement des atomes d'azote du groupe vinyle induisant une très faible coordination des métaux par le monomère 4VP [9].

### **II.2.1.3. Copolymérisation**

Les copolymères greffés et les copolymères en blocs du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants [10], des thermoplastiques [11] et des membranes [12]. Les copolymères en block sont généralement préparés par addition séquentielle des monomères aux initiateurs anioniques. La 4-vinylpyridine se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques non acides.

Le P4VP peut être utilisée dans la synthèse de block des copolymères; citons poly(4-vinylpyridine) et polystyrène [13] et le block copolymères poly(N-isopropylacrylamide-block-(4-vinylpyridine)), ce dernier a un comportement hydrophile et une étroite polydispersité [14].

### **II.2.1.4. Formation des complexes**

La 4-vinylpyridine est un bon donneur d'électrons. Il forme facilement des liaisons de coordination avec les métaux [8]. Les complexes sont généralement insolubles et infusibles lorsque plus de deux groupes pyridines sont attachés à l'atome de métal. Les liaisons par coordination réticulent le polymère par la formation d'un réseau macromoléculaire.

### **II.2.1.5. Polymères stéréoréguliers**

La polymérisation radicalaire du 4VP fournit exclusivement des polymères P4VP atactiques [15]. La formation de liaisons par interactions intermoléculaires dans le cas des 4VP est plus importante que celle du 2VP [16].

### **II.2.1.6. Polymérisation spontanée**

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études [17, 18]. Elle fournit des polymères 100 % quaternisés quelques soient les concentrations en 4VP utilisées.

## II.2.2. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine)

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides [19-21]. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine [22], des pyridines substituées [23] et des polyvinylpyridines (PVP) [24-26, 17, 18] par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études.

Les premiers essais menés par Strauss et al [27,28] sur la quaternisation du poly(2-vinylpyridine) par le 1-bromododécane conduisent à un taux de conversion faible (33,7% dans le nitroéthane pendant 15 jours à 80°C). Avec le poly(4-vinylpyridine), le taux de conversion augmente légèrement (46,4%) preuve d'un certain effet stérique sur la réaction. Sur le même polymère, Boucher et al ont étudié l'effet du milieu réactionnel en opérant dans des solvants ayant des constantes diélectriques élevées comme le sulfolane [29]. Il atteint ainsi une alkylation quasi-complète (95%) dans le cas d'un groupe n-propyle, greffon encore peu volumineux. En étendant la réaction à d'autres bromures d'alkyles et bromures d'arylalkyles, ils en concluent que la diminution de réactivité serait due à un effet stérique et que l'importance de cet effet augmenterait avec la taille du réactif bromé.

Gramain et al [30] reprennent le problème et partent de l'hypothèse que la réaction de quaternisation du poly(4-vinylpyridine) suit une cinétique du deuxième ordre comme dans le cas de la pyridine. Il propose un modèle cinétique simple à deux paramètres  $k_0$  et  $\beta$ .  $k_0$  caractérise la réactivité nucléophile du groupe pyridyle et  $\beta$  prend en compte l'effet stérique lié à la taille et à la nature du réactif. Sur la base d'une trentaine de mesures de cinétiques avec des agents alkylants différents et à diverses températures, les auteurs ont pu ensuite établir des corrélations entre ces deux paramètres et le taux d'alkylation.

Le solvant de quaternisation a également un effet très important sur la réaction et pour étudier ce paramètre Gramain et al ont utilisé plusieurs solvants tels que : le diméthylformamide, le nitrométhane, le carbonate de propylène, le 2,4 diméthylsulfolane et le sulfolane. Le sulfolane qui a la constante diélectrique la plus élevée, donne le plus fort taux de conversion (40,5% avec le 1-bromobutane). De plus, les solvants cités précédemment montrent un phénomène de ralentissement de la quaternisation après 20 à 30% de conversion. Sur la base de cette observation Gramain et al mettent alors en évidence l'influence de la nature du solvant sur les

conformations prises par le polymère en solution et par la suite sur le taux de conversion en ajoutant des quantités progressives du méthanol au mélange réactionnel à base de sulfolane [31].

L'addition de ce solvant provoque à partir d'une teneur de 10% la disparition des associations globulaires denses formées en présence du sulfolane. Le méthanol diminue les interactions intermoléculaires facilitant ainsi la diffusion de l'agent alkylant dans la structure macromoléculaire. Cet effet explique l'accélération de la quaternisation dans le méthanol. En conclusion ce travail montre que la réaction de quaternisation est gouvernée par l'effet stérique de l'agent alkylant et la conformation du polymère en solution. Plus récemment, Fischer et al [32] synthétisent par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) des polymères diblocs, un des blocs étant le poly(4-vinylpyridine). Pour obtenir des polymères amphiphiles, ils quaternisent ensuite les motifs répétitifs de ce bloc par une chaîne alkyle en C<sub>16</sub>. En opérant la réaction dans l'éthanol pendant 48 heures à 65°C, on obtient un taux d'alkylation quasi quantitatif.

### **II.2.2.1. Les paramètres influençant la cinétique de quaternisation des PVP**

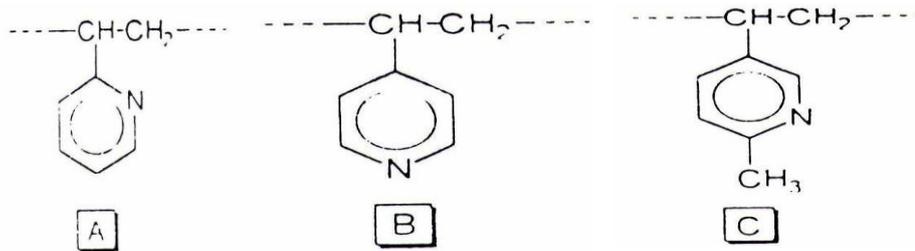
#### ***a. Influence de la position de l'atome d'azote***

Loucheux et coll. [33] ont étudié la cinétique de quaternisation des PVP par des alkyles bromés et les ont comparés à la cinétique des monomères correspondants. Les réactions de quaternisation des petites molécules A', B' et C' dans le sulfolane suivent toutes une cinétique du second ordre jusqu'à conversion complète, mais elles ont des constantes de vitesse différentes.

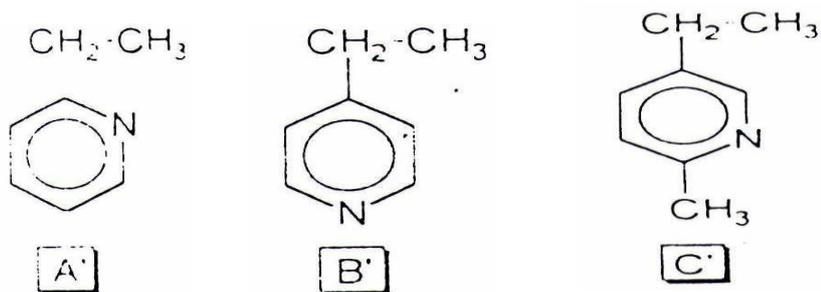
Le groupe éthyle ou méthyle ne favorise la basicité de l'azote que si ce dernier est placé en position ortho ou para. La faible réactivité de la molécule ne peut être expliquée que par les effets stériques.

Lors de la quaternisation du PVP, le monomère dont l'azote est en position para suit une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position méta. Lui-même suivant une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position ortho [33]. Il est constaté que plus l'amine est accessible, plus la plage de linéarité est importante.

Polymères



Molécules modèles



*b. Influence de la taille de l'agent alkyle*

Boucher et Coll. [29,34] ont étudié la quaternisation du poly(4-vinylpyridine) par les bromures d'éthyle, de N-propyle et de N-butyle dans le sulfolane. Ils ont constaté dans tous les cas, une décélération de la vitesse de réaction après un certain taux de conversion, et des taux de conversion d'environ 95 %. Ils ont remarqué que les courbes  $F(T) = f(t)$  se composent en trois parties correspondant à trois constantes de vitesse différentes  $k_0$ ,  $k_1$  et  $k_2$  (Figure II.1).

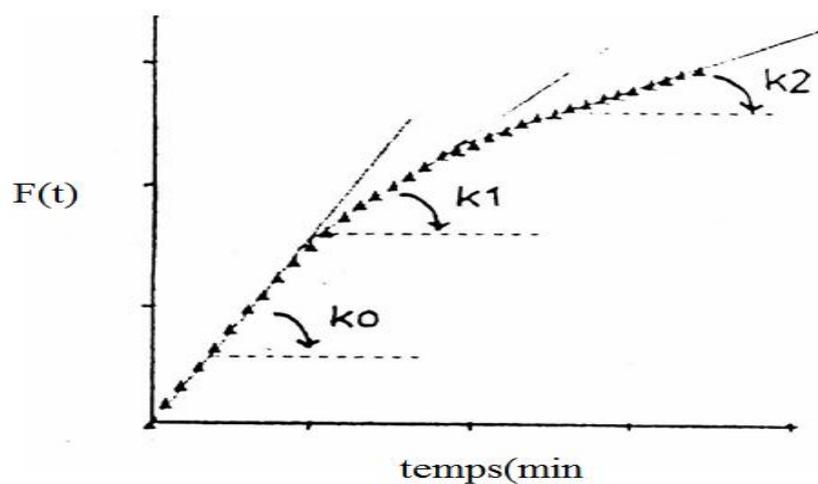


Figure II.1 : Type de courbe  $F(T) = f(t)$  [34]

### *c. Influence du solvant*

Fuoss et coll. [35] ont étudié la réaction de quaternisation des poly(vinylpyridine) par des halogénures d'alkyles dans différents solvants à constante diélectrique élevée et notamment dans le sulfolane ( $\epsilon = 42$  à  $50$  °C).

Le solvant doit être polaire et de préférence aprotique [36]. Il doit également solubiliser le polymère neutre, le polymère quaternisé et le quaternisant. Le sulfolane est le meilleur solvant utilisé pour la quaternisation. Il pourrait éviter les réactions parasites qui se produisent lors de l'utilisation du DMF ou DMSO, qui sont pourtant des solvants couramment utilisés pour les réactions de quaternisation.

### *d. Influence du rapport quaternisant / P4VP*

Le rapport (agent alkylant / base) joue un rôle important dans la vitesse quaternisation. Loucheux et coll. [33] ont remarqué, lors de la quaternisation du polyvinylpyridine par les bromures d'éthyle, de propyle et de benzyle dans le sulfolane, que plus la teneur en agent alkylant est forte, plus la constante de vitesse est faible. Par contre, lors de la quaternisation de la polyvinylpyridine Boucher et Coll. [29] n'ont pas remarqué de variation significative de  $k_0$  lors de la modification du rapport a/b.

## **II.2.3. Applications**

Les copolymères dérivés des vinylpyridine ont des utilisations dans les produits synthétiques, dans les caoutchoucs et dans la teinture des fibres acryliques. Les polyélectrolytes à base des vinylpyridines sont utilisés comme échangeurs d'ions, des flocculants ou des émulsifiants [25,26].

Les copolymères vinylpyridines-acide acrylique où acide méthacrylique sont solubles dans l'eau dans tout le domaine du pH. Une couche amphotère de ce matériel destinée à l'utilisation pharmaceutique, peut être préparée à partir de ces copolymères [37]. L'application importante du poly(vinylpyridine) repose sur son utilisation comme polymère support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction [38]. Les membranes à base des P4VP ont une excellente stabilité thermique (décomposition thermique entre  $270$  et  $350$  °C) et une très bonne conductivité [2].

Il est clair que nous ne pouvons pas citer dans cette partie toutes les applications de ce polymère mais on donne les plus récentes d'entre elles.

L'introduction de la 4-vinylpyridine dans la synthèse du poly(4-vinylpyridine-co-acide crotonic-co-divinylbenzene) améliore nettement la stabilité thermique du copolymère par rapport à celui contenant seulement l'acide crotonique en présence du divinylbenzene [39].

Des poly(4-vinylpyridine)(s) réticulés par le 1,4-dibromobutane ont été greffés sur du charbon noir et utilisés comme adsorbants d'humidité [40] .

L'influence de l'ajout des poly(4-vinylpyridine)(s) sur les propriétés physico-chimiques des complexes de poly(4-vinylpyridine)(s)/ADN ont été étudiés. Cette étude a été faite dans le but d'optimiser la quantité de poly(4-vinylpyridine) et de voir son impact sur le don de cellules [41] .

Des gels à base de poly(4-vinylpyridine) ont été utilisés en chromatographie phase liquide pour séparer les polymères aromatiques cycliques [42].

La réaction entre la 4-vinylpyridine, le polyéthylène et le poly(tetrafluoroéthylène) donne des copolymères greffés qui sont utilisés en solution aqueuse pour former des complexes avec différents ions métalliques. Ces complexes sont utilisés comme catalyseurs pour l'hydrogénation et l'oxydation des alcènes, des sulfates, des alcools et des aldéhydes [43].

## II.3. ETUDE EXPERIMENTALE

### II.3.1. Préparations des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)

#### II.3.1.1. Suivi conductimétrique de la cinétique de quaternisation du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)

Nous nous sommes intéressés à l'étude de la cinétique de quaternisation pour l'intérêt qu'elle présente dans la préparation de copolymères à structures avec des taux de conversion précis.

##### ➤ Solvants et réactifs

Le P4VP est fourni par la société Aldrich. Sa masse moléculaire moyenne est de 160.000g/mol. Elle est déterminée par viscosimétrie capillaire en utilisant la formule empirique de Mark-Houwink [44].

L'alkyle bromé utilisé est le 1-bromohexadécane.

Les solvants ont été utilisés sans aucune purification ultérieure.

**Ethanol**  $C_2H_6O$ ,  $M = 46,06 \text{ g/mol}$ ,  $T_{eb} = 79 \text{ °C}$ ,  $d = 1,025$ .

C'est un liquide incolore d'odeur caractéristique, miscible avec l'eau, acétone et éther.

**Chloroforme**  $CHCl_3$ ,  $M = 119,3 \text{ g/mol}$ ,  $T_{eb} = 62 \text{ °C}$ ,  $d = 1,48$ . C'est un liquide incolore, volatile, d'odeur caractéristique.

**Hexane**  $C_6H_{14}$ ,  $M = 86,17 \text{ g/mol}$ ,  $T_{eb} = 68,73 \text{ °C}$ ,  $d = 0,66$ . C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.

**Toluène:**  $C_7H_8$ ,  $M = 92,14 \text{ g/mol}$ ,  $T_{eb} = 110,58 \text{ °C}$ ,  $d = 0,87$ . C'est un liquide incolore, d'odeur caractéristique miscible avec l'éthanol, l'acétone, l'hexane et le dichlorométhane.

**Ether diéthylique:**  $C_4H_{10}O$ ,  $M = 74,12 \text{ g/mol}$ ,  $T_{eb} = 35 \text{ °C}$ ,  $d = 0,71$ . C'est un liquide incolore très volatil, d'odeur caractéristique.

**Le nitrate d'argent**  $AgNO_3$ ,  $T_f = 212 \text{ °C}$ . Il est sous forme de cristaux, très solubles dans l'eau, il est très sensible aux poussières ambiantes.

Où **M** : masse molaire en  $\text{g.mole}^{-1}$ .

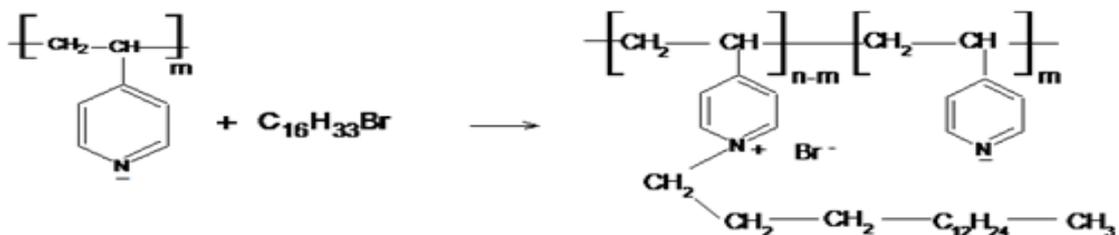
**d** : densité.

**T<sub>eb</sub>** : température d'ébullition.

**T<sub>f</sub>** : température de fusion.

➤ **Schéma réactionnel général**

Le schéma de synthèse du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] est donné sur la Figure II.2.



**Figure II.2:** Schéma général d'une réaction de quaternisation

➤ **Préparation du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)**

Dissoudre 0.05mole de poly(4-vinylpyridine) (160000 g/mole) dans 50ml d'éthanol absolu, une quantité connue de 1-bromohaxadecane est introduite. Le mélange est réalisé dans un bain thermostaté à 70°C. Le suivi cinétique de la réaction de la quaternisation est de 25 jours. A la fin de la réaction on récupère le copolymère synthétisé avec un taux de conversion maximum pour cela l'excès de solvant est éliminé sous vide. Le copolymère obtenu est alors solubiliser dans un minimum de toluène puis précipiter dans l'hexane. La purification du copolymère se fait dans le couple solvant chloroforme/ hexane 2 fois. Le produit est séché à l'étuve à 70°C jusqu'à poids constant.

➤ **Mode Opératoire du dosage conductimétrique du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)**

Plusieurs méthodes sont susceptibles de renseigner sur les concentrations et les motifs quaternisés [29, 45-47]. Nous avons choisis le dosage des ions bromures Br<sup>-</sup> par conductimétrie.

L'avancement de la réaction est suivi par des prélèvements de 0,2ml du mélange réactionnel à des intervalles de temps bien précis

Une solution de 0.2ml du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] est solubilisée dans un mélange eau-éthanol. On dose les ions bromures par une solution de nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> (10<sup>-3</sup>M), et pour des taux de conversion plus élevés, nous avons utilisé une

concentration plus faible ( $5 \cdot 10^{-4}$ ) M. Le volume équivalent de la solution correspond à la quantité totale des ions bromures de chaque prélèvement et par conséquent au pourcentage de quaternisation.

### **II.3.1.2. Synthèse du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) après 2 jours de réaction**

Dissoudre 0.05mole de P4VP (160000 g/mole) dans 50ml d'éthanol absolu, on ajoute 0.05 mole de 1-bromohexadecane. Le mélange est réalisé dans un bain thermostaté à 70°C et sous agitation pendant 2 jours. Chasser l'excès de solvant sous vide et précipiter le copolymère dans 400ml d'éther diéthylique. Filtrer et sécher sous vide. Le cycle de dissolution-précipitation est répète deux fois afin d'obtenir un copolymère pur dans le couple solvant chloroforme/hexane. Le produit obtenu est séché à l'étuve à 70°C jusqu'à poids constant.

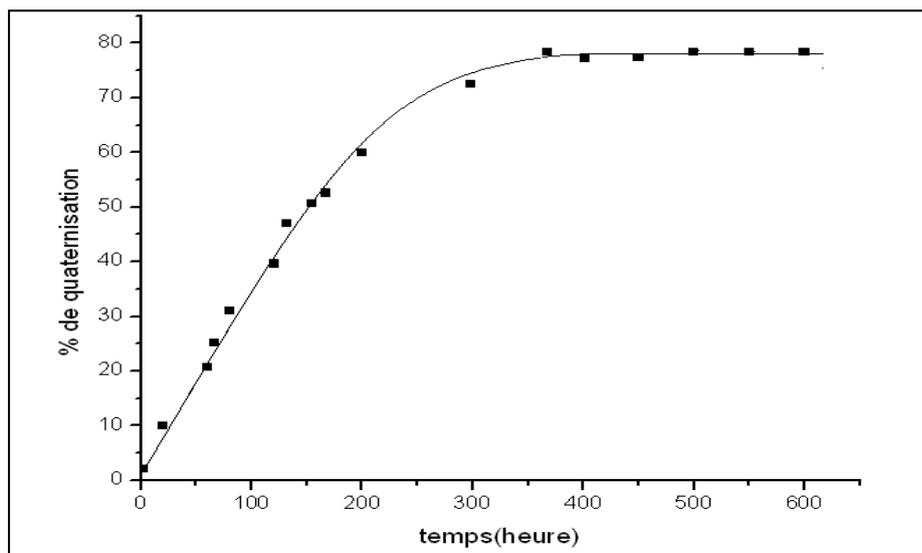
### **II.3.1.3. Synthèse du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) après 7 jours de réaction**

Dissoudre 0.05mole de P4VP (160.000 g/mole) dans 50ml d'éthanol absolu, on ajoute une quantité connu de 1-bromohexadecane. Le mélange est réalisé dans un bain thermostaté à 70°C et sous agitation pendant 7 jours. Chasser l'excès de solvant sous vide puis dissoudre le copolymère dans un excès de chloroforme et précipiter dans l'hexane. Filtrer et sécher sous vide. Le cycle de dissolution- précipitation est répète trois fois afin d'obtenir un copolymère pur dans le couple solvant chloroforme/hexane. Le produit obtenu est séché à l'étuve à 70°C jusqu'à poids constant.

### **II.3.2. Estimation du taux de quaternisation de chaque prélèvement par conductimétrie**

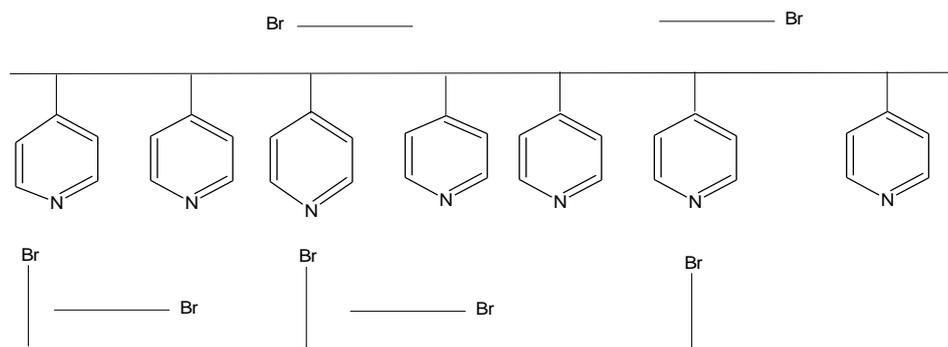
Le taux de quaternisation des différents prélèvements en fonction du temps a été estimé par conductimétrie. Les résultats des mesures sont représentés sur la Figure II.3.

La Figure II.3 montre que le pourcentage de quaternisation du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] augmente avec le temps. Au delà de 450 heures, le taux de quaternisation se stabilise à 78%. A la fin de cette réaction on a récupéré un copolymère avec 78% de motifs pyridine quaternisé.



**Figure II. 3:** Variation du taux de quaternisation du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) en fonction du temps dans l'éthanol et à 70°C.

Les effets géants la cinétique de quaternisation des polymères sont d'ordres stériques, électrostatiques ou sont liés à la solvation des systèmes polymères-agent alkylant. Dans le cas de la quaternisation des P4VP avec les halogénures d'alkyles, il faut considérer que ces derniers peuvent se déplacer librement dans la solution. En revanche, non seulement, les bases sont rattachées à une chaîne macromoléculaire, mais de plus, elles sont très proches des bases vicinales. La réactivité des pyridines, imbriquées dans le polymère, diminue après que l'un des deux cycles voisins, ou les deux, ont réagi, conduisant alors à un ralentissement de la réaction. Ce phénomène est appelé « ralentissement par l'effet de proches voisins » [34].

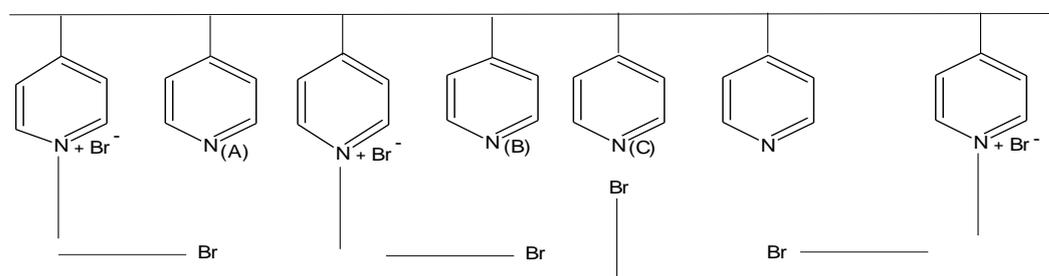


**Figure II.4:** Greffage aléatoire.

A temps (t) égal zéro, tous les motifs pyridiniques ont la même probabilité de réagir, ce qui conduirait en principe à un greffage tout à fait aléatoire.

Cependant, à partir du moment où il y a formation de polysel, la probabilité de réagir pour les noyaux libres voisins n'est plus la même. Il est certain que, dans les premiers instants de la réaction, les pyridines qui réagissent sont très éloignées les unes des autres. Expérimentalement la vitesse de réaction dans cette étape pour le polymère est similaire à celle des petites molécules analogues, l'effet voisin est donc nul. Tout se passe comme si les cycles pyridines étaient des entités indépendantes dans la chaîne. Ensuite, trois types de noyaux peuvent être identifiés et classés suivant leur susceptibilité à la quaternisation.

- (A)  $\longrightarrow$  Ceux dont les deux voisins ont déjà réagi.
- (B)  $\longrightarrow$  Ceux dont l'un des voisins a déjà réagi.
- (C)  $\longrightarrow$  Ceux dont les deux voisins n'ont pas encore réagi.



**Figure II.5:** Greffages possibles sur des noyaux pyridiniques.

Les noyaux de type (C) sont les plus aisément gréffables selon la cinétique caractérisée par  $k_0$ , puis les noyaux de type (A). En fait, les quantités relatives de ces entités expliquent la cinétique observée expérimentalement [48]. C'est ainsi que la zone où la cinétique est d'ordre différent de deux, ( $t > t^*$ ) est caractérisée pratiquement par la présence de proportions non négligeables de sites (B) et (A).

Les premières recherches faites dans ce domaine ont abouti à la conclusion que ce sont surtout les charges électrostatiques des pyridiniums formés qui empêchent les pyridines voisines de réagir librement [48-49]. D'autres études plus récentes montrent que ce sont plutôt les effets stériques qui jouent le rôle principal dans le ralentissement de la réaction et la conformation du polymère en solution [50-51].

### **II.3.3. Estimation par conductimétrie du taux de quaternisation des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)**

Pour calculer le taux de quaternisation de chacun des copolymères synthétisés après 2, 7 et 25 jours de réactions respectivement, on a procédé au dosage conductimétrique des ions bromures.

Peser 50 mg du copolymère et les dissoudre dans 10ml d'éthanol absolu. Compléter à 50ml avec de l'eau. Prendre 25ml de la solution et doser à l'aide d'une solution nitrate d'argent ( $10^{-3}$  M). Le volume équivalent correspond à la quantité totale de bromure et on en déduit le taux de quaternisation.

Le taux de quaternisation des deux échantillons des copolymères préparés a été estimé par conductimétrie. Les résultats sont représentés ci dessous.

#### **➤ Calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) après 2 jours de réaction**

Si V est le volume équivalent de la solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  ( $V_{\text{eq}}=32$  ml), le nombre de mole  $\text{Br}^-$  à l'équivalence ( $n_{\text{Br}^-}$ ) est:

$$n_{\text{Br}^-} = (10^{-3} \times V_{\text{eq}})/1000$$

$$n_{\text{Br}^-} = (32 \cdot 10^{-3} \times 10^{-3})/1000$$

$$n_{\text{Br}^-} = 3.2 \cdot 10^{-5} \text{ mole}$$

Ce qui correspond à la masse de P4VP quaternisé :

$$M_q = n_{\text{Br}^-} \times 409.9 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

$$M_q = 3.2 \cdot 10^{-5} \times 409.9$$

$$M_q = 1.3110^{-2} \text{ g}$$

Par conséquent on en déduit la masse de P4VP non quaternisé.

$$M_{nq} = (\text{masse initiale}) - (\text{masse quaternisée})$$

$$M_{nq} = 0.025 - 1.3110^{-2}$$

$$M_{nq} = 1.1910^{-2} \text{ g}$$

D'où le nombre de mole de P4VP non quaternisé

$$n_{nq} = M_{nq} / 105 \text{ (1 motif P4VP non quaternisé)}$$

$$n_{nq} = 1.1910^{-2} / 105$$

$$n_{nq} = 1.13310^{-5} \text{ mole}$$

$$\% \text{ Quaternisation} = \frac{\text{Nombre de mole quaternisé}}{\text{Nombre de mole totale}}$$

$$\text{Donc } \% \text{ Quaternisation} = \frac{3.2 \cdot 10^{-5}}{14.53 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow \% \text{ Quaternisation} = 22\%$$

De la même manière on a procédé au calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] après 7 jours de réaction et la réaction atteint un taux de quaternisation de 50%.

**Tableau II.1** : Variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour le copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle)

	Temps (jours)	V <sub>eq</sub> (ml)	%quaternisation
	2	32	22%
[4VP-C <sub>16</sub> Br-X]	7	133	50%
	25	310.4	78%

Le tableau II.1 regroupe la variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour le copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle). Le tableau montre que le volume équivalent et le taux de la quaternisation augmente avec le temps jusqu'à une valeur critique de 25 jours où elle atteint sa valeur maximale.

### II.3.4. Caractérisations des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)

#### II.3.4.1. Solubilité des copolymères synthétisés

Les trois copolymères sont hydrophobes. Ils présentent l'intérêt d'être solubles dans des solvants organiques (malgré leur nature chargée). Cette propriété permet d'étudier le comportement de ces copolymères chargés en milieu organique, tel que le type d'association des charges. La solubilité de ces copolymères est résumée dans le tableau II.2.

**Tableau II.2:** Solubilité des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-X].

**S:** Soluble, **T.S:** Très Soluble, **Ins:** Insoluble

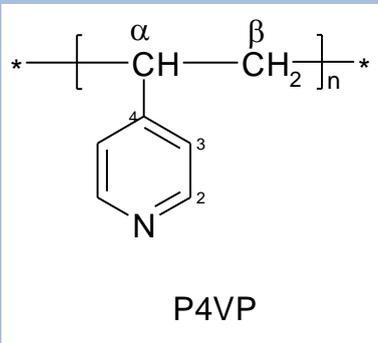
Polymères	Ether	Chloroforme	Ethanol Absolu	Toluène	Hexane
[4VP-C <sub>16</sub> Br-22%]	Ins.	S	T.S	S	Ins.
[4VP-C <sub>16</sub> Br-50%]	Ins.	S	S	Ins	Ins.
[4VP-C <sub>16</sub> Br-78%]	Ins	S	T.S	S	Ins.

#### II.3.4.2. Caractérisations des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) par RMN<sup>1</sup>H

##### ➤ Poly(4-vinylpyridine) (P4VP) seul

Le P4VP présente un spectre RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> confirmant la présence des différents protons de la structure. Les déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau II.3. Ces valeurs sont en accord avec ceux décrits par Yong [52].

**Tableau II.3:** Caractéristiques RMN  $^1\text{H}$  du P4VP

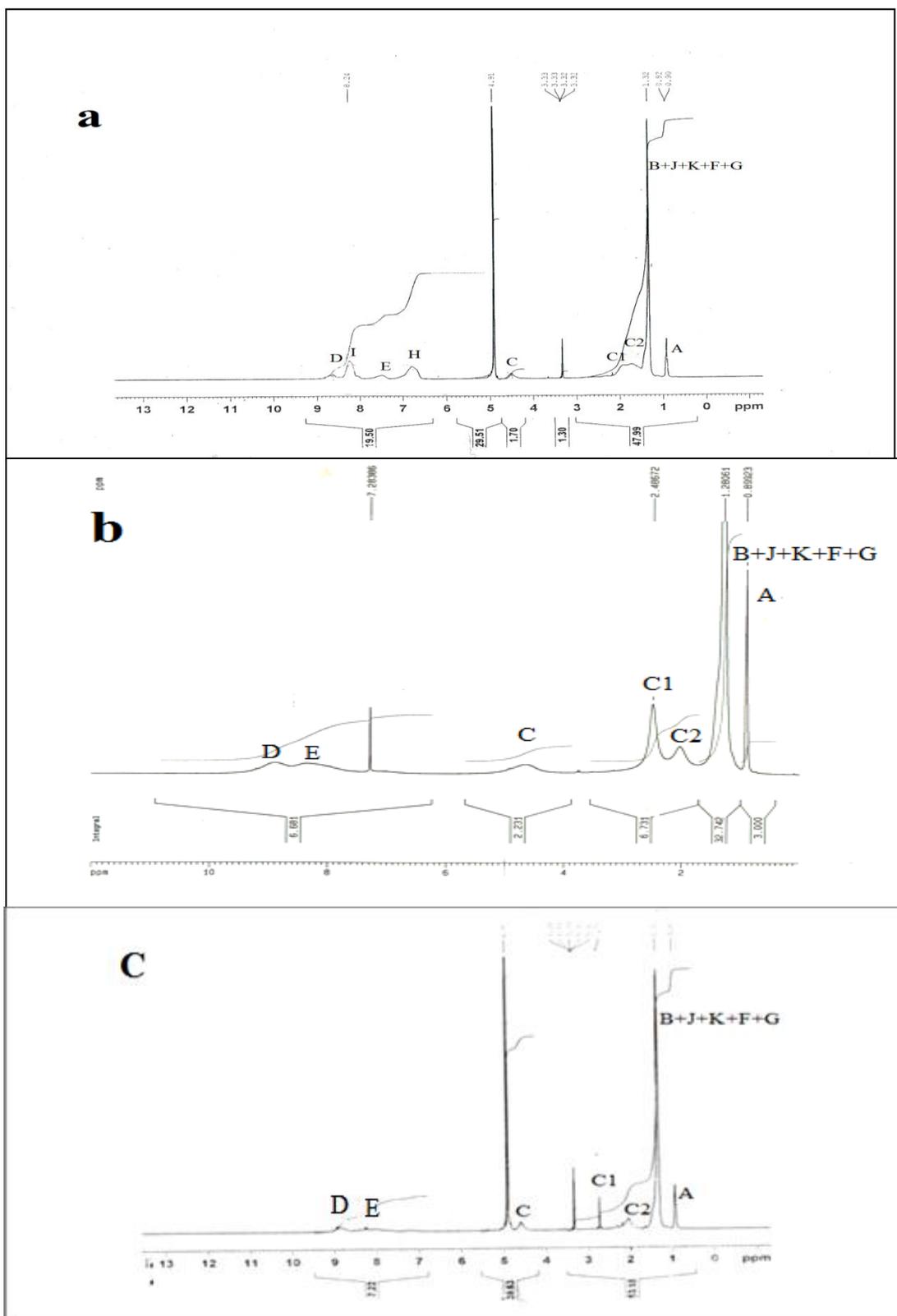
Structure	$\delta$ (ppm), Intensités	attributions
 <p style="text-align: center;">P4VP</p>	(6,20-6,60 ; m ; 2H)	H <sub>3</sub>
	(8,2-8,5 ; m ; 2H)	H <sub>2</sub>
	(1,1-2,3 ; m ; 3H)	H <sub><math>\alpha</math></sub> et H <sub><math>\beta</math></sub>

➤ **Copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X]**

L'analyse RMN du proton, en phase liquide a été enregistré à 300MHz sur un spectromètre Bruker pour les deux copolymères synthétisés [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] et [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] et 400MHz pour le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%].

La figure II.6 présente les spectres RMN $^1\text{H}$  des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] et [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] obtenu dans le méthanol deutéré et [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] obtenu dans le chloroforme deutéré.

Les spectres RMN $^1\text{H}$  des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) avec des taux de quaternisation différents sont presque identique, ils présentent des différences sur l'intégration des protons des chaines alkyles. Ils indiquent la présence des différents protons de chaque structure (tableau II.4).



**Figure II.5:** Spectres RMN<sup>1</sup>H des copolymères (a) [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] dans le méthanol deutéré, (b) [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] dans le chloroforme deutéré et (c) [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] dans le méthanol deutéré.

**Tableau II.4:** Attributions des signaux caractéristiques des protons du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) à différents pourcentages de quaternisation

Structure	Attributions	$\delta$ (ppm) Intensité		
		[4VP-C <sub>16</sub> Br-22%]	[4VP-C <sub>16</sub> Br-50%]	[4VP-C <sub>16</sub> Br-78%]
	<p>H<sub>A</sub></p> <p>H<sub>F,G,J,K,B</sub></p> <p>H<sub>C2</sub></p> <p>H<sub>C1</sub></p> <p>H<sub>C</sub></p> <p>H<sub>H</sub></p> <p>H<sub>E</sub></p> <p>H<sub>I</sub></p> <p>H<sub>D</sub></p>	<p>0.92</p> <p>1.32</p> <p>1.7</p> <p>2</p> <p>4.5</p> <p>6.8</p> <p>7.5</p> <p>8.24</p> <p>8.7</p>	<p>0.82</p> <p>1.28</p> <p>2</p> <p>2.5</p> <p>4.5</p> <p>-</p> <p>8.3</p> <p>-</p> <p>9</p>	<p>0.92</p> <p>1.32</p> <p>2</p> <p>2.7</p> <p>4.5</p> <p>-</p> <p>8.3</p> <p>-</p> <p>9</p>

Les spectres RMN<sup>1</sup>H des trois copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] ou X= 22%, 50% et 78% se composent d'un premier pic très étroit  $\delta=0.82-0.92$  ppm aux très faibles déplacements chimiques qui correspond au proton du groupe méthyle CH<sub>3</sub> à la fin de la chaîne alkyle de l'agent quaternisant. Entre  $\delta= 1.28$  et  $1.32$ ppm, on observe un autre pic qui est attribué aux protons du CH et CH<sub>2</sub> du squelette carboné du poly(4-vinylpyridine) et les proton de la chaîne alkyle. Ces protons sont déblindés vers les faibles champs par l'effet du cycle aromatique. Entre 1.7 et 2.7ppm apparaissent les signaux des protons des groupes méthyle CH<sub>2</sub> de la chaîne alkyle de l'agent quaternisant liés directement à CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>. Le solvant donne un déplacement chimique de 4.90ppm pour les deux copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] et [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] et 7.28ppm pour le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%].

Un signal caractéristique de la réaction de quaternisation du poly(4-vinylpyridine) se trouve à 4.5ppm est attribué au proton du groupe méthyle lié directement à l'atome d'azote [53-55]. On peut estimer à partir de l'intensité du pic à  $\delta= 4.5$  ppm le degré de quaternisation par rapport au poly(4-vinylpyridine) seul [56]. Les protons aromatiques du cycle pyridinique quaternisé et non quaternisé sont très déblindés, Le déblindage est causé par le phénomène de résonance et la forte

électronégativité de l'atome d'azote, ils apparaissent sous forme massif. Pour les protons aromatiques on distingue quatre types, les protons en méta et ortho du cycle pyridinique non quaternisé du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] apparaissent respectivement à  $\delta = 6.8\text{ppm}$  et  $\delta = 8.24\text{ppm}$  et les protons en méta et ortho du cycle pyridinique quaternisé apparaissent respectivement à  $\delta = 7.5\text{ppm}$  et  $8.7\text{ppm}$ .

Le déplacement chimique des protons aromatiques du cycle pyridinique quaternisé des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] en méta et ortho apparaissent respectivement à  $\delta = 8.3\text{ppm}$  et  $9\text{ppm}$ . On remarque que lorsque le taux de quaternisation augmente les protons aromatiques du cycle pyridinique quaternisé deviennent plus déblindés.

Le déplacement chimique des protons aromatique en ortho et méta du cycle pyridinique non quaternisé des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] n'apparaissent pas. A partir des courbes d'intégration des spectres RMN<sup>1</sup>H, on peut aussi déterminer le taux de quaternisation de chaque copolymère.

### ***Calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère [4VP- C<sub>16</sub>Br-X] après 2 jours de réaction***

$36X + 3Y = 49.69$  ; c'est l'intégration des protons aliphatique lié au cycle de la pyridine quaternisé et les protons aliphatique lié au cycle pyridinique non quaternisé.

$4X + 4 Y = 19.50$  ; c'est l'intégration des protons du cycle pyridine quaternisé et non quaternisé.

Ou X= proton quaternisé et Y= proton non quaternisé.

A partir de ces deux équations le pourcentage de la quaternisation se calcule comme suit :

$$X\% = (X/X+Y) * 100$$

$$Y\% = (Y/X+Y) * 100$$

$$X = 22\%$$

D'après le calcul du pourcentage de quaternisation à partir du spectre RMN<sup>1</sup>H du copolymère préparé après 2 jours de réaction, nous avons trouvé que le taux de modification est de 22%.

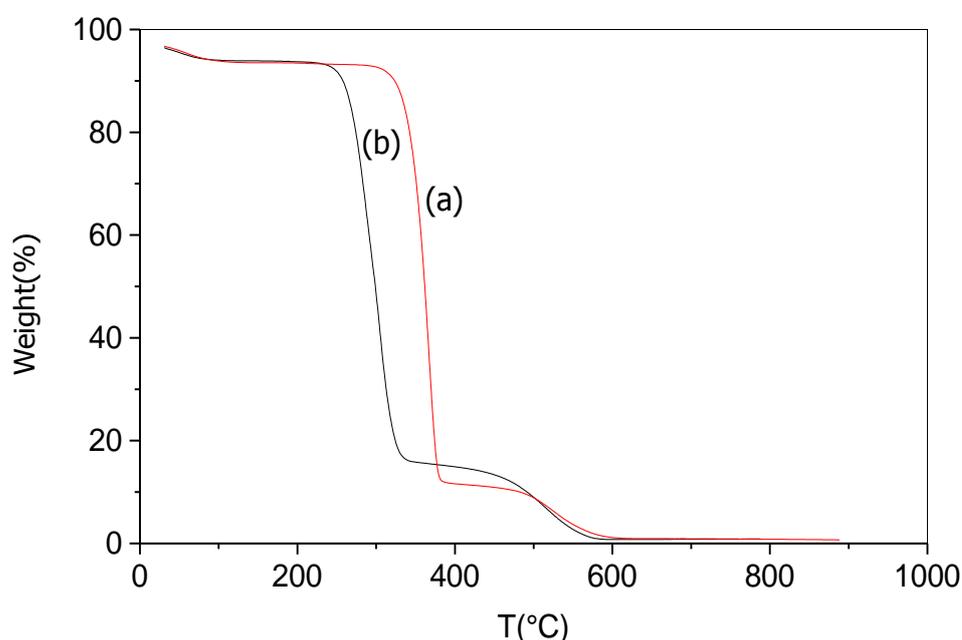
Ce résultat trouver par RMN<sup>1</sup>H est en bon accord avec celui calculé à partir du dosage conductimétrique.

De la même manière on a confirmé les taux de quaternisation des deux autres copolymères à 50% et 78% de quaternisation.

### II.3.4.3. Caractérisation par ATG

Le thermogramme du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] et du polymère linéaire P4VP sont comparés et donnés sur la figure II.6.

Malgré, le séchage du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] par différentes techniques, telle que l'aspiration sous vide pendant plusieurs jours, les traces de solvants de lavage et de précipitation demeurent inévitables. En effet, une perte de masse de presque 3% est observée jusqu'à 100°C et correspondrait au départ des molécules de solvants tels que le chloroforme, l'hexane, le toluène et l'eau.



**Figure II.6:** Thermogrammes de la (a) P4VP et (b) [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%]

Le commencement de la perte brutale de masse apparaît entre 330°C et 410°C pour le polymère P4VP seul. La courbe thermogravimétrique du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] indique un processus de décomposition en deux étapes : on observe une première chute entre 230°C et 360°C que l'on attribue à la perte de masse des chaînes alkyles de l'agent quaternisant puis une deuxième chute au delà de 360°C.

La première perte de poids de l'ordre de 78% en nombre de mole calculé selon la méthode décrite dans la littérature [57], ce résultat est en excellent accord avec la valeur du pourcentage de quaternisation que nous avons calculé à partir du dosage

conductimétrique et analyse RMN<sup>1</sup>H. La deuxième chute correspond à la dégradation du P4VP.

Par ailleurs, il a été montré que la perte brutale de masse qui apparaît à 200°C est causée par le phénomène de déquaternisation rapide due à la nature de la liaison C-N<sup>+</sup> [58-59]. Claret et Williams [60] ont montré qu'au voisinage de 300°C, l'étape fondamentale de la réaction de dégradation consiste en un transfert de l'électron de l'halogénure à un orbitale  $\pi^*$  du noyau aromatique. Il se forme donc un complexe à transfert de charge avec simultanément la rupture homolytique de la liaison C-N<sup>+</sup>. La dégradation du squelette principale du copolymère a lieu à partir de 360- 400°C. La dégradation du copolymère [4VP- C<sub>16</sub>Br-78%] est totale à 580°C.

#### II.4. CONCLUSION

Après une riche étude bibliographique qui nous a fourni des outils aussi importants qu'indispensables sur les P4VP et les P4VP quaternisés, nous nous sommes intéressés à la préparation des P4VP quaternisés par le 1-bromohexadécane avec différents pourcentages de quaternisation. Trois copolymères ont été synthétisés et parfaitement caractérisés par les dosages conductimétrique, RMN<sup>1</sup>H et ATG.

L'étude cinétique nous a permis de synthétiser des copolymères avec des pourcentages de quaternisation précis et de conclure que le taux maximum de quaternisation est de 78% pour le copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle).

Cette étape de la synthèse décrit comment nous avons obtenu ces nouveaux copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) avec des pourcentages de charges fixes. A partir de la courbe de variation des pourcentages de quaternisation obtenus, deux autres copolymères ont été synthétisés avec des taux de modification bien déterminé l'un à 22% et l'autre à 50%. Ces copolymères auront les propriétés du quaternisant, et ce proportionnellement au taux de quaternisation. Par exemple, un quaternisant hydrosoluble aura pour effet d'augmenter la solubilité du copolymère dans l'eau même si le P4VP initial n'est pas hydrosoluble.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. V. Massardier, C. R. Chimie 5. 507–512 (2002)
2. S. Rey, P.Lalanne, F. Cansell, T.Tassaing, M. Besnard, J. of Supercritical Fluids. 19, 199 (2001)
3. S. Bedajoui. Mémoire de Magister. Algérie, Tlemcen (2006)
4. I. Benabadi, E.Choukchou-Braham, L.Tennouga, M.F.Guimon, J.Francois, A.Mansri, Phys. Chem. News. 21, 30-33 (2005)
5. J. Kerres, U. Andreas, F. Meier, T. Haring, Solid. State. Ionics. 125, 243(1999)
6. Q.D. Chen, S. Xinghai, H.C. Gao, Colloids and surfaces A. physic. Chem. Eng. Aspects. 275, 45 (2006).
7. Q.D. Chen, X.H. Shen, H.C. Gao, Chin. J. Polym. Sci. 23, 635 (2005)
8. S. Malynych, I. Luzinov, G. Chumanov, J. Phys. Chem. B106, 1280 (2002)
9. M. Tardi, D. Rouge, P. Sigwalt, Eur. Polym. J. 3, 85(1967)
10. K. Ishizu, Y. Kashi, T. Fukotomi, T. Kakurai, Makromol. Chem. 183, 3099 (1982)
11. J.V. Crivello, J.L. Lee, D.A. Conlon, J. Polym. Sci. 24, 1251(1986)
12. J. Ishizu, K. Inagaji, K. Bessho, T. Fukutomi, Makromol. Chem. 185, 1169 (1984)
13. R. Yang, Y. Wang, X. Wang, W. He, C. Panc, Eur. Polym. J. 39, 2029 (2003)
14. Y. Xu, L. Shi, R. Ma, W. Zhang, Y. An, X.X. Zhu, Polymer. xx:1(2007)
15. R. Matsuzaki, T. Kanai, T. Matsubara, T. Kanai, J. Polym. Sci. 15, 1573 (1977)
16. S. Tazuke, S. Okamura, J. Polymer. Sci. 5(A-1), 1083 (1967)
17. K. Benmansour, K. Medjahed, L. Tennouga, A. Mansri, *Europ. Polym. J.* 39, 1443-1449 (2003)
18. A. Chetouani, K. Medjahed, K. E. Sid Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Mansri, Corro. Sci. 46, 2421-2430 (2004)
19. T.I. Patrikeeva, T.E. Nechaeva, M.I. Mustafaev, V.A. Kabanov, V.A. Kargin, Vysokomolekul. Soedin. A9, 332 (1967)
20. V.A. Kabanov, V.A. Petrovskaya, Vysokomolekul. Soedin. B10, 797 (1968)
21. V.A. Kabanov, K.V. Aliev, V.A. Kargin, Vysokomolekul. Soedin. A10, 1618 (1968)
22. R.K. Josri, L. Krasnec, I. Lacko, Hevetica. Chim. Acta. 54, 112 (1971)
23. E.M. Kosower, J.A. Skorcs, J A C S. 82, 195 (1960)
24. E. Choukchou-Braham, Z. Djamaà, A. Mansri, J. Macro.Scie, Part A: Pure and Applied Chemistry. 49, 1084-1091(2013)

25. W.P. Shyluk, *J. Polym. Sci.* 6 (A-2), 2009 (1969)
26. W.P. Shyluk, *J. Polym. Sci.* 7(A-2), 27 (1969)
27. U.P. Strauss, E.G. Jackson, *J. Polym. Sc.* 6, 649-659 (1951)
28. U.P. Strauss, S.J Assony, E. G. Jackson, L. H. Layton, *J. Polym. Sc.* 9, 509- 518 (1952)
29. E. A. Boucher, J. A. Groves, C. C. Mollett, P. W. Fletcher, *J. Chem. Soc.* 73, 1629-1635 (1977)
30. Y. Frere, P. Gramain, *Macro.* 25, 3184- 3189 (1992)
31. C. Chovino, P. Gramain, *Macro.* 31, 7111-7114 (1998)
32. A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, *Polymer.* 42, 1441-1448 (2001)
33. J. Morcellet, C. Loucheux, *Makromol. Chem.* 176, 315 (1975)
34. E.A. Boucher, C.C. Mollett, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 78, 75 (1982)
35. R.M. Fuoss, B.D. Coleman, *J. Amer. Chem. Soc.* 11, 5472 (1955)
36. N. Menschutkin, *Z. Physik. Chem.* 6, 41 (1980)
37. T. Ida, S. Kirshi, S. Takahashi, I. Utsumi, *J. Pharm. Sci.* 51, 1061 (1962)
38. J. Frechet, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 24(2), 340 (1983)
39. S. Cengiz, R. Coskuma, A. Delias, *Thermochimica. Acta* . 456, 152-157 (2007)
40. D. Yang, W. Li, Q. Kang, D. Shen, *Polymer.* 227, 113-123 (2003)
41. S. Aurelie, D. Letourneur, V.A. Izumrudov, *Bioconjugate chem.* 18, 922-928(2007)
42. U.G. Gautam, A. Sundo, M.P. Gautam, M. Takafuji, H. Ijana, *J.of chromatography A.* 1189, 77-82 (2008)
43. S.Turmonova, K. Vassilev, S. Boneva, *Reactive and Functional Polymers.* 68, 759-767 (2008)
44. E.Choukchou-Braham, I.Benabadji, J.François and A.Mansri. *Euro.Poly.J.* 39, 297-303 (2003)
45. B.D. Coleman, R.M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.* 11, 5472 (1955)
46. C.R. Noller, R. Dinsmore, *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1932)
47. M. Metelko, M. Zupan. *J. Macromol. Sci. Chem.* A27, 289 (1990)
48. R.M. Fuoss, M. Watanabe, B.D. Coleman. *J. Poly. Sci.* 5, 319 (1960)
49. E. Tsuchida, S. Irie, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 11, 789 (1973)
50. T. Alfrey, W.O. Lloyd. *J. Chem. Phys.* 38, 318 (1963)
51. C. Loucheux, *Thèse de Doctorat.France, Lille* (1994)
52. R. Yang, Y. Wang, X. Wang, W. He, *C. Panc. Eur. Polym. J.* 39, 2029 (2003)

53. S.S. Elkholy, K.D. Khalil, M.Z. Elsabee, *J. Appl. Polym. Sci.* 99, 3308–3317 (2006)
54. B.J. Gao, X. Cao, H.F. Jiu, *Acta. Polym. Sin.* 487–492 (2002)
55. T. Liu, Q.F. An, Q. Zhao, K.R. Lee, B.K. Zhu, J.W. Qian, C.J. Gao, *J. of Membrane Sci.* 429, 181–189 (2013)
56. J. Bohrisch, U. Wendler, W. Jaeger, *Macromol. Rapid Commun.* 18, 975–982 (1997)
57. A. Mansri, Y. Frere, C. Chovino, P. Gramain, *Des. Monomeres. Polym.* 31, 55 (2000)
58. P. Verdavaine, L. Delfoss, M. Lucquin, C. Loucheux, *Europ. Polym. J.* 16, 1055 (1980)
59. L. Muteau, L. Delfoss, C. Caze, *I. Bid*, 16, 1069 (1980)
60. P.A. Claret, G.H. Williams, *J. Chem. Soc.* 146 (1969)

## **Chapitre III**

Caractérisation physico-chimique des copolymères  
poly(4-vinylpyridine bromure d'hexadécyle)

### III.1. Introduction

La modification chimique des macromolécules permet l'obtention de nouveaux polymères. Ceux-ci ne pouvant être préparés directement à partir des monomères fonctionnels correspondants. Ainsi, au cours de ces dernières années, l'application des réactions de la chimie organique classique a conduit à de nouvelles macromolécules.

La modification chimique peut être réalisée sur un polymère hydrophile comme un polysaccharide afin de lui conférer un caractère hydrophobe. Inversement, on peut modifier un polymère hydrophobe pour introduire une composante hydrophile.

L'insertion des groupes latéraux sur un polymère s'accompagne souvent d'un changement des propriétés. En effet, suivant la nature des groupes greffés, une faible proportion suffit parfois à modifier totalement ces propriétés, à l'état solide et/ou en solution, ce qui d'ailleurs est largement mis à profit dans la recherche de nouveaux polymères.

Un certain nombre d'outils a été utilisé pour déterminer l'influence de ces modifications. De nombreux articles mentionnent des changements de propriétés induits par l'ajout de groupements latéraux sur un polymère.

En effet, la modification chimique du poly(4-vinylpyridine) par une longue chaîne alkyle latérale sur chaque unité de répétition s'avère être une méthode intéressante pour l'obtention de polymères amphiphiles. Les polymères amphiphiles sont caractérisés par la présence, dans leur structure, de groupements ou parties polaires et d'autres hydrophobes. La synthèse de ces polymères amphiphile poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] a été réalisée et parfaitement caractérisés dans le chapitre II.

Outre l'intérêt que constituent les recherches en termes de chimie de synthèse vers l'obtention de nouveaux polymères modifiés, les investigations sont souvent complétées par des études physico-chimiques pour caractériser le comportement de ces polymères amphiphiles ainsi que la nature et la structure des organisations qu'ils génèrent.

Afin d'étudier la morphologie et le comportement en solution aqueuse de ces polymères amphiphiles, différentes méthodes ont été utilisées et ont permis de dégager certaines propriétés. Des diagrammes de phases ont été établis en fonction du

pourcentage en eau dans le mélange eau- éthanol pour déterminer le seuil de solubilité de chaque copolymère.

Ces copolymères possèdent une structure compacte en milieu basique due aux interactions entre les groupes hydrophobes portés par les chaînes des polymères, et une structure plus au moins étendue en milieu acide due aux répulsions électrostatiques entre les groupes pyridiniums. Ces deux structures compactes et étendues dépendent d'un grand nombre de paramètres qui tendent à favoriser l'une ou l'autre notamment le pH, pKa, la concentration en copolymère, la nature du solvant ou encore l'existence des liaisons hydrogènes. L'étude physico-chimique des [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] dans le mélange eau- éthanol par dosage potentiométrique nous permet de voir le phénomène causé par la fixation du proton sur les motifs P4VP non quaternisé pour les copolymères de différents pourcentages de quaternisation et pour diverses concentrations. Lorsque les polymères amphiphiles sont utilisés en milieu aqueux, ils sont soumis à deux influences opposées, la première et leurs effet hydrophobe avec comme résultat la formation de micro-domaines et la deuxième est la tendance des parties hydrophobes à s'absorber à l'interface pour minimiser leur contact avec l'eau, ces propriétés sont misent en évidence par tensiométrie.

### **III.2. GENERALITES SUR LES POLYMERES AMPHIPHILES**

Les amphiphiles (en grec, « *amphi* » : double, et « *philos* » : ami) sont définis comme des molécules constituées de groupements ayant des affinités opposées vis-à-vis d'un même solvant, très souvent l'eau. Plus généralement cette propriété est la conséquence de fortes différences de polarité entre ces groupements. En milieu aqueux les amphiphiles classiques, surfactants ou tensioactifs, sont composés d'une tête hydrophile et d'une ou deux chaînes alkyles hydrophobes.

La présence de deux parties antagonistes dans une même structure confère à la famille des amphiphiles des propriétés caractéristiques en présence d'eau, comme l'adsorption aux interfaces, l'auto-organisation dans des micelles ayant des géométries variables, ainsi que l'agrégation dans des mésophases lyotropiques à des concentrations élevées en tensioactif. L'essor des polymères, des méthodes de polymérisation ainsi que le développement des connaissances sur les macromolécules naturelles ont fait naturellement apparaître la notion de polymères ou de macromolécules amphiphiles qui forment maintenant une famille à part entière.

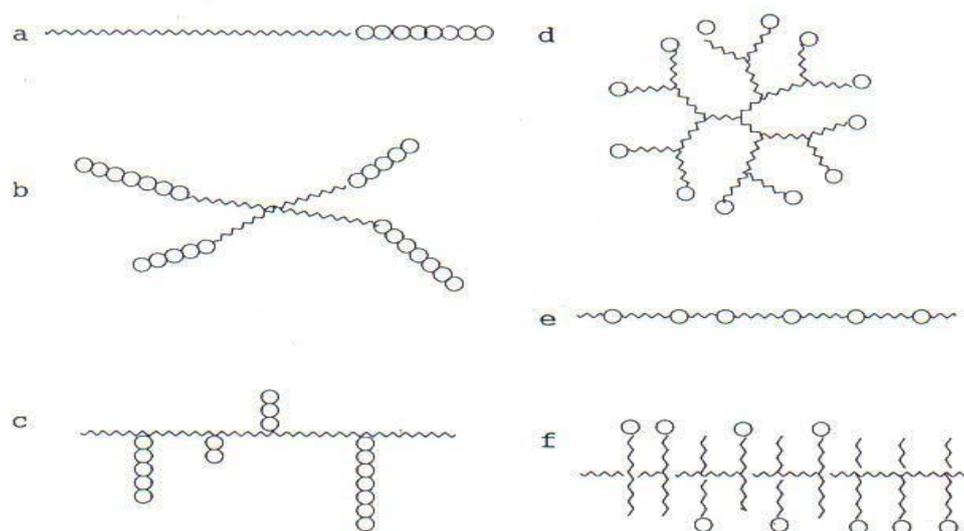
L'intérêt pour les polymères amphiphiles a débuté avec les premiers travaux réalisés par Strauss et al. [1-3] dont l'un des objectifs était de relier les propriétés à la structure moléculaire. Les observations portaient sur les composés obtenus par quaternisation incomplète de la poly (2-vinylpyridine) par des bromures d'alkyles et d'étudier les propriétés des systèmes polymères avec une unité de répétition de structure équivalente à celle de tensioactifs mais qui seraient reliés de façon covalente, afin de pouvoir mieux comprendre les propriétés des micelles de tensioactifs classiques. Ils sont également les premiers à montrer la capacité qu'ont ces polymères à dissoudre dans leurs solutions aqueuses des substances hydrophobes aliphatiques et aromatiques [4].

Les polymères amphiphiles sont caractérisés par la présence, dans leur structure, de groupements ou parties polaires et d'autres hydrophobes. En présence d'eau ces derniers ont tendance à s'associer en domaines plus ou moins larges ou encore en réseaux. Ces associations peuvent être intermoléculaires et donner selon la structure et la taille des macromolécules mises en jeu, des solutions visqueuses, des gels ou encore des micelles. Dans d'autres cas l'association est intramoléculaire par repliement des macromolécules sur elles-mêmes créant ainsi des micro-domaines hydrophobes de dénominations diverses : pseudo-micelles (par analogie aux micelles de tensioactifs), micelles intra-chaînes, micelles unimoléculaires (unimer micelles) etc... Les polymères qui les génèrent constituent alors la catégorie des polysavons (polysoaps). Cependant, jusqu'à nos jours, les études physico-chimiques engagées dans cette thématique montrent la difficulté de définir précisément la structure conformationnelle de ces macromolécules qui est conditionnée par de nombreux paramètres dont les plus importants sont : la balance hydrophile/hydrophobe, la solubilité, la densité des groupements hydrophobes etc... Comme dans le cas des amphiphiles moléculaires, les polymères amphiphiles peuvent être caractérisés par la nature de leurs parties polaires:

- Les polymères amphiphiles ioniques (anionique, cationique, zwitterionique)
- Les polymères amphiphiles non-ioniques.

### III.2.1. Structure des polymères amphiphiles

Les polymères amphiphiles se présentent dans des géométries ou architectures variées. Les plus courantes (figure III.1) sont les structures à blocs, en peigne, alternées, en étoiles ou dendrimères.



**Figure III.1:** Différentes structures de polymères amphiphiles : a: Copolymères à bloc, b: Etoiles, c: Copolymères à structure en peigne aérée, d: Dendrimères, e: Copolymères alternés, f : structure en peigne dense.

### III.2.2. Classification des polymères amphiphiles

Les tentatives de classification les plus claires concernent les polymères cationiques qui ne sont pourtant pas les macro-amphiphiles les plus étudiés. L'une des premières, celle de Wessling et Pickelman [5], consiste principalement à distinguer les polysavons (polysoaps) cationiques des autres édifices cationiques par leur aptitude à former des micro-domaines hydrophobes intramoléculaires. Dans ces polymères, on peut définir une unité de répétition qui est amphiphile par elle-même.

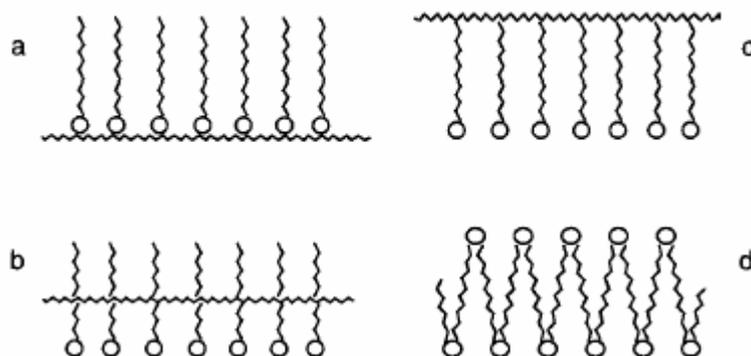
- ❖ Les polysavons possèdent des unités de répétition ayant un caractère tensioactif. Les charges positives sont incorporées dans l'enchaînement principal, ou bien dans des groupements latéraux eux-mêmes reliés à une longue chaîne alkyle. Les polysavons cationiques combinent le caractère polyélectrolyte et tensioactif dans une seule entité. Ces espèces possèdent de faibles viscosités en solution aqueuse et un grand pouvoir solubilisant des espèces hydrophobes.

- ❖ Les polymères tensioactifs sont composés d'unités monomères, qui individuellement ne présentent pas un caractère tensioactif. Le comportement des "polymères tensioactifs" n'est pas comparable à celui des "polysavons".
- ❖ Les polymères tensioactifs montrent une formation typique des micelles réversibles quand la masse molaire et le nombre des groupes hydrophobes sont faibles.

Par la suite, Berger [6] distingue deux catégories de macro-amphiphiles en fonction de la position de la charge positive:

- ❖ "Internal cationic polymers" : où la charge cationique est située sur la chaîne principale. Ce type de polymères représente la classe des ionènes, connus depuis 1920, et qui s'obtiennent par condensation de composés bifonctionnels portant des groupements aminés ou halogénés. Sonessa, Ander, Knapick et al. [7-8] ont synthétisé une famille d'ionènes variant par la longueur de la chaîne alkyle latérale et la densité de charge. Ils ont démontré que lorsque la longueur de la chaîne alkyle pendante augmente, on peut observer une transition de type polyélectrolyte-polysavon et que l'effet de la densité de charge est négligeable devant celui de la chaîne alkyle latérale.
- ❖ "External cationic polymers" dans lesquels la charge cationique n'appartient pas à la chaîne principale. Ils s'obtiennent par modification chimique des polymères précurseurs ou par polymérisation des monomères amphiphiles. Cette classe de polymères rassemble les sels quaternaires de polyvinylbenzylammonium, de polyvinylimidazolium et de polyvinylpyridinium.

Enfin plus récemment, Laschewsky et al. [9] présentent une classification basée sur la situation de la chaîne principale du polymère par rapport aux groupements alkyles. Quatre types de géométrie peuvent être ainsi définis, comme le montre la figure III.2.



**Figure III.2:** Représentation schématique des différentes catégories de macro-amphiphiles cationiques selon Laschewsky : (a) tête-tête, (b) milieu de chaîne, (c) tête-queue, (d) chaîne principale.

Cette classification ne prend finalement en compte que les structures relativement simples, principalement en peigne et donc de comportement polysavons. C'est ainsi que les structures à blocs n'apparaissent pas.

- ❖ Géométrie "tête-tête" : la chaîne principale est située à proximité de la tête polaire, cette géométrie est appelée aussi "attachement frontal".
- ❖ Géométrie "tête-queue" : la chaîne principale et la tête polaire sont séparées par la chaîne alkyle, cette géométrie est appelée aussi : "attachement terminal".
- ❖ Géométrie "Milieu de chaîne" : la chaîne principale et la tête polaire sont séparées par quelques segments espaceurs flexibles.
- ❖ Géométrie "chaîne principale" : La tête polaire appartient à la chaîne principale.

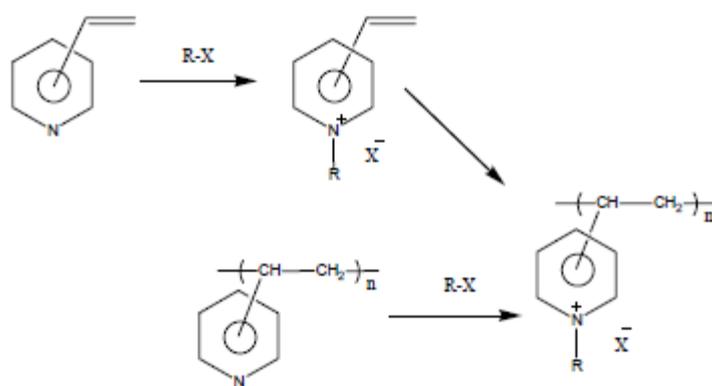
### III.2.3. Comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse

Les polymères amphiphiles sont caractérisés par la présence dans leur structure de parties, séquences ou groupements ayant des polarités très différentes (polaires et très peu polaires) et par conséquent une affinité très différente pour les solvants et en particulier pour l'eau. Cette particularité leur confère des propriétés originales d'organisation en solution aqueuse et aux interfaces impliquant une phase aqueuse.

Ces propriétés ont intéressé les chercheurs à deux niveaux. D'une part, les parties hydrophobes ont la possibilité de s'associer entre elles en solution en formant des architectures variables. On parle alors de comportement "associatif". D'autre part, les polymères amphiphiles peuvent s'adsorber et s'organiser aux interfaces. Par conséquent, ils peuvent modifier les propriétés de surface et améliorer la compatibilité de deux phases immiscibles.

D'assez nombreux travaux sur les polymères amphiphiles cationiques ont été consacrés aux sels de polyvinylpyridiniums. Ces polymères sont obtenus par deux voies :

1. La quaternisation des poly(2-vinylpyridine) et poly(4-vinylpyridine) par des halogénures d'alkyles (modification chimique)
2. La polymérisation de la 4-vinylpyridine quaternisée



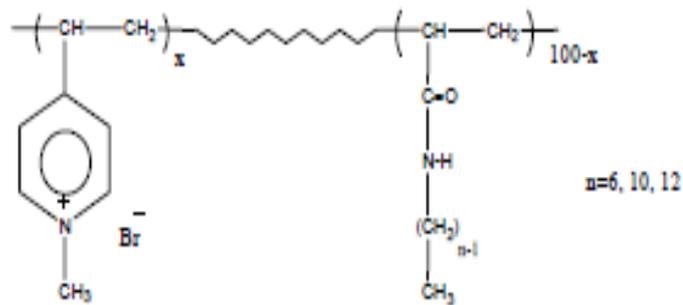
Strauss et al. se sont intéressés à l'étude des propriétés de le poly(2-vinylpyridine) quaternisée par le 1-bromododécane [7]. Le taux de quaternisation le plus élevé obtenu a été de 33,7% (dans le nitroéthane comme solvant de quaternisation) en raison de l'encombrement stérique. Ce polysavon présente des viscosités réduites en solution aqueuse inférieures à celles du polymère précurseur poly(2-vinylpyridine). La structure relativement compacte de ce polymère en solution aqueuse est attribuée à la formation de systèmes organisés dus à la présence de chaînes alkyles hydrophobes reliées à l'enchaînement principal du polymère. Cette idée a été conçue par le fait que ces polysavons solubilisent facilement l'isooctane en solution aqueuse.

Pour essayer d'éviter l'effet stérique, Strauss et al. [9] ont alors utilisé le poly(4-vinylpyridine) (P4VP) afin d'améliorer le taux de quaternisation par les groupements n-dodécyle. Mais, même dans ce cas le pourcentage de quaternisation ne dépasse pas 46,7%.

Le poly(4-vinylpyridine) a permis également de jouer sur la balance hydrophile/hydrophobe de ces polyamphiphiles en utilisant deux bromoalcane de taille très différente: un motif 1-éthyl-4-vinylpyridinium représentait la contribution hydrophile, alors que la partie hydrophobe était constituée par des unités 1-dodécyl-4-vinylpyridinium. La transition polyélectrolyte-polysavon a été mise en évidence en milieu aqueux par une brusque diminution de la viscosité intrinsèque, et une brusque augmentation du coefficient d'Huggins (KH) à partir d'un certain taux de chaînes latérales hydrophobes (10% en moles de chaînes dodécyles) [10-11].

On peut encore citer les travaux réalisés sur des copolymères séquencés ou greffés: poly(styrène-b-vinylpyridine) quaternisés par le bromure d'éthyle ou bien l'iodure de méthyle [12-13]. Ces polymères ont une structure particulière et ont fait l'objet de plusieurs travaux sur l'étude de leur comportement en milieu solvant sélectif de la partie polyélectrolyte [12]. D'une façon générale, lorsque la teneur en solvant précipitant d'un des blocs dans le mélange est suffisamment importante la viscosité intrinsèque diminue fortement parallèlement à une brusque augmentation du coefficient d'Huggins (KH). Les auteurs concluent à l'existence d'associations intramoléculaires, ces matériaux se présentant comme des agrégats du polystyrène formant le cœur des micelles macromoléculaires stabilisées par des portions polaires solvatées. En réalité, ces systèmes ne font pas partie des polysavons.

Damas et al. [14-15] ont mis au point une série de copolymères statistiques poly(N-alkylacrylamide-co-bromure de 1-méthyl-4-vinylpyridinium), obtenus par quaternisation du copolymère précurseur le poly(N-alkylacrylamide-co-4-vinylpyridine). Ce dernier est synthétisé par copolymérisation radicalaire en présence d'AIBN ou d'ADVN. Ensuite, la quaternisation par le bromure de méthyle est réalisée dans le chloroforme, le méthanol ou un mélange chloroforme/DMF permet d'obtenir des taux de conversion quasi quantitatifs (97%). Selon leur caractère hydrophobe (nombre d'atomes de carbone de la chaîne N-alkylacrylamide), ces polymères forment en milieu aqueux des micro-domaines avec une structure plus ou moins compacte.



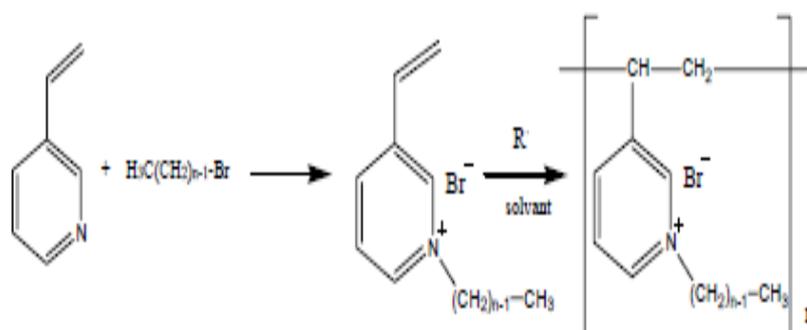
La présence des micro-domaines a été détectée par viscosimétrie et spectroscopie de fluorescence. Les propriétés des polymères amphiphiles sont liées au caractère hydrophobe global du polymère (teneur et longueur des motifs) et à la répartition des sites hydrophobes au sein du polymère. Les résultats indiquent que la présence d'une faible proportion en chaîne alkyle longue (10 à 16 atomes de carbones sur l'acrylamide) provoque une forte concentration de la macromolécule, alors qu'une proportion élevée de motifs hydrophobes courts ( $n=6$ ) n'est pas suffisante pour donner naissance à une structure compacte. Les phénomènes d'adsorption en surface étudiés par la technique de tensiométrie reflètent le caractère plus ou moins compact des micro-domaines ainsi formés. Damas et al ont conclu que la proportion relative des deux comonomères et la longueur de la chaîne alkyle pendante de l'unité acrylamide est essentielle pour gouverner la formation et la stabilité des micro-domaines. Ce phénomène est en compétition avec l'adsorption des macromolécules à l'interface air-méthylcyclohexane.

Les polysavons cités jusqu'à présent sont obtenus par modification chimique d'un polymère précurseur. L'inconvénient principal de cette voie de synthèse se manifeste par la quaternisation incomplète des sites pyridiniques. Cependant, le choix du solvant de la quaternisation peut largement améliorer cette réaction. Ainsi, Boucher et al. [16] ont réalisé des quaternisations presque totales en utilisant des solvants très polaires comme le sulfolane.

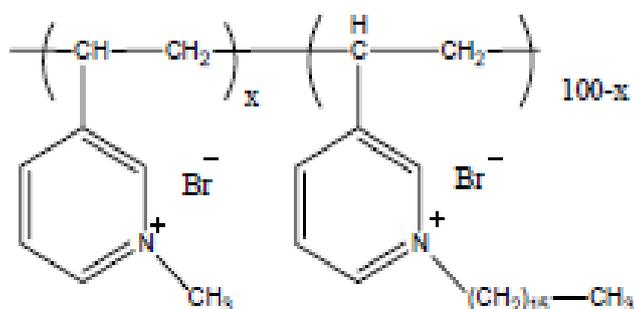
Une autre voie pour maîtriser complètement la structure du polymère amphiphile est la polymérisation d'un monomère déjà sel quaternaire amphiphile. C'est une opération très difficile dans le cas des polymères à base de 2- ou 4-vinylpyridine car les sels quaternaires réalisés avec des contre-anions courants polymérisent spontanément en présence de traces d'eau. Fife et al. [17] ont réussi à

maîtriser la polymérisation de sels de 1-alkyl-4-vinylpyridinium en les stabilisant avec un contre ion trifluorométhane sulfonate (ou triflate).

Afin d'éviter les problèmes rencontrés avec la 2- ou 4-vinylpyridine, Benjelloun et al. [18] ont choisi d'étudier les polymères amphiphiles cationiques dérivés de la 3-vinylpyridine. Après avoir préparé la 3-vinylpyridine avec un haut rendement par une réaction type Wittig, il a réalisé la synthèse de nouveaux monomères amphiphiles. Ce sont des bromures de 1-alkyl-3-vinylpyridinium (alkyl = CH<sub>3</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) et principalement un monomère portant une chaîne alkyle en C16 qui lui confère un côté fortement hydrophobe et un second purement hydrophile avec une chaîne en C<sub>1</sub>.



Ces nouveaux monomères permettent d'obtenir les polymères correspondants par voie radicalaire classique en solution [18]. Ensuite dans le but de disposer de polymères amphiphiles avec un caractère hydrophobe variable, l'auteur a réalisé la copolymérisation des monomères C<sub>16</sub> et C<sub>1</sub> dans des proportions variables ce qui donne des macroamphiphiles avec une structure en peigne plus ou moins dense [19].

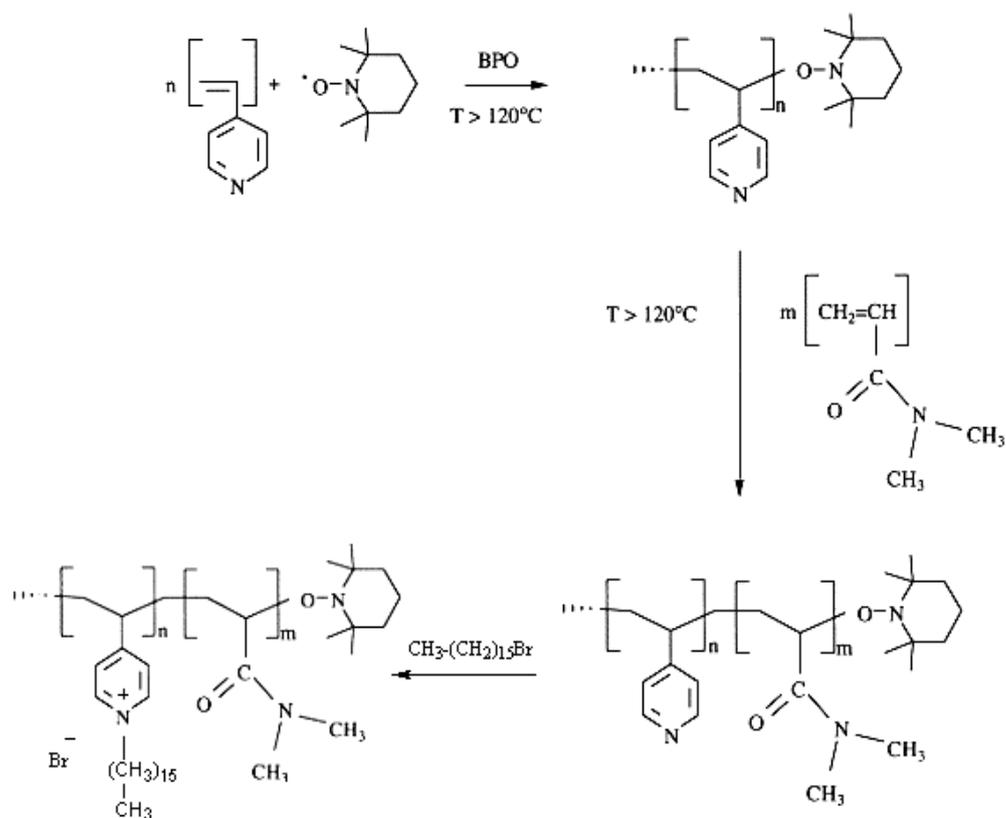


$$x = 51, 62, 70, 79, 89$$

Les propriétés en solution aqueuse de ces nouveaux polymères et copolymères ont été étudiées par diverses techniques : la viscosimétrie, la spectroscopie de fluorescence d'une sonde de polarité rotor moléculaire, la tensiométrie, la cryo-microscopie électronique en transmission et enfin la cinétique des réactions catalysées.

- En milieu hydro-alcoolique, l'agrégation intramoléculaire des polymères et des copolymères à teneur élevée en motifs C<sub>16</sub> (> 50%) intervient à partir de faibles teneurs en eau (≤ 10%). Pour les copolymères pauvres en motifs à chaîne hydrophobe, l'association hydrophobe intermoléculaire remplace le comportement de polysavon.
- L'existence de micro-domaines hydrophobes est révélée par l'étude des effets de solvatochromie de colorants classiques et par la spectroscopie de fluorescence d'un rotor. La compacité et la stabilité des domaines sont liées aux taux d'hydrophobie.
- La forme, la taille et le nombre d'agrégation des micro-domaines hydrophobes formés par l'homopolymère avec une chaîne en C<sub>16</sub> en milieu aqueux, ont été évalués par cryomicroscopie électronique en transmission. A côté de dispositions type collier de perles, l'étude a révélé un regroupement de macromolécules dans des sortes de cellules de forme ovoïde à l'intérieur desquelles sont disposées les chaînes de polymères [20].
- La capacité des micro-domaines à solubiliser des substances hydrophobes a permis de montrer l'influence du micro-environnement ainsi créé sur la réaction d'hydrolyse d'esters activés hydrophobes en présence d'un catalyseur bifonctionnel [21].

Le développement assez récent de la polymérisation radicalaire contrôlée a permis de réaliser beaucoup plus facilement qu'auparavant des copolymères à blocs à structure évolutive. C'est ainsi que Fischer et al. [22-23] ont synthétisé des copolymères amphiphiles à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée par radicaux nitroxyles (PRCN). Ils comprennent un bloc amphiphile poly(bromure de 1-héxadécyl-4-vinylpyridinium) de taille fixe couplé à un second enchaînement poly(N,N-diméthylacrylamide) fortement hydrophile de longueur variable.



L'étude viscosimétrique des solutions hydro-alcooliques de ces copolymères a montré un comportement de polysavon même pour de faibles quantités d'eau. La chute de la viscosité réduite s'est manifestée quelle que soit la longueur du bloc hydrosoluble, ce qui indique que le bloc hydrophobe gouverne la dynamique de formation des nano-domaines. L'utilisation du rotor moléculaire en spectroscopie de fluorescence a permis de mettre en évidence l'influence du bloc hydrosoluble, l'augmentation de sa taille provoque une augmentation de la polarité ainsi qu'une perte de cohésion de l'environnement de la sonde. En revanche, les mesures de la tension superficielle dans les solutions aqueuses ont montré qu'une augmentation de la longueur du bloc hydrosoluble réduisait le caractère tensioactif des copolymères poly(bromure de 1-héxadécyl-4-vinylpyridinium) de taille fixe couplé à un second enchaînement poly(*N,N*-diméthylacrylamide).

En résumé, contrairement à ce qui a été observé dans le cas des copolymères statistiques composés d'unités similaires à celles des copolymères à blocs, les copolymères bi-blocs préservent le comportement individuel de chaque bloc. Le bloc amphiphile gouverne à lui seul le mécanisme d'agrégation. L'adjonction d'un bloc

hydrosoluble ne semble pas modifier la formation des micro-domaines mais conduit à une meilleure solubilité de l'ensemble.

### **III.3. SOLUBILITE DES COPOLYMERES POLY(4-VINYLPYRIDINE-BROMURE D'HEXADECYLE) EN FONCTION DU POURCENTAGE EN EAU**

Les copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] ou X= 22% ,40%, 50% et 78% obtenus à partir de la réaction de quaternisation des poly(4-vinylpyridine) ne sont pas solubles dans l'eau seule, nous proposons de faire l'étude dans le mélange eau-éthanol, pour ce faire des diagrammes de phases ont été établies afin d'estimer le pourcentage en eau des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] à se dissoudre dans le mélange eau-éthanol. Les copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] sont d'abord dissous dans l'éthanol absolu. Les solutions ont été préparées au moins 24 h avant les expériences et homogénéisées à température ambiante par dissolution directe dans l'éthanol. La solubilisation des [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] en fonction du pourcentage en eau dans le mélange eau-éthanol a été rassemblée dans les diagrammes de phases (figure III.3).

Les diagrammes de phases ont été établis par observation visuelle des échantillons. Les observations ont été faites entre 1 et 3 jours pour assurer l'équilibre. Nous avons choisi un grand domaine de concentration. La gamme de concentration en copolymère étudiée varie entre 0.05 mg/ml et 20 mg/ml.

Les diagrammes de phases ont été réalisés en traçant dans la figure III.3, les pourcentages en eau dans le mélange eau-éthanol en fonction de la concentration pondérale du [4VP-C<sub>16</sub>Br-X].

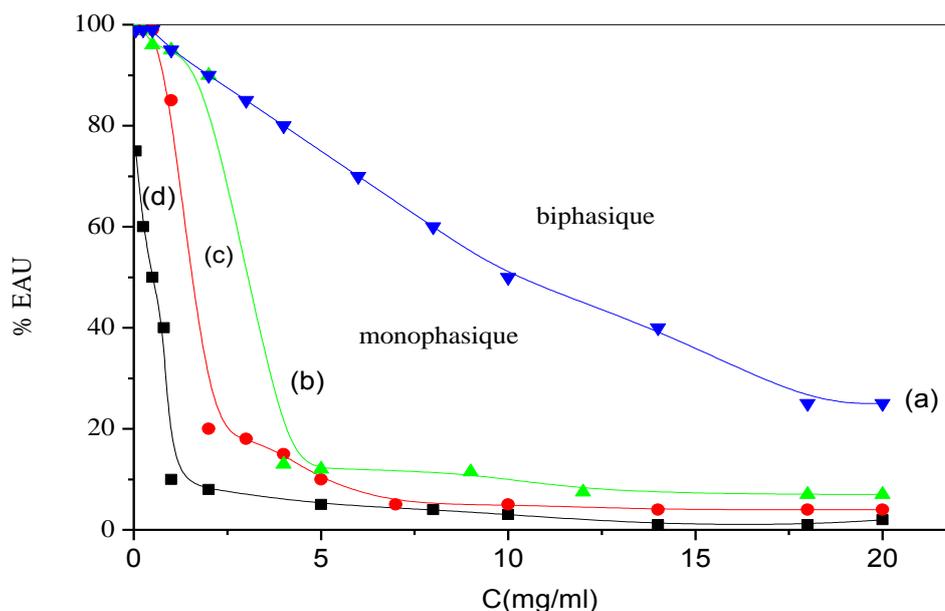
#### **III.3.1. Préparation des solutions**

Préparer une solution mère de copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] dans l'éthanol absolu à une concentration de 25 mg/ml à température ambiante. Des solutions de diverses concentrations ont été préparées par dilutions des solutions mères, les dilutions ont été faites à partir du mélange eau-éthanol.

### III.3.2. Résultats de Solubilité des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) pour différents pourcentages de quaternisation

La figure III.3 montre l'effet du pourcentage de quaternisation des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] sur sa solubilité. Nous avons établi le diagramme de phases des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] en fonction du pourcentage en eau dans le mélange eau-éthanol. Les limites de solubilité sont déterminées par des observations visuelles.

Nous avons pu délimiter deux domaines de solubilité monophasique et biphasique. Dans le domaine concentré des solutions de poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X], l'aspect monophasique disparaît au profit d'une solution trouble. L'existence de deux phases est liée à l'hydrophobicité des chaînes alkyles qui est responsable de la contraction des chaînes de polymère.



**Figure III.3:** Diagrammes de phases des copolymères (a) [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%], (b) [4VP-C<sub>16</sub>Br-40%], (c) [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%], (d) [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] en fonction du % eau dans le mélange eau-éthanol.

La figure III.3 décrit l'effet du pourcentage de quaternisation sur la solubilité des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] et montre que la solubilité de ces derniers diminue avec l'augmentation des pourcentages de quaternisation.

Un balayage du pourcentage en eau dans le mélange eau-éthanol tout en fixant la concentration des copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] a permis de déterminer le pourcentage en eau dans le mélange eau - éthanol au dessous desquels il y a formation d'un trouble instantané puis formation d'un dépôt du copolymère sous forme de précipité. Quand la concentration des copolymères augmente, la solubilité de ces derniers diminue dans l'eau. En effet le pourcentage en eau diminue avec la concentration du copolymère jusqu'à une valeur critique de l'ordre de 1mg/ml et un pourcentage en eau de 10% où elle se stabilise pour le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%], la solubilité du [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] augmente quand le pourcentage en eau diminue. Le [4VP-C<sub>16</sub>Br 78%] devient insoluble pour un pourcentage en eau supérieur à 10 % en eau et une concentration supérieure à 1 mg/ml par contre le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br -50%] présente une valeur critique de solubilité de 3mg/ml et un pourcentage en eau de 18%, le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br -40%] montre une valeur critique de 4mg/ml et un pourcentage en eau de 15% et le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br -20%] donne une valeur critique de 18mg/ml et un pourcentage en eau de 25%. La solubilité des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br -X] diminue avec l'augmentation du pourcentage de quaternisation. Le mécanisme de solubilité est régi par la balance hydrophile/hydrophobe du système.

### **III.4. INTERACTION DES COPOLYMERES POLY(4-VINYLPYRIDINE-BROMURE D'HEXADECYLE) -HCl DANS LE MELANGE EAU-ETHANOL**

#### **III.4.1. Etude potentiométrique**

Fuoss et Strauss [24] ont été les premiers à avoir étudié les titrations potentiométriques des poly(4-vinylpyridine) en milieu aqueux. Ils ont utilisé le P4VP partiellement quaternisé (10 à 15%) pour le rendre hydrosoluble. Ils ont suivi la variation du pKa en fonction du degré de neutralisation dans l'intervalle de  $\alpha$  (0-0,5). Les résultats indiquent que le pKa à la demi neutralisation ( $\alpha = 0,5$ ) et le  $Pk_0$  du P4VP quand  $\alpha$  tend vers zéro sont considérablement plus petits que le pKa de l'ethylpyridine aux mêmes valeurs de  $\alpha$ . Plus tard, la titration complètes ( $\alpha = 0$  à 1) des polyvinylpyridines a été réalisée dans un mélange eau-éthanol [25-26].

Les titrations des P4VP et P2VP ont été étudiées par potentiometrie dans un mélange éthanol-eau (45-55% en poids) et dans le domaine entier d'ionisation (0 - 1)

[25]. Les fonctions pyridiniques entourées de groupes voisins quaternisés sont moins réactives. Ce phénomène d'autoretardation n'est pas observé dans le cas des molécules simples de monomères. Pour la 4-éthylpyridine par exemple, les molécules ayant réagi et celles qui ne le sont pas encore sont séparées par le solvant [27]. Pour les macromolécules et à la fin de la neutralisation, la distribution des charges est gouvernée par la structure chimique qui détermine la microstructure des échantillons et la séquence dans le cas des copolymères [28].

Nous allons étudier la conformation et les interactions dans le mélange eau-éthanol (50% en volume) et en présence d'acide chlorhydrique de nos copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] synthétisés dans le chapitre II et voir le phénomène causé par la fixation de proton sur les site de P4VP non quaternisé.

Une étude par potentiométrie a été réalisée, en effet ces renseignements devraient nous permettre de mieux comprendre ce qui peut se passer au sein de nos copolymères en solution lorsque l'on y ajoutera d'autres composés.

#### **III.4.2. Préparation des solutions**

L'interaction des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] avec l'ion hydrogène a été étudiée à 25°C par potentiométrie, Nous avons utilisé pour les titrages potentiométriques une solution d'acide chlorhydrique. Les concentrations des [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] sont dans l'intervalle de concentration entre 4mg/ml et 0.017mg/ml.

20 ml des solutions de [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] où X représente les différents pourcentages de quaternisation 22%, 50% et 78% mises dans une cellule à double paroi thermostatée à 25 °C ont été titrées par l'acide chlorhydrique (C acide = 10.C P4VP). L'acide chlorhydrique est préparé dans le mélange eau-éthanol.

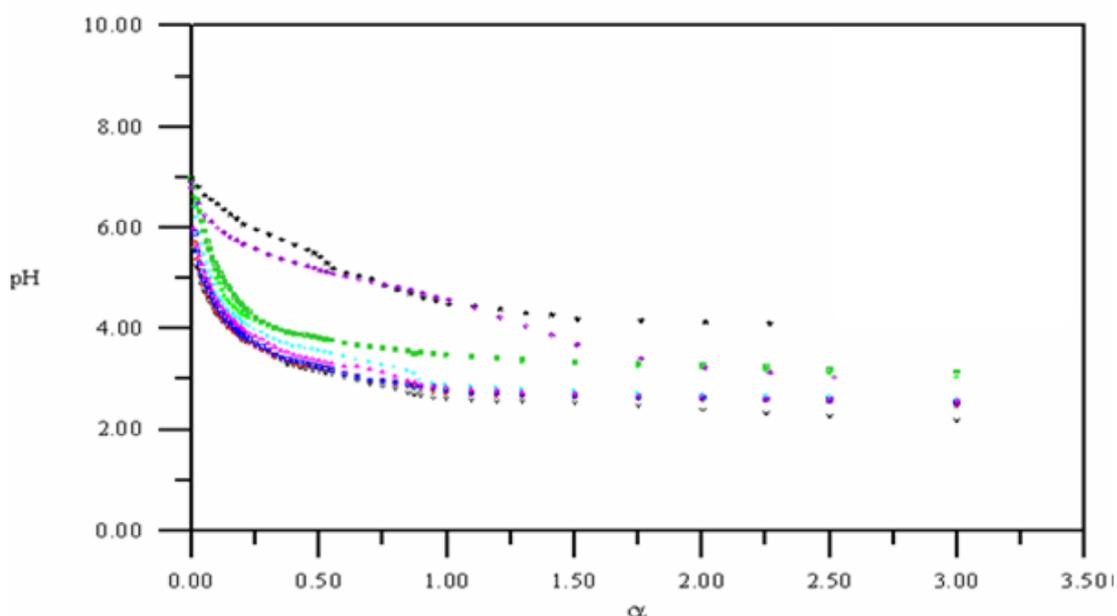
Trois copolymères de différents pourcentages de quaternisation [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] où X= 22%, 50% et 78% ont été utilisés. Une quantité considérable de [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] a été mise dans un mélange eau-éthanol pendant 24 heures avant chaque utilisation. La solution de copolymère dans l'éthanol est homogénéisée pendant 24 heures sous agitation lente. La solution finale du copolymère dans le mélange eau-éthanol est obtenue par dilution aqueuse de la solution éthanolique. La concentration de l'acide chlorhydrique est choisie de façon à éviter la précipitation du copolymère.

Les concentrations massiques des trois copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] ; [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] ont été choisies de façon que ces trois derniers soient solubles dans le mélange eau-éthanol (50% en volume) et cela en se référant au diagramme de phase déjà établi.

### III.4.3. Variation du pH en fonction de $\alpha$ des solutions de poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)

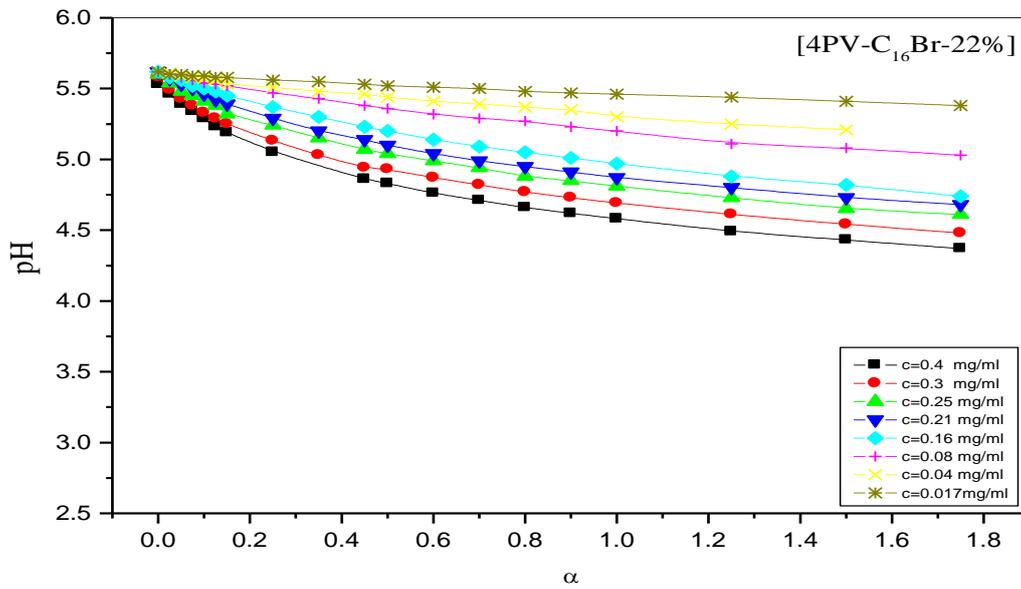
Les figures de III.4 à III.7 décrivent l'évolution du pH du P4VP et des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) à différents pourcentages de quaternisation lors de leurs dosage par une solution d'acide chlorhydrique.

Pour les différents copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] on assiste à une ionisation progressive des unités P4VP non quaternisés par addition d'acide chlorhydrique (HCl). Les unités pyridines sont sensibles au pH et engendrent une extension de la chaîne en milieu acide. La répulsion entre les charges amène aux changements des conformations des chaînes macromoléculaires et à une diminution du pKa.

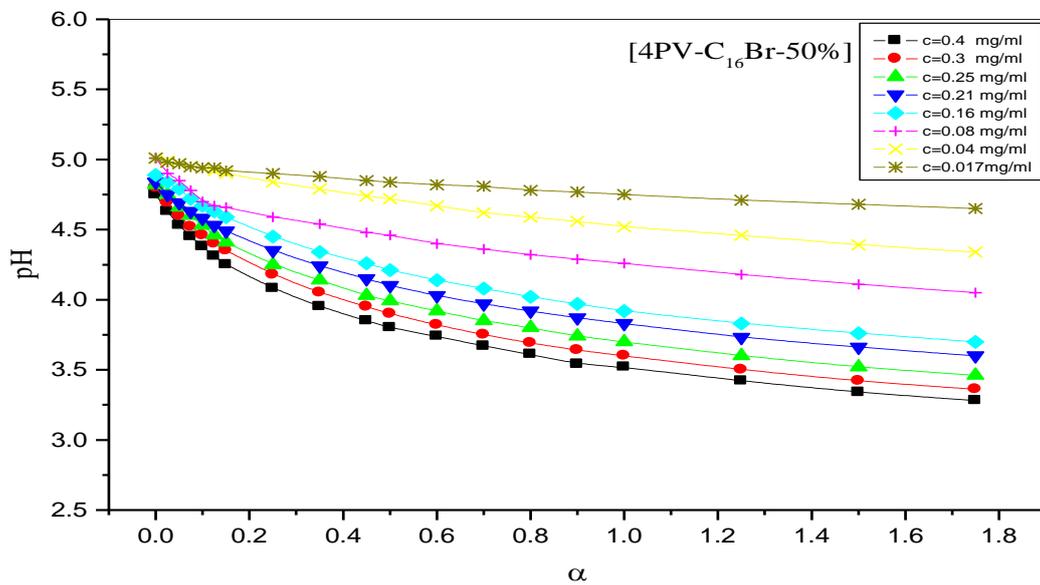


**Figure III.4:** Variation du pH en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations en P4VP et en 4-éthylpyridine dans le mélange eau-méthanol (50%) [29]

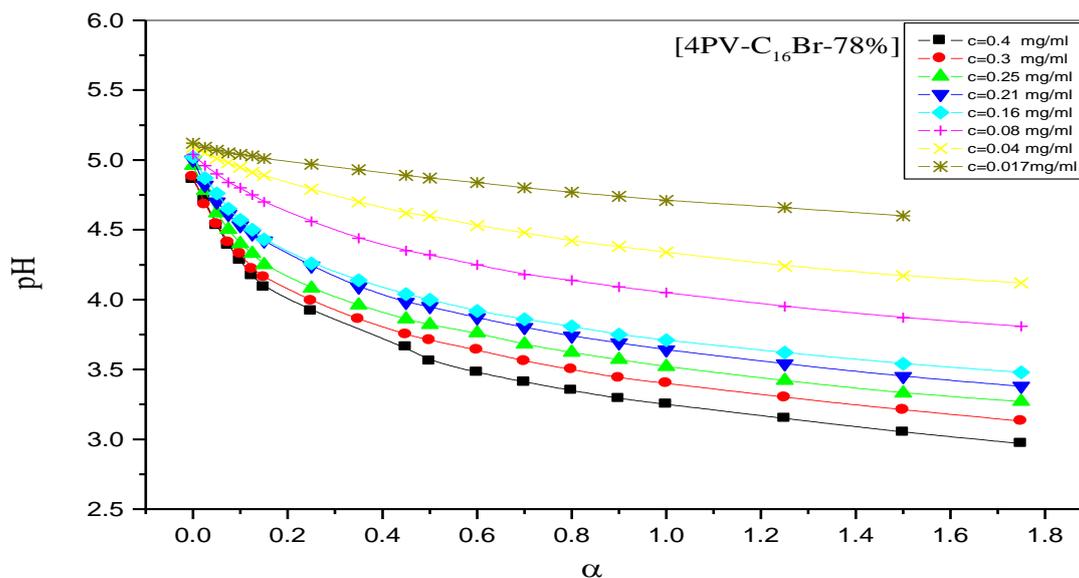
X:  $C_{P4VP} = 7,98 \cdot 10^{-3}$  M; \* :  $C_{P4VP} = 4,06 \cdot 10^{-3}$  M;  $\diamond$  :  $C_{P4VP} = 3 \cdot 10^{-3}$  M;  $\square$  :  $C_{P4VP} = 2,42 \cdot 10^{-3}$  M;  
 $\triangle$  :  $C_{P4VP} = 2,03 \cdot 10^{-3}$  M;  $\circ$  :  $C_{P4VP} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  M;  $\oplus$  :  $C_{P4VP} = 7,98 \cdot 10^{-4}$  M;  $\boxplus$  :  $C_{P4VP} = 4,06 \cdot 10^{-4}$  M;  
 $\star$  :  $C_{P4VP} = 1,6 \cdot 10^{-4}$  M;  $\blacklozenge$  :  $C_{Etpy} = 1,49 \cdot 10^{-4}$  M



**Figure III.5:** Variation du pH en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] dans le mélange eau-éthanol (50%)



**Figure III.6:** Variation du pH en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] dans le mélange eau-éthanol (50%)



**Figure III.7:** Variation du pH en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] dans le mélange eau-éthanol (50%)

Les figures III.4 à III.7 nous montrent que le pH diminue avec l'augmentation de la concentration respectivement en P4VP et des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%], [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%]. Les solutions des copolymères deviennent de plus en plus acides après protonation.

A partir des figures III.5 à III.7 nous constatons que le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] joue un rôle tampon supérieur à celui de [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et à celui de [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%]. Le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] maintient le pH supérieur à celui de [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et à celui de [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%].

Au départ, la structure des copolymères est compacte à cause des interactions hydrophobes qui prédominent. Au fur et à mesure que le pH diminue, les répulsions électrostatiques entre les groupes pyridinium augmentent et rentrent en compétition avec les interactions hydrophobes. Quand les répulsions ioniques deviennent importantes les chaînes commencent à s'étendre.

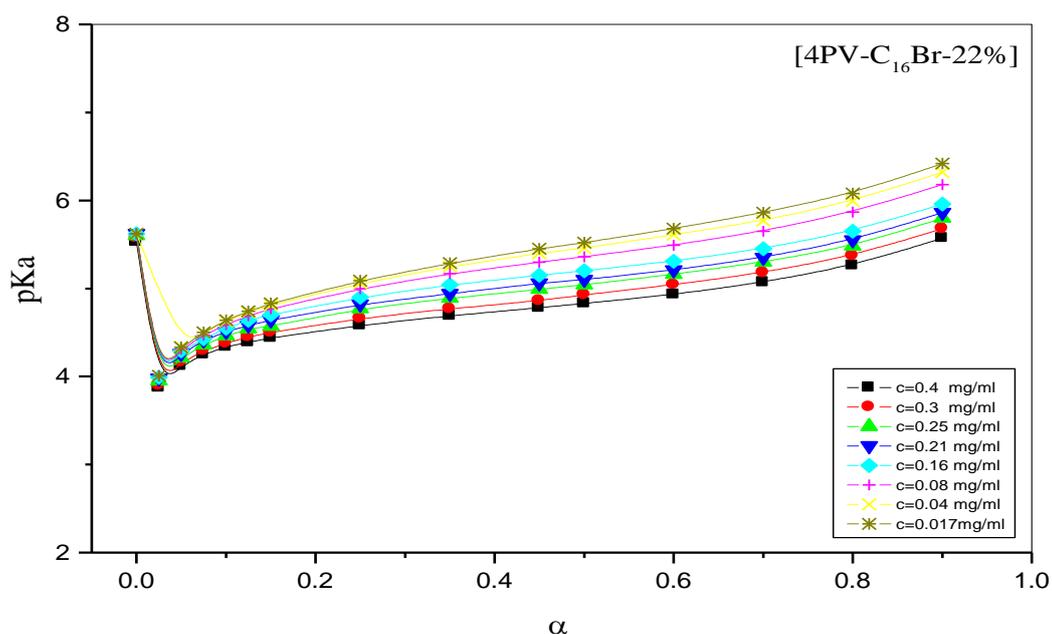
L'effet du pourcentage de quaternisation sur la variation du pH est très visible, en effet quand le taux de quaternisation du copolymère augmente, la solution du copolymère devient plus acide. À  $\alpha=0$  le pH des solutions des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] est supérieure au pH des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et à celui de [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%]. Pour  $\alpha$  inférieur ou égale à 0.5 le pH chute rapidement en fonction

de la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée pour  $\alpha$  supérieur ou égal à 0.5, le pH ne varie que très peu.

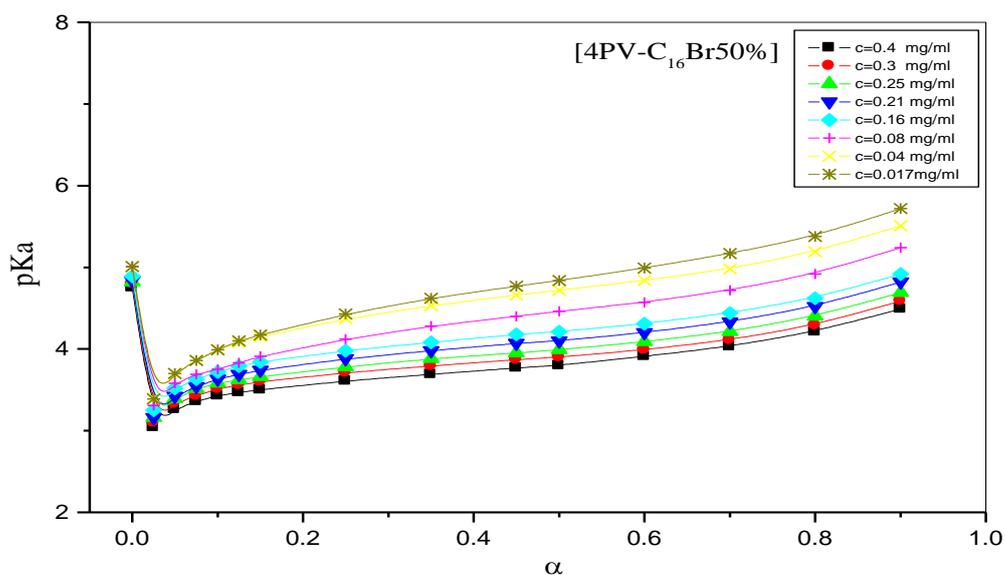
Les données expérimentales de la figure III.4 [29] indiquent aussi que le P4VP seul dans un mélange eau-méthanol (50%) avec une masse viscosimétrique de  $64.2710^4$  g/mole et dans un intervalle de concentration  $[7,98.10^{-3}-1,6.10^{-4}M]$ , le pH de la solution de P4VP à  $\alpha=0$  est supérieur par rapport aux pH des solutions de [4VP-C<sub>16</sub>Br-X].

#### III.4.4.Variation du pKa en fonction de $\alpha$ des solutions de poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)-HCl.

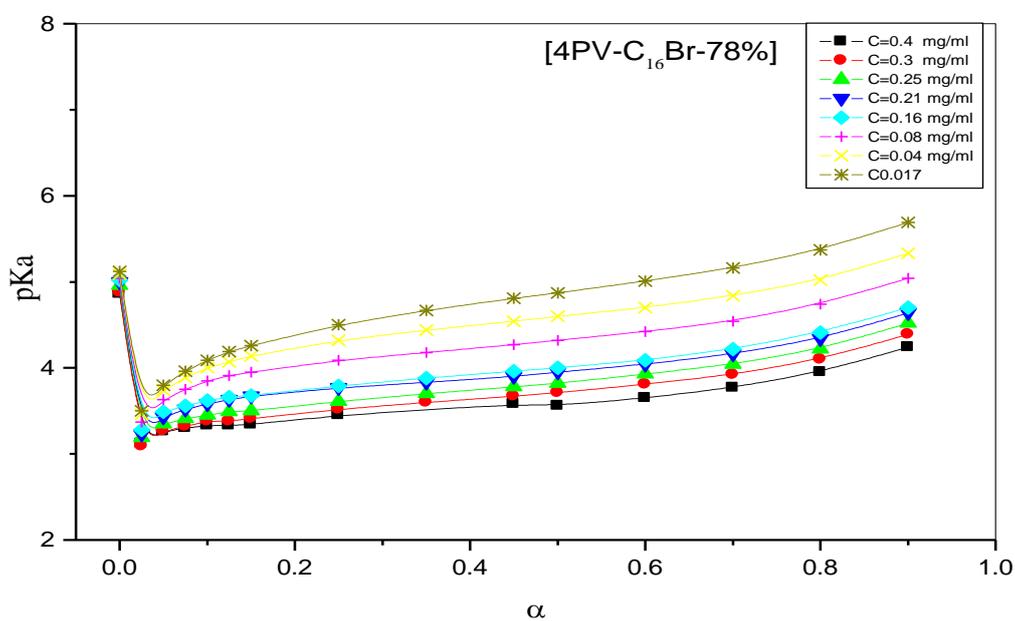
Les figures III.8 à 10 décrivent la variation du pKa des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] où X= 22, 50 et 78% lors de leurs dosages par une solution d'acide chlorhydrique.



**Figure III.8:** Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] dans le mélange eau-éthanol (50%) à 25°C



**Figure III.9:** Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] dans le mélange eau-éthanol (50%) à 25°C



**Figure III.10:** Variation du pKa en fonction de  $\alpha$  pour différentes concentrations du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] dans le mélange eau-éthanol (50%) à 25°C

Les figures III.8 à III.10 décrivent la variation du pKa des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] lors de son dosage par une solution d'acide chlorhydrique à différents pourcentages de quaternisation 22, 50 et 78%. Les pKa sont calculé à partir de la formule (I.20) du chapitre I.

Les figures III.8 et III.10 présentent la variation du pKa des [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] en fonction de  $\alpha$  (de 0 à 1). L'observation de ces figures nous conduit aux observations suivantes:

- l'allure générale de la variation du pKa en fonction de  $\alpha$ , est la même pour les trois copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] ou X= 22, 50 et 78%. Le pKa diminue avec le degré de neutralisation jusqu'à une valeur minimale  $\alpha=0.025$ . Après cette valeur, le pKa se stabilise puis augmente.
- Les valeurs des pKa du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] sont plus faibles que celles du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et à celui du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%]. Donc le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] est plus basique que les deux autres copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%]. Les fonctions basiques pyridiniques sont donc plus réactives dans le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%].
- La force de basicité diminue avec la prépondérance des sites pyridiniques quaternisés dans la chaîne macromoléculaire.
- Les pKa des trois copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] diminuent avec la concentration dans l'intervalle  $\alpha$  compris entre 0 et 1. Les faibles concentrations en polymère favorisent l'expansion des chaînes sous l'effet des interactions électrostatiques.
- Pour les trois copolymères, les pKa à  $\alpha=0$  prennent les valeurs des pH d'après la formule (I.20) dans le chapitre I. Le pKa diminue avec le degré de neutralisation jusqu'à  $\alpha 0.025$  pour des concentrations comprises entre 0.4 et 0.01mg/ml. après cette valeur, le pKa se stabilise jusqu'à atteindre  $\alpha 0.6$  où il croit légèrement. La forte décroissance du pKa au début de la titration du [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] a été expliquée par les interactions électrostatiques entre les charges positives formées pendant la titration des macromolécules [28].
- Pour  $\alpha > 0.6$ , le pKa augmente à cause des protons H<sup>+</sup> qui sont en excès en solution. La force ionique de la solution augmente et provoque une contraction de la macromolécule.

### **III.5. PROPRIETE TENSIOACTIVE DES COPOLYMERES POLY(4-VINYLPYRIDINE-BROMURE D'HEXADECYLE)**

La tensiométrie traite l'étude des phénomènes d'adsorption d'une substance donnée aux interfaces liquide/gaz ou vapeurs, liquide/liquide et liquide/solide, la substance étudiée étant soluble dans l'une des phases. Les mesures de tension superficielle et interfaciale fournissent des données importantes pour expliquer l'organisation des molécules. Ainsi, l'introduction d'un agent tensioactif dans l'eau permet de réduire la tension superficielle  $\gamma$  de l'eau. La tension superficielle diminue régulièrement lorsque la concentration en agent amphiphile augmente, puis se stabilise à partir d'une concentration appelée "concentration micellaire critique" notée "CMC". Dans le domaine des concentrations inférieures à la CMC, les molécules du tensioactif sont dispersées au sein de la solution et migrent en partie vers l'interface pour s'adsorber de plus en plus lorsque la concentration augmente. Au-delà de la CMC, l'interface eau/air est saturée, la tension superficielle se stabilise et l'augmentation de la concentration en agent amphiphile est suivie de l'organisation des molécules en micelles au cœur de la solution.

L'activité à la surface des polymères amphiphiles diffère de celle des molécules tensioactives classiques à cause de leur faible coefficient de diffusion, et leur conformation complexe à l'interface air/eau. Les polymères associatifs intramoléculaires ne manifestent pas toujours un caractère tensioactif marqué. En effet, la quasi-inexistence du caractère tensioactif [30] s'explique par des phénomènes d'associations intramoléculaires forts lorsque la teneur en chaînes latérales est importante, ou par l'adoption d'une conformation telle que la partie hydrophobe soit protégée par la partie hydrophile. Il faut noter cependant que ce polymère est obtenu dans des conditions de polymérisation ne permettant d'obtenir que des masses molaires faibles ou moyennes (ici  $M$  viscosimétrique calculée  $\approx 57000$  Daltons) alors que le polymère homologue avec une chaîne alkyle en C16 donc très voisin mais de masse molaire très élevée ( $> 106$  Daltons) ne présente qu'une faible activité tensioactive.

En revanche, la catégorie des macrosurfactants a un caractère tensioactif mais différent de celui des molécules amphiphiles classiques, et présente donc aux interfaces un profil d'absorption qui leur est particulier. Ce comportement particulier des macrosurfactants est relié à leur structure chimique, leur géométrie et à leur polymolécularité. La littérature mentionne que l'activité aux interfaces des

copolymères amphiphiles à blocs est contrôlée par la nature et la longueur du bloc hydrophile [31]. On citera encore, à titre d'exemple, le cas d'un copolymère amphiphile tribloc de type ABA, où le bloc A est représenté par le poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle) et le bloc B est le poly(acétate de vinyle). Les mesures de tension superficielle de solutions aqueuses de polymères, montrent que la tension de surface de polymères quaternisés est supérieure à celle des non-quaternisés [32].

### III.5.1. Préparation des solutions

- **Pour le poly(4-vinylpyridine) de masse molaire 160.000g/mole.**

Dans une fiole de 50ml, introduire 0.05g du polymère P4VP ( $10^{-2}$  M) et ajouté 3 ml d'éthanol absolu pour la solubilisation. Sous agitation un volume de 25ml de HCl est ajouté avec une concentration de  $2 \cdot 10^{-3}$  pour  $\alpha = 0.1$ , compléter jusqu'à 50ml avec l'eau bidistillé. La solution est sous agitation pendant 24h à température ambiante. La solution est filtrée à l'aide d'un papier filtre. Des solutions de diverses concentrations ont été préparées par dilutions de la solution mère. Faire varier  $\alpha$  de 0.1 à 1. Des solutions de HCl de diverses concentrations en fonction de  $\alpha$  ont été préparées par dilutions de la solution mère de HCl 2M.

- **Pour le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br- 22%]**

Dans une fiole de 50ml, introduire 0.05g du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] nombre de mole ( $8.36 \cdot 10^{-3}$  M) et ajouté 3 ml d'éthanol absolu pour la solubilisation. Sous agitation un volume de 25ml de HCl est ajouté avec une concentration de  $1.56 \cdot 10^{-3}$  M pour  $\alpha = 0.1$ , compléter jusqu'à 50ml avec l'eau bidistillé. La solution est sous agitation pendant 24h à température ambiante. La solution est filtrée à l'aide d'un papier filtre. Des solutions de diverses concentrations ont été préparées par dilutions de la solution mère. Faire varier  $\alpha$  de 0.1 à 1. Des solutions de HCl de diverses concentrations en fonction de  $\alpha$  ont été préparées par dilutions de la solution mère de HCl 5M.

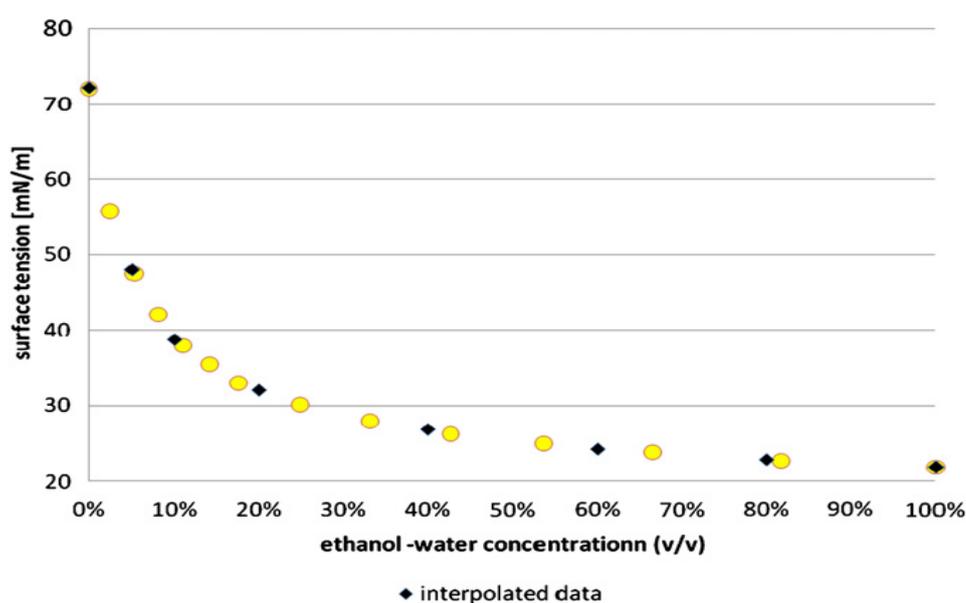
Entre chaque mesure pour passer d'une concentration en polymère à une autre, les lames en verre sont nettoyées avec de l'éthanol absolu, rincée à l'acétone puis séché avec un séchoir. Pour assurer la reproductibilité de nos résultats nous effectuons trois déterminations.

Nous procédons de la même manière avec les différentes solutions des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%].

### III.5.2. Résultats et discussions

Les propriétés tensioactives des copolymères amphiphiles [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] avec X=22%, 50% et 78% ont été étudiées en suivant la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en copolymère à 25°C en faisant varier le degré de neutralisation  $\alpha$ .

#### III.5.2.1. Mesure de la tension de surface du mélange eau-éthanol



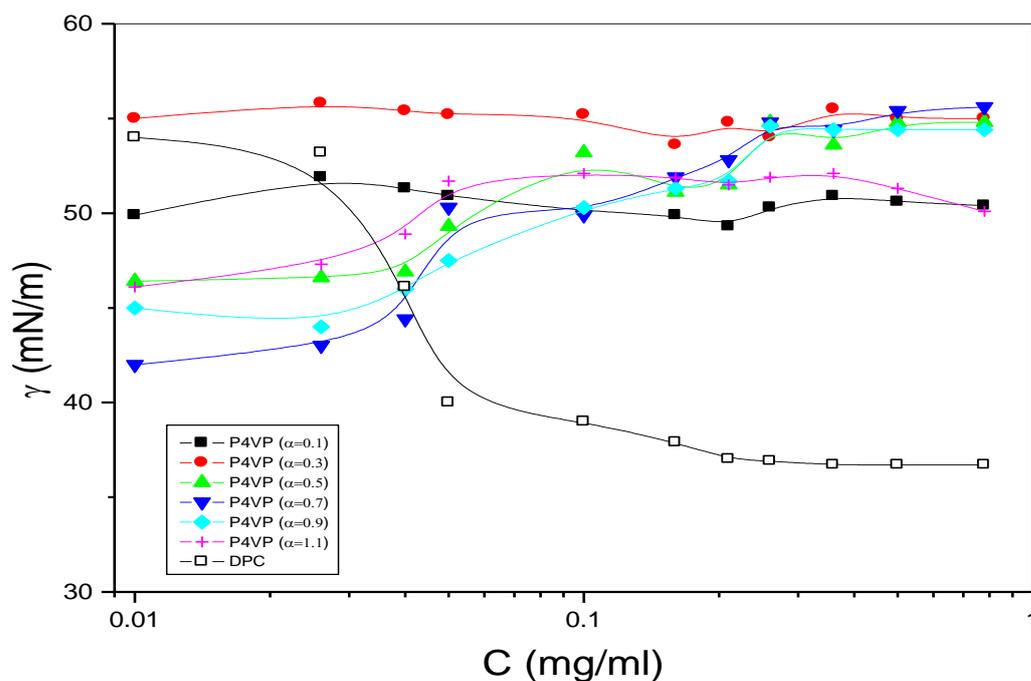
**Figure III.11:** variation de la tension de surface en fonction du mélange éthanol-eau (v/v)

D'après la figure III.11 établie par A.Leta et al. on remarque que la tension de surface de l'eau diminue en fonction du pourcentage en éthanol dans le mélange éthanol-eau. La figure III.11 montre que la tension de surface de l'eau est de 72mN/m, et pour un pourcentage en éthanol de 3% dans le mélange éthanol-eau la tension de surface chute jusqu'à 58mN/m [33].

Dans notre travail, nous avons étudié la variation de la tension de surface du système éthanol-eau en fonction de la concentration des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle). Nous avons travaillé dans un mélange éthanol-

eau où la quantité d'éthanol est de 3%, la tension de surface de cette solution est de 58mN/m ce qui est en bon accord avec les résultats de la littérature [33].

### III.5.2.2. Propriétés tensioactives du poly(4-vinylpyridine)



**Figure III.12:** Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en polymère P4VP, solvant: eau/éthanol (97/3: v/v), température: 25°C

La figure III.12 présente la variation de la tension de surface de la solution éthanol-eau en fonction de la concentration du poly(4-vinylpyridine) P4VP en faisant varier le degré de neutralisation  $\alpha$ . D'après la figure III.12 la variation de la tension de surface de la solution (mélange éthanol-eau) est constante en fonction de la concentration en polymère P4VP pour  $\alpha$  allant de 0.1 jusqu'à 0.3. Par contre lorsqu'on augmente le degré de neutralisation  $\alpha$  de 0.3 jusqu'à 1 l'allure des courbes de la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en polymère P4VP change et la tension de surface de la solution augmente en au-delà d'une certaine concentration en polymère.

La tension de surface de la solution diminue dans l'intervalle de concentration [0.01mg/ml-0.04mg/ml] pour  $\alpha$  allant de 0.3 jusqu'à 0.7. La tension de surface de la

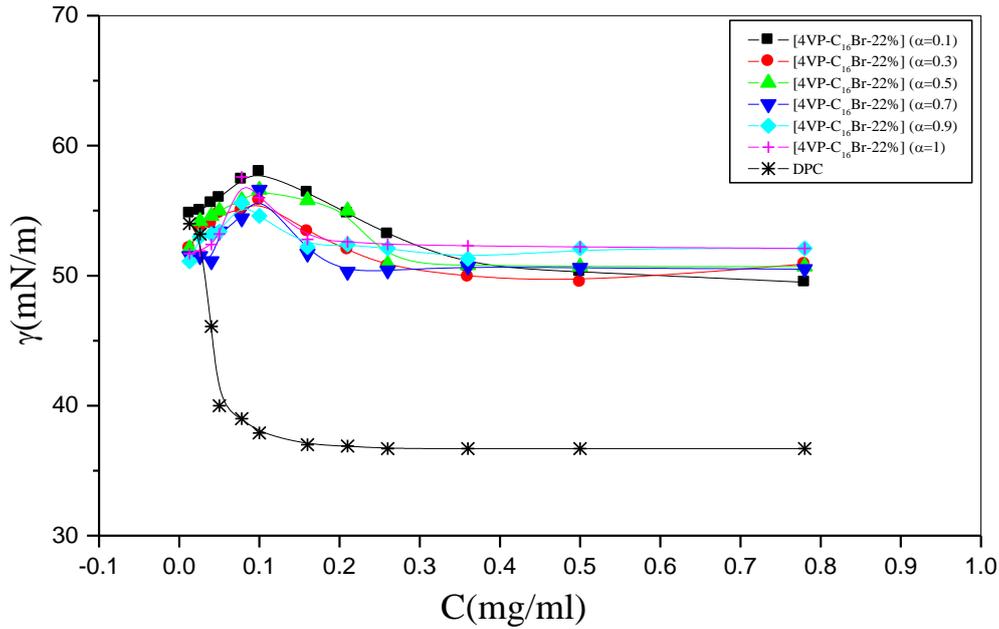
solution diminue de 55mN/m pour  $\alpha=0.3$  jusqu'à 42mN/m pour  $\alpha=0.7$  avec une concentration en polymère P4VP de 0.01mg/ml, En effet dans le domaine des faibles concentrations les chaînes des polymères sont étendue et libres en solution, alors les parties hydrophobes du polymère ont tendance à s'adsorber à l'interface de la solution et par conséquent minimiser la tension de surface de la solution. Au fur et à mesure que la concentration du polymère augmente, les chaînes vont se rapprocher jusqu'à atteindre une concentration critique de recouvrement  $C^*$ , concentration à partir de laquelle les chaînes vont commencer à se recouvrir par conséquent la partie hydrophobe du polymère est de plus en plus attiré dans la solution éthanol-eau par la partie hydrophile ce qui amène à la réduction de l'adsorption et une augmentation de la tension de surface et elle atteint celle de la solution eau-éthanol du polymère préparé à partir de  $\alpha=0.3$  qui est égale à 55.6Mn/m. Le polymère a un comportement polyélectrolyte dans l'intervalle de concentration [0.04mg/ml-0.78mg/ml]. Quand  $\alpha$  devient supérieure à 0.7 la tension de surface de la solution augmente dans l'intervalle de concentration [0.01mg/ml-0.04mg/ml], lorsqu'on augmente le degré de neutralisation  $\alpha$ , le taux de charge du polymère augmente et la partie hydrophobe adsorbée à l'interface de la solution devient moins importante par rapport à celle du polymère avec  $\alpha=0.7$ . La variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en polymère atteint son maximum pour  $\alpha=0.7$ .

### **III.5.2.3. Propriétés tensioactives des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)**

La figure III.13 présente la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] pour différents degrés de neutralisation  $\alpha$ .

Le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] présente un faible pouvoir tensioactif par rapport au tensioactif cationique modèle DPC (Chlorure de N-dodécylpyridinium).

Au début de la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en copolymère pour  $\alpha$  allant de 0.1 à 1, on observe une augmentation de la tension de surface dans l'intervalle de concentration [0.013-0.1mg/ml], le comportement du copolymère est celui d'un polyélectrolyte.



**Figure III.13:** Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%], solvant: eau/éthanol (97/3: v/v), température: 25°C

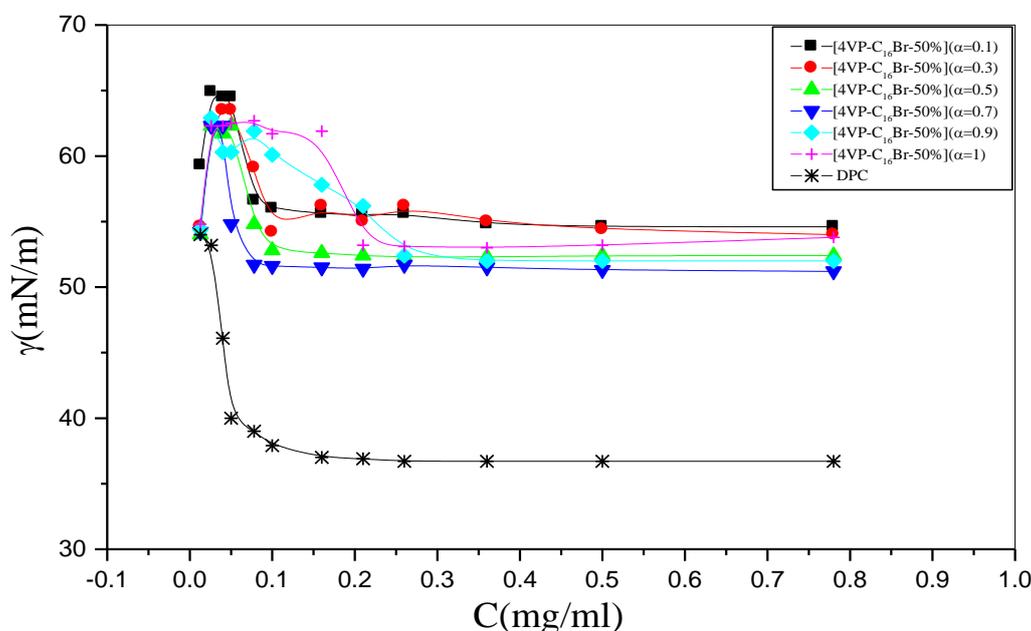
L'augmentation de la tension de surface dans le domaine des faibles concentrations en copolymère s'explique par l'adoption d'une conformation telle que la partie hydrophobe est protégée par la partie hydrophile (motif P4VP quaternisé) [34]. À partir de 0.1mg/ml il ya l'apparition de la transition polyélectrolyte-tensioactif du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%].

L'allure des courbes de la variation de la tension de surface des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] ressemble à celle du tensioactif cationique qui est le chlorure de N-dodecylpyridinium (DPC).

Quand  $\alpha=0.1$  la tension de surface de la solution diminue avec la concentration en copolymère dans l'intervalle de concentration [0.1mg/ml-0.36mg/ml], après 0.36mg/ml on remarque l'apparition d'un palier. Cette diminution revient à l'adsorption de la partie hydrophobe à l'interface de la solution/air. La variation de la tension de surface de la solution est  $\Delta\gamma=7.3\text{mN/m}$ . Ce résultat est comparable à celui trouvé pour un polysavon poly bromure de (3-pentadécyl-1-vinylimidazolium) ( $\Delta\gamma=6\text{mN/m}$ ) [35].

Au fur et à mesure que le degré de neutralisation  $\alpha$  augmente, le taux de charge augmente (motif pyridine quaternisé par  $H^+$ ). Le degré de neutralisation  $\alpha$  a pour effet d'ouvrir les chaînes du copolymère sous l'effet des répulsions électrostatiques et d'augmenter leurs mobilités au sein de la solution. La tension superficielle diminue régulièrement lorsque la concentration en copolymère augmente, les chaînes du copolymère sont dispersées au sein de la solution, les chaînes alkyles migrent en partie vers l'interface pour s'adsorber de plus en plus lorsque la concentration augmente. La tension superficielle se stabilise et l'augmentation de la concentration en [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] est suivie de l'organisation des chaînes au cœur de la solution mais pour  $\alpha=0.9$  jusqu'à  $\alpha=1$  la réduction de la tension de surface diminue par rapport à celle du copolymère avec  $\alpha=0.7$  l'augmentation du taux de charge du copolymère provoque l'attraction de la partie hydrophobe par la partie hydrophile du copolymère par conséquent il ya une diminution de l'adsorption.

Lorsqu'on augmente le pourcentage de quaternisation de 22% jusqu'à 50% du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) le pouvoir tensioactif du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] demeure faible par rapport au DP



**Figure III.14:** Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%], solvant: eau/éthanol (97/3: v/v), température: 25°C

Les résultats obtenus de la variation de la tension de surface de la solution en fonction du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] en faisant varier le degré de neutralisation  $\alpha$  sont représentés sur la figure III.14.

Comme dans le cas du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%], on observe aussi une augmentation de la tension de surface de la solution en fonction du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] dans un intervalle de concentration [0.013-0.04mg/ml] pour  $\alpha$  allant de 0.1 jusqu'à 0.5. Cette augmentation dans le domaine des faibles concentrations montre que la partie hydrophobe du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] ne s'adsorbe pas à l'interface de la solution, ce comportement est dû à la conformation du copolymère où la partie hydrophobe est piégée par la partie hydrophile du copolymère, l'adsorption commence quand la concentration du copolymère devient supérieure à 0.04mg/ml. D'après la figure III.14, on remarque que l'adsorption du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] apparaît à une concentration plus faible par rapport à celle du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%].

Comme pour le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] le comportement tensioactif du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] s'améliore avec l'augmentation du degré de neutralisation  $\alpha$ . Quand la densité de charge devient importante, les répulsions électrostatiques entre les groupes pyridinium augmentent et par conséquent les chaînes du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] s'ouvrent ce qui va provoquer leurs au sein de la solution. La variation de la tension de surface du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] pour  $\alpha$  allant de 0.1 à 0.5 varie respectivement entre  $\Delta\gamma=8$  et 8.9mN/m.

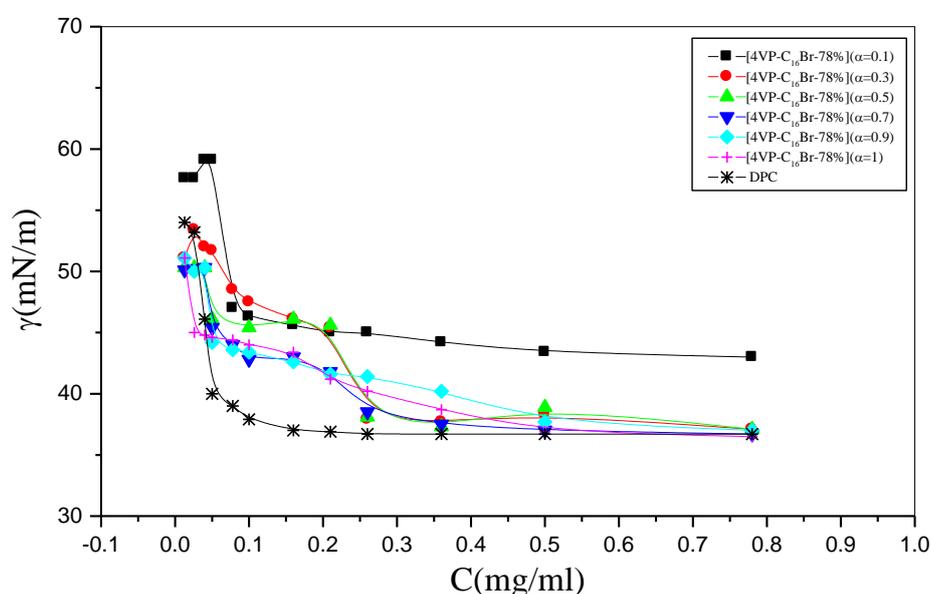
La courbe du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] préparée à partir de  $\alpha=0.7$ , la tension de surface de la solution augmente de 0.01mg/ml jusqu'à 0.03mg/ml après cette concentration on observe la diminution de la tension de surface en fonction de la concentration du copolymère jusqu'à 0.078mg/ml puis elle se stabilise. La variation de la tension de surface est de l'ordre  $\Delta\gamma=10$ mN/m.

Pour  $\alpha$  allant de 0.9 à 1 la tension de surface de la solution augmente aussi en fonction de la concentration en copolymère mais dans un intervalle de concentration plus large [0.013- 0.078mg/ml] que celui des autres courbes pour  $\alpha$  entre 0.1 et 0.7. Ce comportement reflète l'existence de charge suffisamment importante au sein du copolymère en solution pour empêcher la migration des chaînes alkyles hydrophobes à l'interface. On remarque que la tension de surface de la solution commence à diminuer à partir de 0.78mg/ml jusqu'à 0.25mg/ml. la variation de la tension de

surface de la solution diminue et elle est de l'ordre  $\Delta\delta=9.5\text{mN/m}$ , elle reste constante à partir de  $\alpha=0.9$ .

Par contre lorsque le pourcentage de quaternisation du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) augmente et atteint 78%, ce dernier présente un vrai pouvoir tensioactif par rapport au DPC.

La figure III.15 présente la variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] pour différents degrés de neutralisation  $\alpha$



**Figure III.15:** Variation de la tension de surface de la solution avec la concentration en copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%], solvant: eau/alcool (97/3: v/v), température : 25°C

On observe que la tension de surface de la solution augmente dans l'intervalle de concentration [0.013-0.04mg/ml] pour  $\alpha=0.1$  et 0.3. Après 0.04 mg/ml l'allure de la courbe du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] pour  $\alpha=0.1$  ressemble à celle du DPC. La tension de surface de la solution diminue en fonction de la concentration en copolymère, cette diminution est la preuve de l'adsorption de la partie hydrophobe à l'interface solution-air [36]. La variation de la tension de surface est estimée à  $\Delta\gamma=12.8\text{mN/m}$ . Le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] a un comportement d'un tensioactif

pour  $\alpha=0.1$ . D'après A. Fischer et al. la variation du poly(4-vinylpyridine) quaternisé à 100% par un alkyle  $C_{16}H_{33}Br$  est de l'ordre  $16\text{mN/m}$  [34].

Le pouvoir tensioactif du copolymère [4VP- $C_{16}Br$ -78%] devient important lorsqu'on augmente le degré de neutralisation  $\alpha$ . Par exemple pour une concentration de  $0.04\text{mg/ml}$  en copolymère la tension de surface de la solution diminue de  $59.1\text{mN/m}$  à partir de  $\alpha=0.1$  jusqu'à  $\gamma=44.6\text{mN/m}$  pour  $\alpha=1$ . La variation de la tension de surface de la solution en fonction de la concentration en copolymère [4VP- $C_{16}Br$ -78%] reste constante.

Le comportement de ces trois copolymères montrent que l'effet hydrophobe des copolymères [4VP- $C_{16}Br$ -22%] et [4VP- $C_{16}Br$ -50%] prédomine l'effet électrostatique alors que pour le copolymère [4VP- $C_{16}Br$ -78%] l'effet électrostatique prédomine l'effet Hydrophobe.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. U. P. Strauss, E. G. Jackson, *J. Polym.Sci.* 6, 649-659 (1951)
2. L. H. Layton, E. G. Jackson, U. P. Strauss, *J. Polym.Sci.* 9, 295-308 (1952)
3. U. P. Strauss, S. J. Assony, E. G. Jackson, L. H. Layton, *J. Polym. Sci.* 9, 509-518 (1952)
4. U. P. Strauss, *Adv. In. Chem. Seri.* 223, 317-324. (1989)
5. R. A. Wessling, D. M. Pickelman, *Sci. and. Techno.* 2, 281-313. (1981)
6. D. R. Berger, *Surfa. Sci. Seri.* 34, 243-273 (1990)
7. E. G. Knapick, J. A. Hirsch, P. Ander, *Macromo.* 18, 1015-1021(1985)
8. A. J.Sonnessa, W. Cullen, P. Ander, *Macromo.* 13, 195-196 (1980)
9. A. Laschewsky, R. Touillaux, P. Hendlinger, A. Vierengel, *Polym.* 36, 3045-3049 (1995)
10. U. P. Strauss, N. L. Gershfeld, *J. Phys. Chem.* 58, 747-753 (1954)
11. U. P. Strauss, N. L. Gershfeld, E. H. Crook, *J. Phys. Chem.* 60, 577-584 (1956)
12. K. Ishizu, Y. Kashi, T. Fukutomi, T. Kakurai, *Makromo. Chem.* 183, 3099-3107 (1982)
13. F. C. Schwab, I. J. Heilweil, *Indus. Engineer. Chem.Pro. Resear. Develop.* 23, 435-437 (1984)
14. C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon, F. Baros, M. L. Viriot, *Polymer.* 36, 2095-2101 (1995)
15. C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon, *Macromo. Sympo.* 102, 233-240 (1996)
16. E. A. Boucher, C. C. Mollett, *J. Chem. Soci. Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* 78, 1401-1404 (1982)
17. W. K. Fife, P. Ranganathan, M. Zeldin, *J.Orga. Chem.* 55, 5610-5613 (1990)
18. A. Benjelloun, C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon, *Polym. Bul. (Berlin).* 33, 513-520 (1994)
19. A. Benjelloun, A. Brembilla, P. Lochon, M. Adibnejad, M. L.Viriot, M.C.Carre, *Poly.* 37, 879-883 (1996)
20. A. Benjelloun, C. Geoffroy-Chapotot, A. Brembilla, M. Adrian, M. L.Viriot, P. Lochon, *Polym. Intern.* 48, 293-298 (1999)
21. A. Benjelloun, P. Lochon, A. Brembilla, *J. Molec. Cataly. A:Chem.*140, 215-223 (1999)
22. A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, *Macromo.* 32, 6069-6072 (1999)
23. A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, *Euro. Polym. J.* 37, 33-37 (2000)

24. R.M. Fuoss, U.P. Strauss, *J. Polym. Sci.* 3, 246 (1948)
25. Y. Kirsh, O.P.K. Komarova, G.M. Lukovkin, *Europ. Polym.J.* 9, 1405 (1973)
26. Y. Kirsh, A.A. Rahnanskaya, G.M. Lukovkin. *Europ. Polym. J.*; 10: 393 (1974)
27. G. Odian, *Polytechnica. Paris* (1994)
28. H. Caroline. *These de Doctorat. France, Strasbourg* (1996)
29. A. Mansri, E. Choukchou-Braham, *Macro.A. Andi. J.* 4, 113-120 (2008)
30. H. E. Jorgensen, U. P. Strauss, *J. Phys.Chem.* 65, 1873 (1961)
31. S. Garnier, A. Laschewsky, *Langmuir* 22, 4044-4053 (2006)
32. D. Batt-Coutrot, D. M. Haddleton, A. P. Jarvis, R. L. Kelly, *Euro. Poly. J.* 39, 2243-2252 (2003)
33. A. Ieta , J. Primrose , D. Quill, M. Chirita, *J. of Electrostatics.* 69, 461-465(2011)
34. A. Fischer, A. Brembill, P. Lochon, *Polymer.* 42, 1441–1448 (2001)
35. C. Leddet, A.Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, *Polymer Bulletin* (Berlin, Germany). 46, 75-82 (2001)
36. H.E. Ríos, J.González-Navarrete, V.Vargas, M.D. Urzúa, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 384, 262– 267 (2011)

# Chapitre IV

Propriétés inhibitrices des copolymères  
poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)

## IV.1. INTRODUCTION

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc...). D'autre part, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques.

Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide, de sa concentration, de la température, du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

De nombreuses études ont été réalisées sur l'inhibition de l'acier, du fer et alliages en utilisant des composés organiques [1-19]. Les résultats montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur. Par conséquent, ils minimisent l'interaction directe entre le métal et les agents corrosifs. Dans certains cas, la coordination des molécules inhibitrices à la surface est faible, et leur présence dans les solutions corrosives est nécessaire pour maintenir la concentration désirée de ces agents sur la surface métallique [9-16, 20-27].

De nombreux travaux ont été consacrés à l'effet inhibiteur de la corrosion des polymères hydrosolubles sur les matériaux métalliques dans une solution d'acide chlorhydrique. Il a été constaté dans la plupart de ces recherches que le pouvoir inhibiteur de ces polymères est lié structurellement aux différents centres actifs d'adsorption comme les hétérocycles et les hétéroatomes comme l'oxygène et l'azote [1, 5, 8, 28-36].

L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Les effets des dérivées du P4VP sur le comportement de la corrosion du fer et de l'acier dans les solutions acides ont été bien étudiés dans nos laboratoires [15]. On montre que les propriétés protectrices de ces composés dépendent de leur capacité à réduire la vitesse de corrosion.

Nous travaillons aussi sur les poly(4-vinylpyridine) quaternisés. La cinétique de quaternisation du poly(4-vinylpyridine) dépend de plusieurs facteurs comme l'effet stérique et électrostatique ou l'effet de solvatation. Ces paramètres jouent des rôles différents selon la nature des réactifs. C'est pourquoi un grand nombre de résultats de la littérature sont divergents. En outre, Ces facteurs sont dépendants car la variation d'un facteur conduit à la variation de l'autre.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M en présence et en absence du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-alkyl 50%, nouvellement synthétisé comme inhibiteur à la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M à 298 K. Les mesures gravimétriques et électrochimiques ont été réalisées afin de compléter et de comparer les résultats obtenus.

## **IV.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **IV.2.1. Corrosion et protection**

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologiques, il s'agit, pêle-mêle, de gonflement ou vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du granit, etc... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc... les propriétés des matériaux sont alors altérées.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) [37].

### **IV.2.2. Les inhibiteurs de corrosion**

#### **IV.2.2.1. Historique**

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant

directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [38], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers.... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [39].

#### **IV.2.2.2. Définition**

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [40].

#### **IV.2.2.3. Propriétés**

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,...

#### IV.2.2.4. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [41]:

- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- les *mécanismes d'action électrochimique* (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

##### a. Nature des molécules de l'inhibiteur

###### ➤ Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [42]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont:

- le radical *amine* ( $-\text{NH}_2$ ),
- le radical *mercapto* ( $-\text{SH}$ ),
- le radical *hydroxyle* ( $-\text{OH}$ ),
- le radical *carboxyle* ( $-\text{COOH}$ ).

###### ➤ Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $\text{OH}^-$ . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{XO}_4^{n-}$  tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, .... [43-46].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Al^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ....) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [47].

### **b. Mécanismes d'action électrochimique**

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera.

#### **➤ Généralités**

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs :

- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charge électronique) ;
- L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface (au contact du métal ou dans la zone contiguë à celle-ci).

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme:

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial;
- Le renforcement d'une barrière préexistante: en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde: ces sels étant des produits de corrosion;

- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects: un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale). Il est également clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques du pH du milieu.

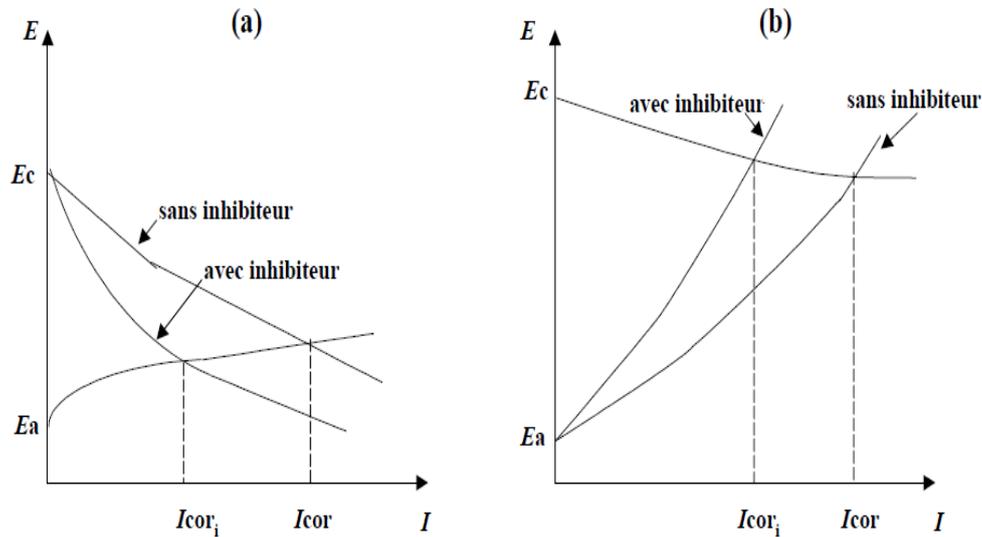
Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

#### ➤ **Influence sur les réactions électrochimiques partielles**

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide).

La figure IV.1 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer. Quand la corrosion est sous contrôle cathodique (la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes), la surface des cathodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. Même si la quantité d'inhibiteur ajoutée est insuffisante pour recouvrir toutes les cathodes, l'intensité du courant de corrosion diminue (figure IV.1.a). Si l'inhibiteur est anodique (figure IV.1.b), la surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une

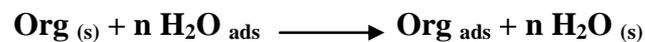
corrosion par piqûres. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, anodique et cathodique, mais il modifie peu le potentiel de corrosion [48].



**Figure IV.1:** a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique

➤ **Mode d'action des inhibiteurs de la corrosion en milieu acide**

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [49], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- L'étude des isothermes d'adsorption,
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

### **c. Type d'adsorption**

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [50].

#### **➤ Adsorption physique**

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ) [51].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à  $E_0$ , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à  $E_0$ .

Le phénomène de synergie [43] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorures sont interprété par la position de  $E_0$ . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu  $H_2SO_4$ , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorures à la solution acide, ils s'adsorbent à la surface du fer et déplacent  $E_0$  vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion  $Cl^-$  facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité

inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [52].

#### ➤ **Chimisorption**

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal.

Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales "d" vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électrons ou "acides de Lewis".

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons. Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

#### **IV.2.3. Structure moléculaire des inhibiteurs**

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [53, 54]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

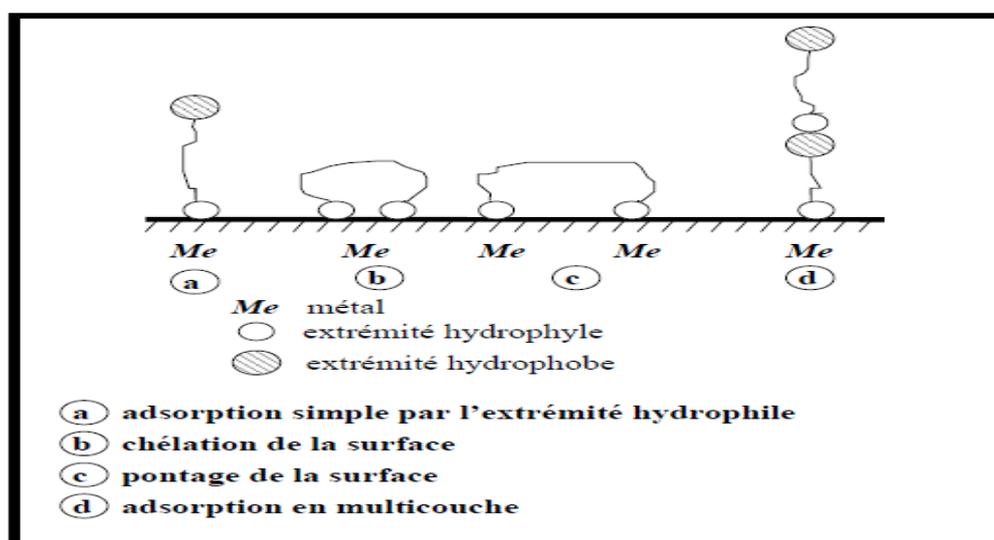
Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que  $-NH_2$  (amine),  $-SH$  (mercapto),  $-OH$  (hydroxyle),  $-PO_3^{2-}$  (phosphonate)...

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure IV.2).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage: cf. figure IV.2) [55].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [56],
- L'influence exercée par le poids moléculaire [57],
- L'importance de la configuration moléculaire [58].



**Figure IV.2:** Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique

#### IV.2.3.1. Influence de la densité électronique

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur.

Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [59-60]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant:



Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons  $\pi$ ) ou négativement (cation).

Souvent, d'autres facteurs, et plus particulièrement des effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique sur l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

#### IV.2.3.2. Influence de la concentration

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques. Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution [40]. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption.

##### ➤ Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [41]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$ :

$$V_{ads} = k_{ads} (1-\theta) C_{inh} \quad (1)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = k_{des} \theta \quad (2)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$k_{ads} (1-\theta) C_{inh} = k_{des} \theta \quad (3)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = K C_{inh} \quad (4)$$

La fraction de sites occupés  $\theta$ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1+K C_{inh}} \quad (5)$$

Dans cette équation, K désigne le coefficient d'adsorption.

Selon l'isotherme de Langmuir,  $\theta$  est relié à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  par l'équation suivante:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (6)$$

K est lié à l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G_{ads}^0$  par l'équation suivante:

$$K = \frac{1}{55.5} \left( - \frac{\Delta G_{ads}^0}{RT} \right) \quad (7)$$

R est la constante des gaz parfait, T est la température. Le tracé de  $\frac{C_{inh}}{\theta}$  en fonction de la concentration de l'inhibiteur  $C_{inh}$  est une droite de pente égale à l'unité.

### ➤ Isotherme de Temkin

Cette isotherme suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Elle a surtout été observée pour des taux de recouvrement moyen de la surface ( $0.2 < \theta < 0.8$ ). Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme, pour des interactions entre particules observées, cet effet peut se superposer à l'hétérogénéité de la surface.

En outre, ce type d'isotherme est rencontré lorsque le taux de recouvrement varie linéairement avec la concentration C de l'inhibiteur. Selon Temkin l'énergie libre standard d'adsorption diminue quand le recouvrement augmente, sa variation peut être exprimée par la relation suivante:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta G_0^{\circ} - f R T \Theta$$

Où

$\Delta G_{ads}^{\circ}$  est l'énergie standard d'adsorption correspondante au recouvrement complet de la surface.

$\Delta G_0^{\circ}$  est l'énergie standard d'adsorption correspondante au recouvrement nul de la surface.

f est une constante d'hétérogénéité énergétique de la surface.

L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$K C_{inh} = \frac{\exp(f \theta) - 1}{1 - \exp[-f(1 - \theta)]} \quad (8)$$

$$\text{Où } f = \frac{1}{RT} \times \frac{\delta \Delta G_{ads}^{\circ}}{\delta \theta} \quad (9)$$

Pour des valeurs de f (K.C >> 1 et K.C exp(-f) << 1) l'équation de Temkin devient alors

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln K.C \quad (10)$$

### ➤ Isotherme de Frumkin [61]

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées. Il est caractérisé par la

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} \exp(-f \theta) = K.C \quad (11)$$

Où

- K est la constante d'équilibre de l'adsorption
- f est le paramètre d'énergie.
- C est la concentration de l'inhibiteur

L'allure de la courbe de  $\theta$  en fonction de  $\log C$  à la forme d'un << S >>.

Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface.

La constante K est relié à l'énergie d'adsorption par la relation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (12)$$

Les isothermes de Langmuir et de Temkin sont considérées comme des cas particuliers de l'isotherme de Frumkin. Elles s'obtiennent, respectivement, pour  $f = 0$  et  $f \gg 0$ .

### IV.3. ETUDE EXPERIMENTALE

#### IV.3.1. Modes Opérateur

##### IV.3.1.1. Gravimétrie

Les mesures gravimétriques sont effectuées dans une cellule en verre à double paroi équipée d'un condensateur à refroidissement par thermostat. Le volume de la solution est de 100 ml. Les échantillons de l'acier utilisés sont de forme carrée (1,5 x 1.5 cm). Avant l'immersion, les échantillons de l'acier doux sont polis avec du papier d'émeris, dégraissés avec l'acétone, lavés successivement avec de l'eau bidistillée, et enfin séché à l'air. La durée d'immersion est de 1 heure pour la perte de poids à différents température. La solution agressive (HCl 1M) est préparées par dilution de la solution analytique 37% HCl avec de l'eau bidistillée.

La composition chimique de l'acier doux est donnée dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1:** Composition chimique de l'acier doux

éléments	Fe	C	Si	P	Mn	S	Al
% en masse	99.21	0.21	0.38	0.08	0.05	0.05	0.01

##### IV.3.1.2. Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique (verre en Pyrex) d'électrolyse conventionnelle à trois électrodes. L'électrode de travail (WE) en acier à la forme d'un disque présente une surface géométrique de 1 cm<sup>2</sup> est intégrée dans le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Une électrode au calomel saturée (SCE) et une électrode en platine sont utilisées, respectivement comme référence et électrodes auxiliaires. La cellule est thermostatée à 298 ± 1 K. Le WE est abrasée avec du papier de carbure de silicium de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1200 (grade P1200), dégraissés avec de l'éthanol de grade AR et de l'acétone, et on le rince avec de l'eau bidistillée avant utilisation.

Les courbes sont enregistrées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (263A) avec une vitesse de balayage de 0,5mV/s. Avant d'enregistrer les courbes cathodiques, l'électrode en acier est polarisée à -800 millivolts pendant 10 minutes. Pour les courbes anodiques, le potentiel de l'électrode est balayé à partir de son potentiel de corrosion après 30mn d'immersion, vers des valeurs positives. On chasse l'air de La solution d'essai par barbotage de l'azote.

#### **IV.3.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique SIE sont réalisées avec un système électrochimique (Tacussel), qui comprend un modèle potentiostat numérique (PGZ lab 100 Volta) à  $E_{\text{corr}}$  après immersion en solution sans agitation, la surface circulaire de l'acier de  $1\text{cm}^2$  exposée à la solution est utilisée comme électrode de travail.

Après la détermination du courant en régime permanent à un potentiel donné, une tension sinusoïdale (10 mV), aux fréquences comprises entre 100 kHz et 10 MHz est superposée sur le potentiel d'abandon. Le programme informatique contrôle automatiquement les mesures effectuées au potentiel d'abandon après 30 min d'exposition. Les diagrammes d'impédance sont donnés dans la représentation de Nyquist. Les valeurs de  $R_t$  et  $C_{dl}$  ont été obtenus à partir des courbes de Nyquist.

### **IV.4. RESULTATS ET DISCUSSIONS**

#### **IV.4.1. Mesures gravimétriques**

##### **IV.4.1.1. Influence de la concentration**

La vitesse de corrosion dans HCl 1M ( $W_{\text{corr}}$ ) à différentes concentrations du composé inhibiteur le poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) P4VP-alkyl 50% ( $W_{\text{corr}}$ ) est déterminé après 1 h d'immersion. Les valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité d'inhibition sont données dans le tableau IV.2. Dans le cas de la méthode de perte de poids, la relation qui détermine l'efficacité d'inhibition  $E_w$  est déterminée par la relation :

$$E_w \% = \left( 1 - \frac{W_{\text{corr}}}{W_{\text{corr}}^o} \right) \cdot 100$$

Où  $W_{\text{corr}}^o$  et  $W_{\text{corr}}$  sont respectivement les vitesses de corrosion du fer en absence et en présence de l'inhibiteur.

Il est clair que l'addition de poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) P4VP- Alkyl 50% réduit la vitesse de corrosion dans la solution de HCl 1M. L'effet de l'inhibiteur augmente avec l'augmentation de la concentration de P4VP-alkyl 50%. E% atteint un maximum de 95% à 300 mg/L pour le poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle).

Le poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) P4VP-alkyl 50% est un inhibiteur de corrosion en acier doux dans une solution d'HCl 1M et E% atteint maximum de 95% à 300 mg/ml.

**Tableau IV.2:** La perte de poids de l'acier dans de HCl 1M à différentes concentrations de P4VP-alkyl 50% et l'efficacité d'inhibition correspondante.

Inhibiteur	Concentration (mg/l)	W (mg cm <sup>-2</sup> l	E <sub>w</sub> (%)
HCl 1M	-	1.06	-
P4VP-Alkyle	5	0.651	39
	10	0.511	52
	25	0.341	68
	50	0.173	84
	100	0.139	87
	200	0.073	93
	300	0.057	95

#### IV.4.1.2. Influence de la température

L'effet de la température sur la réaction d'inhibition acide-métal est très complexe, parce que de nombreuses modifications se produisent sur la surface métallique telle qu'une gravure rapide, désorption de l'inhibiteur, et l'inhibiteur lui même peut subir une décomposition. Le changement des vitesses de corrosion à des concentrations sélectionnées en copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) après 1 h d'immersion avec la température est étudié dans HCl 1M, à la fois en absence et en présence de poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle). Pour cet effet des expériences gravimétriques ont été effectuées à différentes températures (308 -343 K), les résultats correspondants sont donnés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV. 3:** Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction de la température.

Températures (K)	Ew(%) à $\theta$ 300mg/l	$\theta$	Ew(%) à $\theta$ 200mg/l	$\theta$	Ew(%) à $\theta$ 100mg/l	$\theta$	Ew(%) à $\theta$ 50mg/l	$\theta$
308	93	0.93	91	0.91	86	0.86	82	0.82
313	96	0.96	94	0.94	88	0.88	83	0.83
323	95	0.95	93	0.93	89	0.89	82	0.82
333	92	0.92	90	0.90	85	0.85	79	0.79
343	91	0.91	88	0.88	82	0.82	76	0.76

La fraction de la surface couverte  $\theta$  peut être facilement déterminée à partir des mesures de la perte de poids par le rapport  $E (\%) / 100$ ; si l'on suppose que les valeurs de  $E (\%)$  ne sont pas sensiblement différentes de  $\theta$ . D'après le tableau IV.3, il est clair que l'efficacité d'inhibition diminue d'environ 3% seulement avec l'augmentation de la température dans un domaine entre (308-343 K) en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations en poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-alkyl 50%. Pour conclure, on peut dire qu'en présence du copolymère P4VP- Alkyl 50%, la vitesse de corrosion de l'acier et l'efficacité inhibitrice du copolymère sont perçus comme presque constants dans cet intervalle de température, ce qui indique la nature du mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur.

Le tableau IV.3 montre que les vitesses de corrosion augmentent en absence et en présence de l'inhibiteur. Cette augmentation est plus marquée avec l'augmentation de la température pour la solution à blanc. En présence du composé étudié, on note également que l'efficacité d'inhibition  $E \%$  est pratiquement indépendante de la température (tableau IV.3) et le poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP- Alkyl 50% maintient le comportement d'un inhibiteur de corrosion du fer dans une solution de HCl 1 M à température élevée.  $E\%$  atteint un maximum de 91% à 300 mg/l pour P4VP-alkyl 50%.

La figure IV.3 montre les droites d'Arrhenius (logarithme de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de  $1000 / T$ ) de la vitesse de corrosion sans et avec la solution inhibitrice poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-alkyl 50%.

D'après cette relation on peut déterminer les énergies d'activation apparentes:

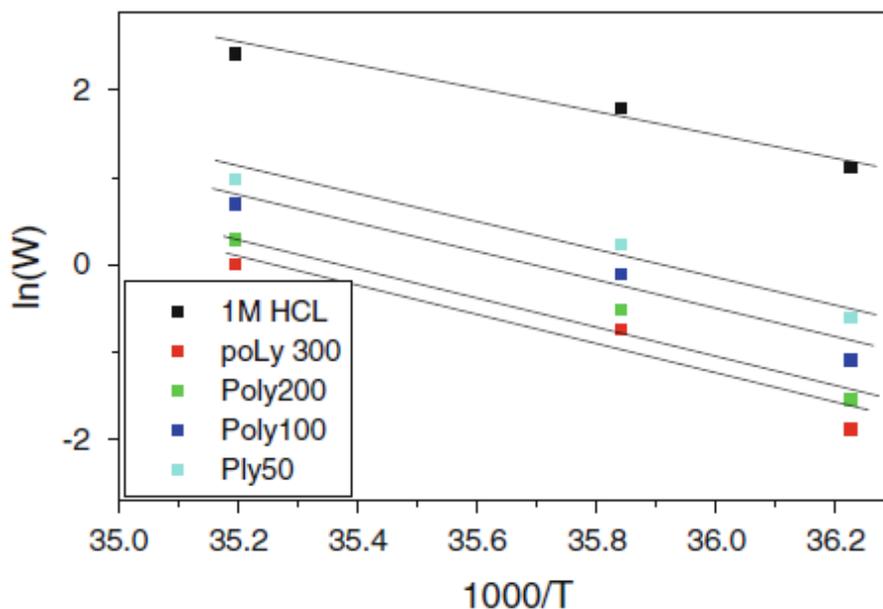
$$\log(W_{corr}) = \frac{-E_a}{RT} + A \text{ et } \log(W'_{corr}) = \frac{-E'_a}{RT} + A \quad (2)$$

$E_a$  et  $E'_a$  sont les énergies d'activation apparentes avec et sans P4VP-alkyl 50% respectivement.

Les paramètres cinétiques tels que l'enthalpie et l'entropie du processus de corrosion, peuvent être évaluée à partir de l'effet de la température. Une autre formulation de l'équation d'Arrhenius (Eq. 2) est l'équation de transition d'état (Eq 3) [62-63].

$$W = \frac{RT}{N.h} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (3)$$

Où  $R$  est la constante universelle des gaz,  $h$  est la constante de Plank,  $N$  est le Nombre d'Avogadro,  $\Delta S_a^\circ$  est l'entropie d'activation et  $\Delta H_a^\circ$  est l'enthalpie d'activation.



**Figure IV.3:** Droites d'Arrhenius sans et avec addition du P4VP-Alkyl 50%

Le tableau IV.4 présente les valeurs calculées de  $E_a$ ,  $\Delta S_a^\circ$  et  $\Delta H_a^\circ$  dans la solution avec et sans l'inhibiteur. On observe que l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-alkyl 50% augmente avec la concentration et elles sont aussi plus élevées par rapport à l'énergie d'activation obtenu en absence de l'inhibiteur.

**Tableau IV.4:** Paramètres thermodynamiques à différentes concentrations

Concentration du polymere (mg/l)	$E_a$ KJmole <sup>-1</sup>	$\Delta H_a^\circ$ KJmole <sup>-1</sup>	$\Delta S_a^\circ$ KJmole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$E_a - \Delta H_a^\circ$ KJmole <sup>-1</sup>
1M HCl	64.133	61.432	-46.769	2.701
25	71.309	68.608	-32.930	2.701
50	71.963	69.262	-36.174	2.701
100	72.281	69.58	-37.993	2.701
200	75.909	73.208	-30.765	2.701
300	77.929	75.228	-26.990	2.701

La valeur de 64,13 kJ mol<sup>-1</sup> obtenue pour l'énergie d'activation  $E_a$  du processus de corrosion dans HCl 1M se situe dans la gamme des valeurs les plus fréquemment cités, dont la majorité sont regroupés autour de 60 kJ mol<sup>-1</sup> [27].

L'augmentation de l'énergie d'activation  $E_a$  indique l'adsorption du composé P4VP-alkyl de 50% sur la surface de l'acier doux par effet électrostatique [9, 64]. La présence de l'inhibiteur entraîne une modification de presque 10 kJ/mol dans les valeurs de l'énergie d'activation apparente du copolymère P4VP-alkyl 50% à différentes concentrations.

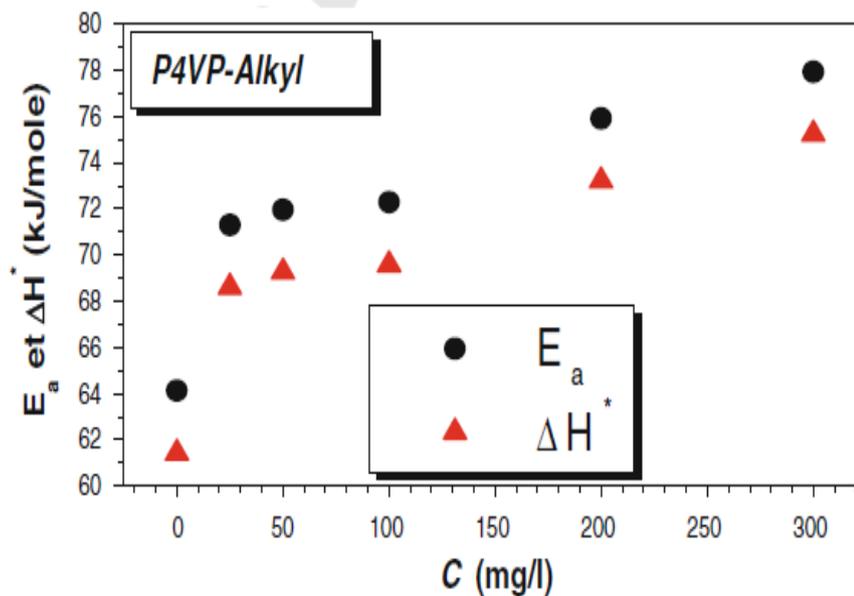
Les valeurs de  $E_a$  sont déterminées à partir des pentes des droites d'Arrhenius et sont respectivement  $E_a = 64,13$  et 77,92 kJ mol<sup>-1</sup> à la concentration maximale 300 mg / l en absence et en présence de l'inhibiteur P4VP-Alkyl 50%.

L'observation des données du tableau IV. 4 et de la figure IV.4 révèlent que les valeurs de  $\Delta H_a^\circ$  de la réaction de dissolution de l'acier doux dans HCl 1M en présence de P4VP-Alkyl 50% augmentent avec la concentration de l'inhibiteur de 68.608 à 75.228 kJ mol<sup>-1</sup>, ces valeurs sont aussi plus élevées que l'enthalpie d'activation en absence de l'inhibiteur (61.432 kJ mol<sup>-1</sup>). Cela prouve la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier doux, ce qui suggère également que la dissolution de l'acier doux est lente en présence de l'inhibiteur. On peut remarquer sur la Figure IV.4, que les valeurs de  $E_a$  et  $\Delta H_a^\circ$  varient de la même manière [9-12, 22-25]. Ce résultat permet la vérification de la réaction thermodynamique entre  $E_a$  et  $\Delta H_a^\circ$  comme le montre le tableau IV. 4.

$$\Delta H_a^\circ = E_a - RT \quad (4)$$

Les valeurs négative des entropies impliquent que le taux du complexe active représente une étape d'association plutôt qu'une étape de dissociation, ce qui entraîne une diminution du désordre lors du passage des réactifs au complexe active [9, 10, 22, 23, 62, 63].

En outre, les valeurs de  $\Delta S_a^\circ$  dans les solutions de HCl 1M contenant l'inhibiteur sont plus positifs que celle obtenu dans la solution sans la présence de l'inhibiteur. Ce comportement peut être expliqué à la suite du processus de substitution des molécules d'eau lors de l'adsorption de P4VP- Alkyl 50% sur la surface de l'acier doux. Cette observation est en accord avec les conclusions d'autres travaux [37, 38, 65–71].



**Figure IV.4:** Variation de  $E_a$  et  $\Delta H_a^\circ$  en fonction de la concentration en inhibiteur

#### IV.4.1.3. Isotherme d'adsorption

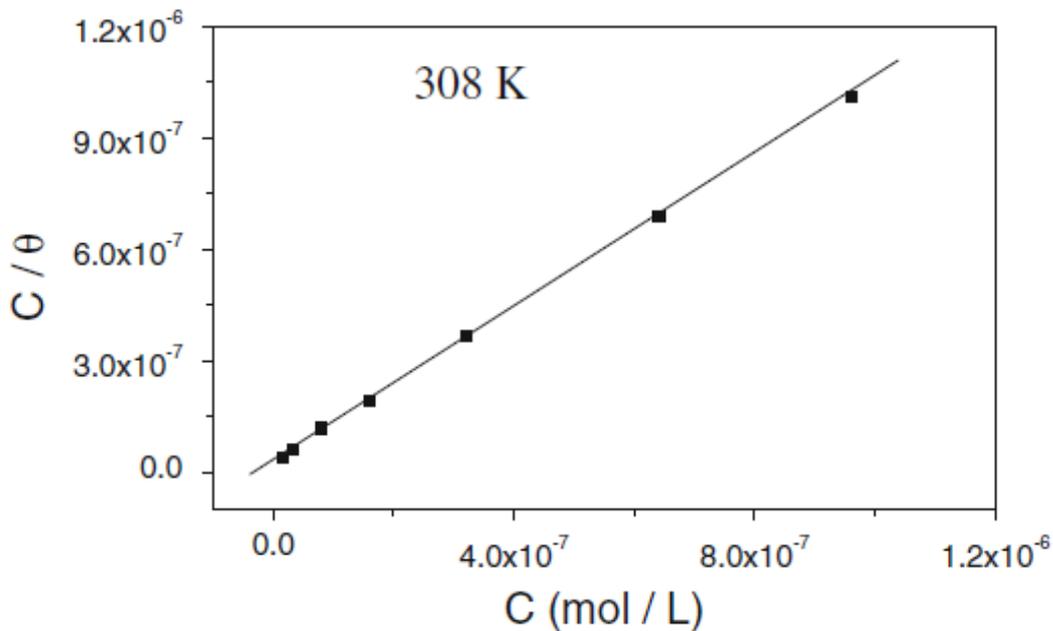
Les isothermes d'adsorption sont importantes dans l'étude du mécanisme de la réaction organo-électrochimique. Les isothermes les plus fréquemment utilisés sont celles de Langmuir, Frumkin, Temin, Parsons, etc [10-16, 22-25]. Ce type d'isothermes d'adsorption fournit des informations sur l'interaction entre les molécules adsorbées eux-mêmes ainsi que leurs interactions avec la surface de l'électrode. Plusieurs isothermes d'adsorption ont été évalués et l'isotherme d'adsorption de

Langmuir a été trouvé la meilleure pour décrire l'étude du comportement d'adsorption de l'inhibiteur :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (5)$$

$$K = \frac{1}{55.5} \left( - \frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT} \right) \quad (6)$$

- C est la concentration de l'inhibiteur,
- $\theta$  est la fraction de la surface couverte déterminée par E/100,
- K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption qui est liée à l'énergie d'adsorption standard de Gibbs,
- $\Delta G_{ads}^{\circ}$  est l'énergie libre d'adsorption standard,
- R est la constante des gaz parfaits, T est la température thermodynamique,
- la valeur de 55,5 est la concentration de l'eau dans la solution en mol/l.



**Figure IV. 5:** Isotherme d'adsorption de à 308 K

La figure IV.5 présente la variation du rapport  $C/\theta$  en fonction de  $C$  du copolymère à différentes températures. Pour une température égale à 308K, le graphe obtenu est linéaire avec une pente de 1,02 proche de l'unité à 308 K. Le coefficient de régression est  $R = 0,99989$ . L'ordonnée à l'origine permet le calcul de la constante d'équilibre  $K$  qui est 32525613,92.

Pour calculer les paramètres d'adsorption, la méthode de l'optimisation linéaire des moindres carrés est appliquée à différentes températures. Les résultats des isothermes d'adsorption obtenus dans un intervalle de température entre 313-343K sont donnés sur le tableau IV.5. Les isothermes obtenues sont linéaires avec des pentes égales à l'unité et des coefficients de régression de 0.999. Ces résultats suggèrent que les données expérimentales sont bien décrites par l'isotherme de Langmuir.

Le calcul des valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  en utilisant l'équation 6, sont aussi donnés dans le Tableau IV.5. Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  annoncent la spontanéité du processus d'adsorption et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface de l'acier doux [72, 73], ainsi qu'une forte interaction entre les molécules P4VP -alkyle 50% et la surface métallique [62].

Nous rappelons quelques ordres de grandeur. L'énergie des liaisons faibles (Van der Waals) entre 0,5 et 30  $\text{kJ mol}^{-1}$  et l'énergie des liaisons fortes (covalente, métallique, et ionique) sont à 100  $\text{kJ mol}^{-1}$ . En outre, les énergies au dessus de 30  $\text{kJ mol}^{-1}$  sont importantes et au dessus de 100  $\text{kJ mol}^{-1}$  sont encore plus fortes. Ces énergies de liaison sont relativement élevées (-60  $\text{kJ/mol}$ ), ce qui explique pourquoi la chimisorption peut avoir lieu qu'à haute température. Elle nécessite le passage d'une barrière d'énergie importante. En général, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  jusqu'à -20  $\text{kJ mol}^{-1}$  sont en accord avec la physisorption, tandis que ceux qui sont autour de -40  $\text{kJ mol}^{-1}$  ou plus sont associés à une chimisorption qui est le résultat de la mise en commun ou le transfert des électrons à partir des molécules organiques à la surface du métal pour former un complexe avec des liaisons métalliques [63]. Le calcul de la valeur de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  est autour de -55  $\text{kJ mol}^{-1}$ , ce qui montre que le mécanisme d'adsorption du P4VP- Alkyl 50% sur l'acier doux dans une solution de HCl 1 M dans le domaine de températures étudiées est à la fois une adsorption électrostatique (ionique) et une chimisorption (moléculaire) [74].

Ces résultats indiquent également que la présence de l'inhibiteur augmente l'efficacité d'inhibition sans changer le mécanisme d'adsorption. Le degré de l'inhibition est directement lié à l'augmentation de la couche d'adsorption, qui est une fonction sensible à la structure moléculaire.

**Tableau IV. 5:** paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur de l'acier à des températures différentes

Température (K)	Coefficient linéaire régression(r)	pentés	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ KJmol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{ads}^{\circ}$ KJmol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{ads}^{\circ}$ Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
308	0.9999	1.04	- 54.252	-9.407	145.601
313	0.9999	1.04	- 55.085	-9.407	145.936
323	0.9999	1.04	- 56.698	-9.407	146.412
333	0.9999	1.04	- 58.094	-9.407	146.207
343	0.9999	1.04	- 59.319	-9.407	145.516

Thermodynamiquement  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  est reliée à l'enthalpie standard et l'entropie du mécanisme d'adsorption,  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  et  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  respectivement. A l'aide de l'équation 7 [62, 63, 70].

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T \Delta S_{ads}^{\circ} \quad (7)$$

L'enthalpie d'adsorption standard peut être calculée à l'aide de l'équation de van't Hoff équation (Eq. 8):

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + \text{constante} \quad (8)$$

Nous avons aussi calculé l'enthalpie d'adsorption à partir de la relation de Gibbs- Helmholtz. Les valeurs calculées sont décrites dans Tableau IV.6.

**Tableau IV.6:** Paramètres thermodynamiques calculus à partir de l'équation de van't Hoff et Gibbs-Helmholtz.

Equation de	van't Hoff	Gibbs-Helmholtz
$\Delta H_{ads}^{\circ}$	-9.407	-9.407

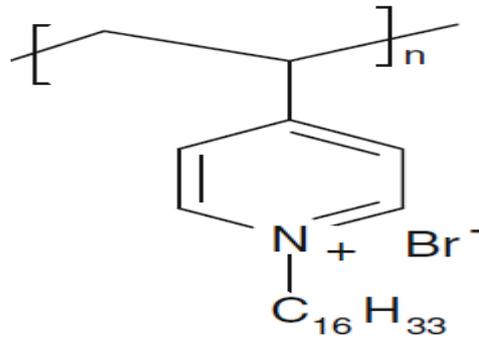
L'observation des données du tableau IV. 6 montre que les valeurs de  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  calculées par la relation de van't Hoff, Gibbs-Helmholtz donnent les mêmes résultats et le signe négatif est toujours caractéristique d'une interaction forte et une grande efficacité d'adsorption [9-16]. Puisque la valeur de  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  est négative, l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier doux est accompagné d'une libération d'énergie (une réaction exothermique).

Nous notons également que dans le tableau IV.5 les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  assurent et confirment la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface de l'acier [10, 12, 74]. Le résultat est confirmé par la relation de van't Hoff et Gibbs-Helmholtz.

Les valeurs obtenues de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  montrent la dépendance régulière de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  de la température (tableau IV.5), ce qui indique une bonne corrélation entre les paramètres thermodynamique. Cependant, une augmentation limite de la valeur absolue de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  avec l'augmentation de la température est observé. Ce comportement s'explique par le fait que l'adsorption est plutôt défavorable avec l'augmentation de la température expérimentale, ce qui indique que la molécule adsorbée à un mouvement libre réduit et la chimisorption est la contribution majeure dans le mécanisme d'inhibition [10, 12, 22, 66-68].

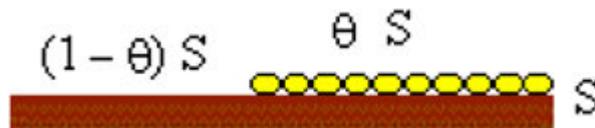
La valeur de  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  est négative, ce qui signifie que la molécule poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-alkyle 50% se déplacent librement dans la solution avant l'adsorption, quand l'adsorption augmente, les molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier doux deviennent plus ordonnée, ce qui entraîne une diminution de l'entropie [9-12, 22-24]. Cet ordre peut probablement s'expliquer par la

possibilité de formation de complexe inhibiteur sur la surface métallique [19,66-68] (schémaIV.1).



**Schéma IV.1:** Structure du poly(4-vinylpyridine- bromure d'hexadécyle)

$\Delta H_{ads}^{\circ}$  et  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  de l'adsorption de poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-Alkyl 50%, sur la surface de l'acier calculés à partir de l'équation (6) sont négatives. Le calcul de  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  dans ce cas est de  $-9,407 \text{ kJ mol}^{-1}$ , confirmant le comportement exothermique de l'adsorption P4VP-alkyl 50% sur la surface de l'acier. Nous pouvons tirer les conclusions suivantes: Les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  et  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  sont négative, ce qui signifie que le processus d'adsorption se déroule facilement et la couche de l'inhibiteur adsorbée à la surface de l'acier doux est stable.



**Schéma IV.2:** Représentation de la reprise d'une monocouche de surface de P4VP-Alkyl 50%

Il ya un équilibre entre les deux parties du copolymère et par conséquent l'adsorption est localisée et ne donne pas lieu à la formation d'une monocouche.

La température de l'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface solide (schéma IV.2) et l'adsorption des molécules augmentent rapidement avant d'atteindre une valeur caractérisant la couverture complète d'une monocouche de molécules.

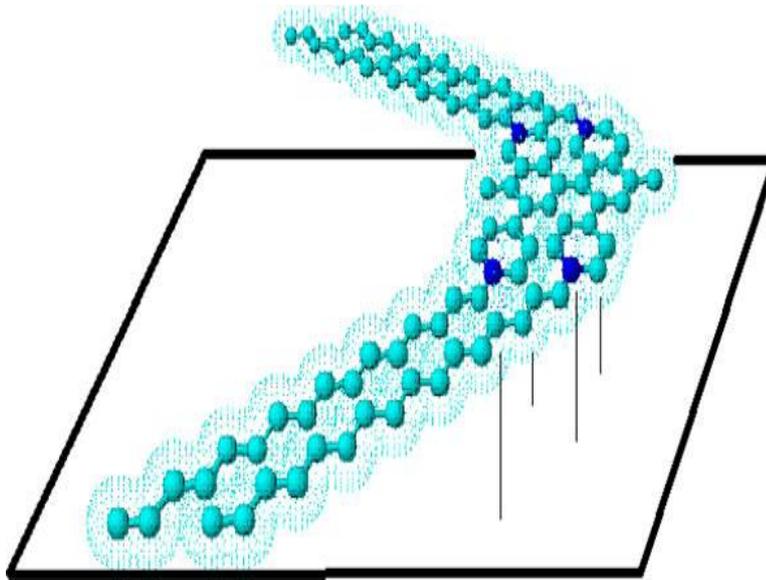
Le mécanisme d'inhibition à la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M par P4VP-alkyl 50% peut être expliqué sur la base par un comportement d'adsorption.

L'adsorption des molécules neutres de P4VP-alkyle 50% pourrait être dû à la formation de liaisons entre l'orbitale d des atomes de fer, impliquant le déplacement des molécules d'eau à partir de la surface du métal et des paires d'électrons célibataires.

Les espèces chargées positivement peuvent également protéger la surface métallique chargée positivement agissant avec une charge négative intermédiaire, tels que des anions d'acides adsorbés à la surface du métal.

Il a été montré que les propriétés protectrices de ces composés dépendent de leur capacité à réduire le taux de corrosion et ils sont meilleurs à haute densité électronique autour de l'atome d'azote en particulier. La différence d'efficacité inhibitrice dépend principalement de la longueur de la chaîne carbonique qui joint l'hétérocycle dans la structure du polymère. En effet, le nombre de groupes alkyles à une grande influence sur les propriétés inhibitrice et peuvent être associées à la flexibilité de la molécule, par conséquent influencer le processus d'adsorption. Nous pouvons donc pour une longueur plus grande de chaîne alkyle, l'inhibition devient moins efficace.

Le composé poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-alkyl 50% contenant des groupes à fonction électronégatifs et les électrons  $\pi$  conjugués sont généralement des inhibiteurs. Il a été reporté que l'atome d'azote est le centre d'adsorption pour l'interaction avec la surface métallique [1, 9, 10, 22, 23, 65, 72, 73, 75, 76] (schéma IV.3).



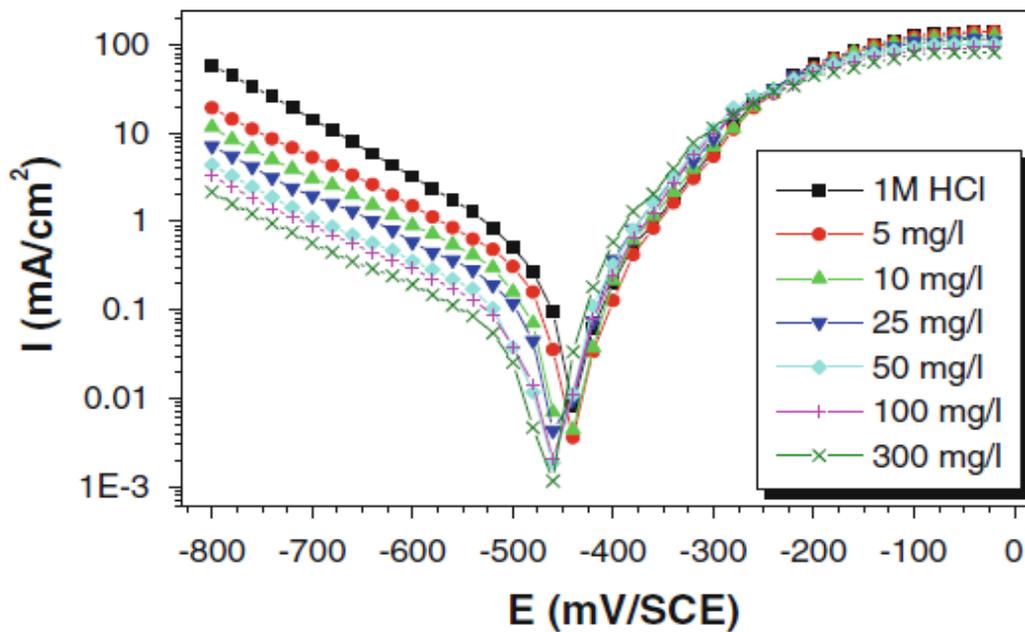
**Schéma IV. 3:** Représentation schématique du mode d'adsorption de P4VP-alkyl 50%

#### IV.4.2. Mesures électrochimiques

Les paramètres électrochimiques courant-potentiel des courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier doux en milieu acide HCl (1M) en présence de poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-Alkyl 50 % à diverses concentrations sont évalués. La courbe cathodique de Tafel en présence de poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-Alkyl 50 % est représenté dans la figure IV.6. Le tableau IV.7 présente les paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition( $E_I$ ) est déterminée par la relation:

$$E_I\% = \left( 1 - \frac{I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \right) \times 100$$

Où  $I_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr}}^0$  sont respectivement les intensités de courant de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur, déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion.



**Figure IV.6:** Courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier dans HCl1M à différentes concentrations du poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)

L'action de l'inhibiteur se traduit par une diminution des densités de courant anodique et cathodique.

Ce résultat montre que l'addition de l'inhibiteur réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions  $H^+$ . Cela peut être expliqué par l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

Les parties cathodiques sous forme de droites de Tafel, indiquent que la réaction de réduction de l'hydrogène est contrôlée par un mécanisme d'activation pure et l'addition de poly (4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-alkyl 50% ne modifie pas le mécanisme de ce processus [10, 12].

Les courbes anodiques en présence de poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-alkyl 50% montre que l'effet de la molécule dépend du potentiel de l'électrode. Il semble que les composés inhibiteurs étudiés n'ont pas d'effet pour une surtension supérieure à  $E_{corr}$ .

A partir des résultats obtenus dans le tableau IV.7, on observe une diminution de la densité de courant de corrosion avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. L'action inhibitrice est meilleure avec la présence de l'inhibiteur et l'efficacité d'inhibition atteint une valeur maximale de 91% à 300 mg/l.

**Tableau IV.7:** paramètres de polarisation et l'efficacité d'inhibition de la corrosion correspondant de l'acier doux HCl 1 M à différentes concentrations de P4VP-Alkyl 50% à 308 K

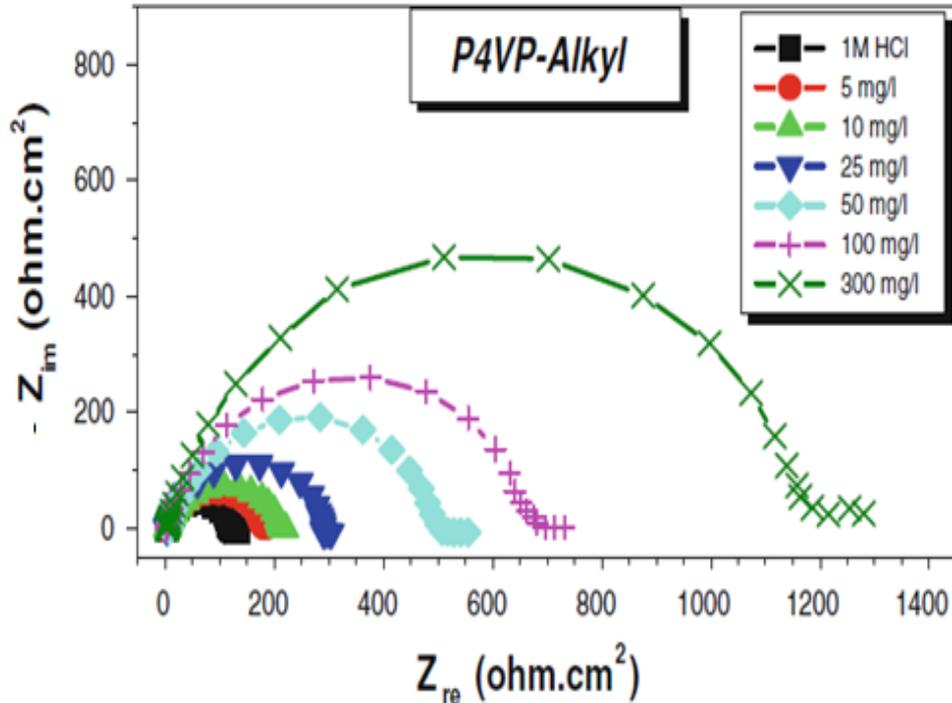
<b>inhibiteur</b>	<b>Concentration (mg/l)</b>	<b>E<sub>corr</sub> (mV/SCE)</b>	<b>β<sub>c</sub> (mV/dec)</b>	<b>I<sub>corr</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>E<sub>i</sub>(%)</b>
<b>Blanc</b>	<b>1M HCl</b>	<b>-445</b>	<b>153</b>	<b>305</b>	<b>-</b>
<b>P4VP-Alkyl 50%</b>	<b>5</b>	<b>- 444</b>	<b>179</b>	<b>197</b>	<b>35</b>
	<b>10</b>	<b>- 448</b>	<b>184</b>	<b>149</b>	<b>51</b>
	<b>25</b>	<b>- 451</b>	<b>188</b>	<b>103</b>	<b>66</b>
	<b>50</b>	<b>- 455</b>	<b>190</b>	<b>63</b>	<b>79</b>
	<b>100</b>	<b>- 456</b>	<b>192</b>	<b>49</b>	<b>84</b>
	<b>200</b>	<b>- 458</b>	<b>188</b>	<b>37</b>	<b>88</b>
	<b>300</b>	<b>- 461</b>	<b>192</b>	<b>28</b>	<b>91</b>

L'addition poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-Alkyl 50% ne change pas la valeur E<sub>corr</sub>. Cela indique que le composé utilisé contrôle essentiellement la réaction cathodique et agit comme inhibiteur cathodique.

Étant faiblement basique, l'inhibiteur, rapidement protoné par les solutions acides, existe sous sa forme cationique. En raison de l'attraction électrostatique, les inhibiteurs sont fortement adsorbés sur les zones riches en électrons bloquant les sites cathodiques. Ceci est en accord avec l'augmentation du potentiel cathodique. En effet, l'hétérocycle contenant de l'azote, dans la structure du polymère et des électrons négatifs π du groupes fonctionnels dans leur structure et les doubles liaisons conjuguées ont été prouvés pour effectuer des inhibiteurs très bon pour la corrosion du fer pur en solution acide [9, 10, 12, 22, 23].

#### **IV.4.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

Pour compléter et comparer les résultats obtenus précédemment, le comportement de la corrosion de l'acier doux, en solution acide chlorhydrique avec et sans inhibiteur, a été étudiée par SIE à 298 K.



**Figure IV. 7:** Diagrammes d'impédance de l'acier dans HCL 1M sans et avec P4VP-Alkyl 50% à différentes concentrations

Les diagrammes de Nyquist obtenues en présence du composé poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-alkyl 50% à  $10^{-3}$  M sont présentés sur la Figure IV.7.

On remarque, pour toutes les concentrations utilisées la présence de demi-cercles. Ce qui indique que le processus de transfert de charge contrôle principalement la corrosion de l'acier doux. A partir de ces diagrammes d'impédance réalisés au potentiel d'abondan, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) est calculée à partir de la différence d'impédance à hautes et basses fréquences. La capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) a été obtenue à la fréquence  $f_m$  à laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale ( $Z_i, \max$ ) par l'Eq. (10):

$$C_{dl} = \frac{1}{2 \pi f_m R_t} \quad (10)$$

L'efficacité d'inhibition obtenue à partir de la résistance de transfert de charge est déterminé par :

$$E_{RT}(\%) = \frac{R'_t - R_t}{R'_t} * 100 \quad (11)$$

Où  $R_t$  et  $R'_t$  sont, respectivement, les valeurs de la résistance de transfert sans et avec l'addition de l'inhibiteur.

Les paramètres déduit de l'impédance comme la résistance de transfert  $R_t$  ( $\Omega \text{ cm}^2$ ), la fréquence  $f_m$  (Hz), capacité de la double couche  $C_{dl}$  ( $\text{F/cm}^2$ ) et l'efficacité d'inhibition ( $E_{RT} \%$ ) correspondante sont présentés dans le Tableau IV.8.

**Tableau IV.8:** Paramètres caractéristiques évaluées à partir des diagrammes EIS avec et sans P4VP-alkyl 50% à différentes concentrations

inhibiteur	C (mg/L)	Rs ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	Rt ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$f_{max}$ (Hz)	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F/cm}^2$ )	$E_{RT}$ (%)
1M HCl	-	2.71	115	15.82	87.51	-
P4VP-Alkyle 50%	5	4.08	174	12.5	73.21	34
	25	3.31	284	9.93	62.57	60
	50	4.17	483	6.33	52.09	76
	100	3.08	652	5	48.85	82
	200	3.04	843	4.46	42.31	86
	300	3.14	1172	4.46	30.44	90

l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la concentration du poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-alkyle 50% augmente et atteint un maximum de 90% à 300mg/l.

On remarque que la résistance de transfert de charge  $R_t$  augmente et que la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) diminue.

Les valeurs de la capacité de la double couche sont également ramenées à la mesure maximale en présence de P4VP-Alkyl 50% et la diminution des valeurs de  $C_{dl}$  suit l'ordre semblable à celui obtenu pour  $I_{corr}$  dans cette étude. La diminution de la  $C_{dl}$  peut être due à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique, ce qui conduit à la formation de film à partir de la solution acide [13, 15, 16].

#### IV.5. CONCLUSION

- Le poly (4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-Alkyl 50% inhibe la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M.
- La perte de poids, EIS, et les courbes de polarisation sont en bon accord.
- L'efficacité d'inhibition du poly (4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-Alkyl 50% diminue légèrement avec la température et l'addition de P4VP-Alkyl 50% conduit à une augmentation de l'activation de l'énergie de la corrosion.
- L'adsorption de P4VP-alkyl 50% sur la surface de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. H. Bhandari, V. Choudhary, S.K. Dhawan, *Synth. Met.* 161, 753 (2011)
2. I. Elouali, B. Hammouti, A. Aouniti, Y. Ramli, M. Azougagh, E.M. Essassi, M. Bouachrine, *J. Mater. Environ. Sci.* 1, 1 (2010)
3. M.B. Nemer, Y.L. Xiong, A.E. Ismail, J.H. Jang, *Chem. Geol.* 280, 26 (2011)
4. J. Soltis, D. Krouse, N. Laycock, *Corros. Sci.* 53, 2152 (2011)
5. M.A. Salam, S.S. Al-Juaid, A.H. Qusti, A.A. Hermas, *Synth. Met.* 161, 153 (2011)
6. L. Speckert, G.T. Burstein, *Corros. Sci.* 53, 534 (2011)
7. T. Stephenson, A. Kubis, M. Derakhshesh, M. Hazelton, C. Holt, P. Eaton, B. Newman, A. Hoff, M. Gray, D. Mitlin, *Energy Fuels* 25, 4540 (2011)
8. S.A. Umoren, Y. Li, F.H. Wang, *Corros. Sci.* 53, 1778 (2011)
9. A. Chetouani, M. Daoudi, B. Hammouti, T. Ben Hadda, M. Benkaddour, *Corros. Sci.* 48, 2987 (2006)
10. A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appl. Surf. Sci.* 249, 375 (2005)
11. A. Chetouani, B. Hammouti, *Bull. Electrochem.* 20, 343 (2004)
12. C. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Sid-Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Mansri, *Corros. Sci.* 46, 2421 (2004)
13. A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, N. Benchat, T. Benhadda, S. Kertit, *Corros. Sci.* 45, 1675(2003)
14. A. Chetouani, B. Hammouti, *Bull. Electrochem.* 19, 23 (2003)
15. A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Benabadji, B. Hammouti, S. Kertit, A. Mansri, *Prog. Org. Coat.* 46,312 (2003)
16. A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.* 45, 373 (2002)
17. O.K. Abiola, M.O. John, P.O. Asekunowo, P.C. Okafor, O.O. James, *Green Chem. Lett. Rev.* 4, 273(2011)
18. D. Bankiewicz, E. Alonso-Herranz, P. Yrjas, T. Lauren, H. Spliethoff, M. Hupa, *Energy Fuels* 25,3476 (2011)
19. M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, M. Salavati-Niasari, *Corros. Sci.* 53, 3380 (2011)
20. K. Laarej, M. Bouachrine, S. Radi, S. Kertit, B. Hammouti, *J. Chem.* 7, 419 (2010)

21. K. Barouni, L. Bazzi, R. Salghi, M. Mihit, B. Hammouti, A. Albourine, S. El Issami, *Mater. Lett.* 62, 3325 (2008)
22. M. Bouklah, A. Attayibat, S. Kertit, A. Ramdani, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.* 242, 399 (2005)
23. A. Ouchrif, M. Zegmout, B. Hammouti, A. Dafali, M. Benkaddour, A. Ramdani, S. Elkadiri, *Prog. Org. Coat.* 53, 292 (2005)
24. M. Zerfaoui, B. Hammouti, H. Oudda, M. Benkaddour, S. Kertit, *Bull. Electrochem.* 20, 433 (2004)
25. M. Zerfaoui, H. Oudda, B. Hammouti, S. Kertit, M. Benkaddour, *Prog. Org. Coat.* 51, 134 (2004)
26. M.A. Amin, K.F. Khaled, Q. Mohsen, H.A. Arida, *Corros. Sci.* 52, 1684 (2010)
27. N. Bertrand, C. Desgranges, D. Poquillon, M.C. Lafont, D. Monceau, *Oxid. Met.* 73, 139 (2010)
28. K. Kamaraj, V. Karpakam, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, *Mater. Chem. Phys.* 122, 123(2010)
29. G. Bereket, E. Hur, *Prog. Org. Coat.* 65, 116 (2009)
30. Z.H. Guo, K. Shin, A.B. Karki, D.P. Young, R.B. Kaner, H.T. Hahn, *J. Nanopart. Res.* 11, 1441(2009)
31. N.A. Negm, M.F. Zaki, *J. Dispers. Sci. Technol.* 30, 649 (2009)
32. R.M. Coleman, J. Fuoss, *Am. Chem. Soc.* 11, 5472 (1955)
33. J. Morcellet, C. Loucheux, *Makromol. Chem.* 176, 315 (1975)
34. S. Pradny, Sevcik. *Makromol. Chem.* 188, 2875 (1987)
35. S. Dragan, I. Petrariu, M. Dima, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 38, 2881 (1981)
36. M. Prady, S. Sevcik, *Makromol. Chem.* 187, 2191 (1986)
37. P. Bommersbach, thèse de doctorat. Lyon, France, 2005
38. H.E. Waldrip, *Corros.* 4, 611-618(1948)
39. E. Hamner Norman, National Association of Corrosion Engineers. 28-41(1973)
40. NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection.* 4, 79-80 (1965)
41. D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1<sup>st</sup> Edition, Alden Press, Oxford. 489 (1993)
42. C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, G. Beranger, G.H. Mazilles, Hermès Science Publications, Paris. 245 (2002).
43. I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill (1981)
44. C.C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston (1973)

45. M. Koudela, J. Sancher, J. Augustinsky, *J. Electrochem. Soc.* 129, 1186 (1982)
46. G.H. Nancollas, *Corros.* 39, 77 (1983)
47. S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo 10179 (2002)
48. J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs (1969)
49. J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* 111, 736 (1965)
50. J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy. 453 (1980)
51. L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London. 147 (1962)
52. T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.* 4, 387 (1964)
53. F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, *Corros. Sci.* 41, 789 (1999)
54. S. El Hajjaji, A. Lgamri, D. Aziane, A. Guenbour, E.M. Essassi, M. Akssira, A. Ben Bachir. *Progress in Organic Coating.* 38, 207 (2000)
55. D. C. Zoher, *Mater. Perform.* 15, 33 (1976)
56. R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 138 (1965)
57. G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion.* 20, 407(1968)
58. F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, *Eletrochimica Metallorm.* 3, 407 (1968)
59. E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J. 279 (1979)
60. G. Trabanelli, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York. 119 (1987)
61. A.N. Frumkin, *Z.Phys. Chem.* 166, 466(1925)
62. F.Z. Bouanis, C. Jama, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 52, 3180 (2010)
63. F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.* 51, 1628 (2009)
64. S. Kertit, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.* 93, 59 (1996)
65. F. Gesmundo, F. Viani, *Mater. Chem. Phys.* 20, 513 (1988)
66. A. Doner, R. Solmaz, M. Ozcan, G. Kardas, *Corros. Sci.* 53, 2902 (2011)
67. A. Doner, G. Kardas, *Corros. Sci.* 53, 4223 (2011)
68. M. Dudukcu, *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion* 62, 264 (2011)
69. B.D. Mert, M.E. Mert, G. Kardas, B. Yazici, *Corros. Sci.* 53, 4265 (2011)

70. M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, B. Mernari, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 50, 473 (2008)
71. K. Tebbji, H. Oudda, B. Hammouti, M. Benkaddour, S.S. Al-Deyab, A. Aouniti, S. Radi, A. Ramdani, *Res. Chem. Intermed.* 37, 985 (2011)
72. D.P. Schweinsberg, V. Ashworth, *Corros. Sci.* 28, 539 (1988)
73. A.B. Tadros, B.A. Abdelnabey, *J. Electroanal. Chem.* 246, 433 (1988)
74. F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, B. Mernari, H. Elattari, *J. Appl. Electrochem.* 29, 1073 (1999)
75. V. Hluchan, B.L. Wheeler, N. Hackerman, *Werkstoffe Und Korrosion-Mater. Corros* 39, 512 (1988)
76. K. Juttner, W.J. Lorenz, *Werkstoffe Und Korrosion-Mater. Corr.* 39, 561 (1988)

# Chapitre v

Immobilisation des copolymères poly(4-vinylpyridine-  
bromure d'hexadécyle) sur la bentonite-Application à la  
rétention du p-nitrophenol

## V.1. INTRODUCTION

Les minéraux argileux tels que la montmorillonite et la smectite sont abondants dans la nature. Les minéraux argileux sont connus pour leurs propriétés gonflantes en raison de leurs tendances à s'hydrater en présence d'eau [1]. Ils sont largement utilisés dans plusieurs domaines de l'industrie comme des nanocomposites, catalyseurs, réactifs pour des réactions photochimiques et adsorbants [2]. Parmi d'autres applications, les argiles sont utilisées comme adsorbants dans les systèmes environnementaux, et le plus souvent l'argile utilisée est la montmorillonite en raison de sa grande capacité d'échange cationique (CEC), ses propriétés de gonflement et sa grande superficie de surface et par conséquent une forte capacité d'adsorption/absorption [3].

La bentonite, qui est une argile constitué principalement de montmorillonite, est caractérisée par une couche octaédrique d'atome d'Aluminium (Al) placé entre deux couches tétraédriques d'atomes de silicium (Si). La substitution isomorphe de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche octaédrique conduit à une charge négative nette sur la surface de la bentonite. Ce déséquilibre de charge est compensée par des cations échangeables ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ , etc) à la surface de la bentonite [4].

En raison de l'hydratation des cations inorganique sur les sites d'échanges, la surface de l'argile est de nature hydrophile, ce qui rend les argiles naturelles inefficaces pour la rétention des composés organiques. Une telle difficulté a été surmontée grâce a l'échange des cations inorganique par des cations organique.

En effet, la modification de la surface des argiles a reçu beaucoup d'attention, car elle permet la création de nouveaux matériaux et de nouvelles applications [5-6].

Les matériaux organo-argileux sont des minéraux argileux, dans lequel les cations échangeables inorganiques ont été remplacés par des cations organiques tels que les cations d'ammonium quaternaire représenté par  $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$  ou  $[(\text{CH}_3)_2\text{NR}_2]^+$  où R est un groupe alkyle.

En introduisant les molécules tensioactive cationique dans l'espace interlamellaire de la bentonite par l'intermédiaire de l'échange d'ions, les propriétés des minéraux argileux sont modifiés à partir d'une montmorillonite à un matériau organo-argileux. Ainsi, la surface de l'argile devient plus hydrophobe en fonction de la quantité de la matière organique [7]. L'intercalation d'agent tensioactif cationique, modifie non seulement les propriétés de surface d'hydrophile en hydrophobe, mais

accroît aussi considérablement l'espace entre les feuillets et de nouveaux sites de sorption sont exposés. Ces propriétés de surface réalisées changent les applications des matériaux organo-argileux [8].

Les changements de propriétés des agents tensioactifs sont importants pour l'application des matériaux organo-argileux, et leur importance dans les matériaux organo-argileux hydrophobe est mise en évidence dans la purification des eaux.

À ce jour, l'application des matériaux organo-argileux pour l'adsorption de divers composés organiques a été rapportée, et par rapport à des argiles non traitées, la capacité d'adsorption pour la rétention des polluants organiques a été améliorée par l'utilisation des matériaux organo-argileux [9-10].

Les tensioactifs cationiques comme le bromure de Hexadécyltriméthylammonium [11] et dodécylpyridinium [12] par exemple, ont été utilisés pour préparer des matériaux organo-argileux mais il n'y a pas de travaux concernant la préparation de matériaux organo-argileux avec un polymère cationique qui est le poly(4-vinylpyridine- bromure d'hexadécyle).

Dans cette étude, nous avons utilisé le poly(4-vinylpyridine- bromure d'hexadécyle) comme polycation à longue chaîne alkyle et à différents pourcentages de quaternisation pour la préparation de nouveaux matériaux organo-argileux à partir de la bentonite (BC) de Maghnia, puisque l'effet de la longueur de la chaîne alkyle avec différentes charges peut accroître l'utilité de l'argile modifiée.

Le présent travail a été entrepris pour étudier les changements de la structure et les propriétés physiques de la modification des argiles.

Le *p*-nitrophenol (*p*-NP) a été choisi comme une molécule modèle dans cette recherche. Les résultats obtenus nous donnent de nouvelles perspectives sur la structure et les propriétés des matériaux organo-argileux, et nous permettent d'améliorer les applications potentielles des matériaux organo-argileux comme matériaux filtre dans la purification des eaux.

## V.2. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

### V.2.1. Matériaux argileux

Le terme « phyllosilicate » rassemble une grande famille de minéraux qui diffèrent par leur structure cristalline et leur morphologie. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés silicates lamellaires [13]. Généralement, les argiles qui appartiennent à la famille des phyllosilicates, peuvent être classées en trois groupes : type 1:1, type 2:1 et type 2:1:1.

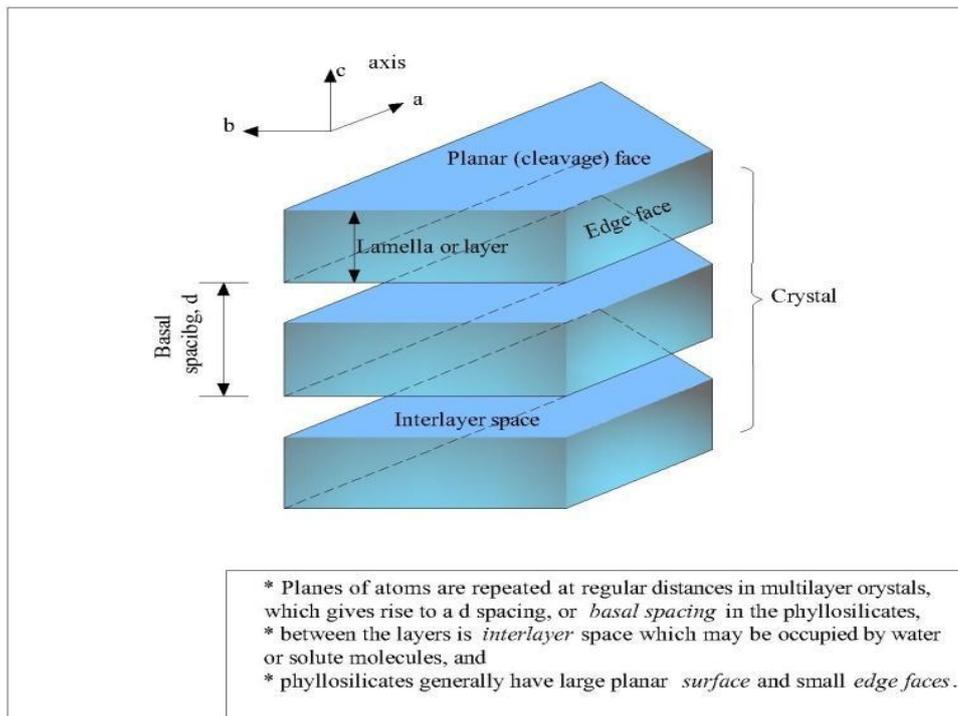
**Type 1:1** : Décrit un empilement où un feuillet tétraédrique est juxtaposé sur un autre feuillet octaédrique par la base.

**Type 2:1** : Décrit un empilement où un feuillet octaédrique (couche d'ions aluminium) est prise en sandwich entre deux feuillets tétraédriques.

**Type 2:1:1** : Ce type d'empilement décrit un cas particulier de la structure 2:1, lorsqu'elle implique une couche additionnelle (soit de bruche soit de gibbiste).

On distingue 4 niveaux d'organisation:

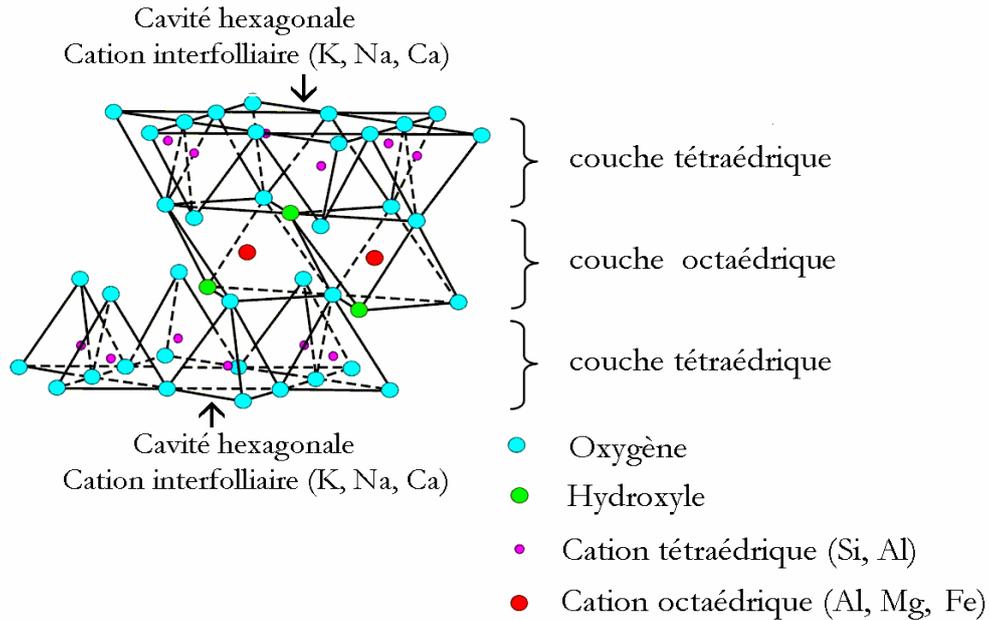
- les plans sont constitués par les atomes;
- les couches tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans;
- les feuillets correspondent à des combinaisons de couches;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (Figure V.1)



**Figure V.1:** Structure générale des phyllosilicates [14]

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  [15]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) et tétraédriques  $O^{2-}$  (figure V.2). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $Al^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ( $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) et /ou octaédrique ( $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , ou  $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$ ). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.



**Figure V.2:** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [16]

### V.2.2. Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro (1994), ont permis d'aboutir à une classification (Tableau 1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes [17]:

- **Minéraux à 7 Å:** Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1; Son épaisseur est d'environ 7Å.
- **Minéraux à 10 Å:** Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1 ; Son épaisseur est d'environ 10Å.
- **Minéraux à 14 Å:** Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

- **Minéraux interstratifiés**: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates. La première classification, établie par le comité international de Classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par Mering et Pedro (1969), prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite. Le Tableau V.1 présente une classification déduite des travaux de Brindley (1966) et Mc Kenzie (1975) qui donne la valeur de la charge permanente du feuillet qui a servi comme critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (famille qui nous intéresse dans la présente étude).

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau V.1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

**(i) Kaolinite** : Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition  $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$  par demi-maille [18]. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [17]. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surfaces amphotères.

**(ii) Smectites** : La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont

occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite).

La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées [19].

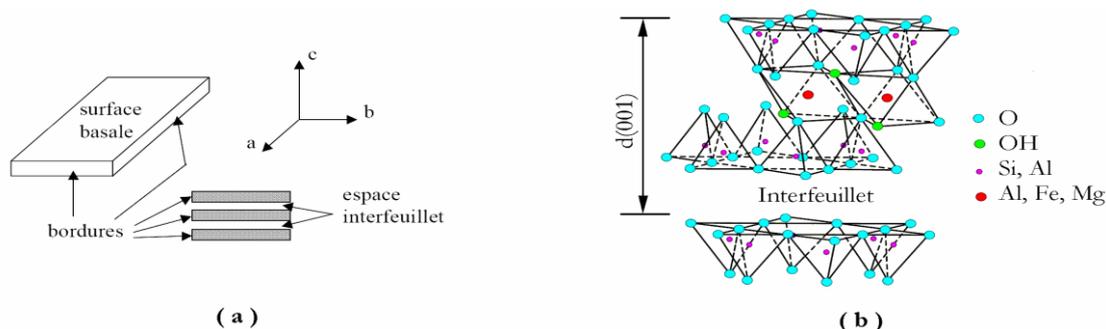
(iii) *Illite* : Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [17, 20].

**Tableau V.1:** Classification des phyllosilicate 2:1[17]

Feuillet	Charge par maille	Diocétaédriques	Triocétaédriques
1: 1	0	Kaolinite (Si <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	Antigorite (Si <sub>4</sub> )(Mg <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
	#0		Berthierines (Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6-2x</sub> M <sub>x</sub> <sup>3+</sup> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
	#0	Pyrophyllite (Si <sub>8</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Talc (Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
2: 1	SMECTITES		
	0.4 à 1.2	Montmorillonite (Si <sub>8</sub> )(Al <sub>4-y</sub> Mg <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>y</sub> <sup>+</sup> Beidellite (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )Al <sub>4</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>x</sub> <sup>+</sup>	Hectorite (Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> Li <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>y</sub> <sup>+</sup> Saponite (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>x</sub> <sup>+</sup>
	1.2 à 1.8	Illites (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Al <sub>4-y</sub> M <sub>y</sub> <sup>2+</sup> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> K <sub>x+y</sub> <sup>+</sup>	Vermiculites (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> M <sub>y</sub> <sup>3+</sup> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> K <sub>x-y</sub> <sup>+</sup>
	MICAS		
	2	Muscovite (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Phlogopite (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	4	Margarite (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Clintonite (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> <sup>2+</sup>

### V.2.3. Les smectites

Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, ce type de phyllosilicates est constitué des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [17] Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns.



**Figure V.3: a)** Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets [19]

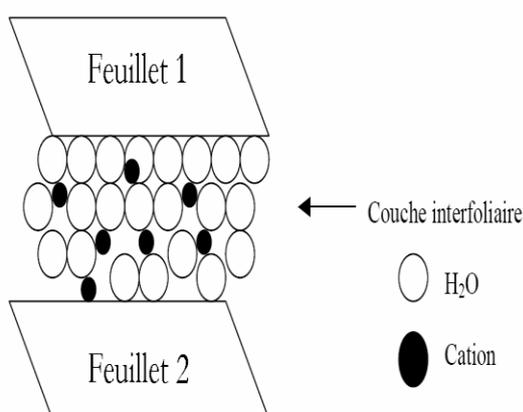
**b)** Représentation schématique [16] de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes" (figure V.3.a). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ  $14\text{\AA}$  [19]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire (figure V.3. b). Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'"argiles gonflantes", comme nous le verrons plus loin.

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de  $7.10^{-3} \text{ e/\AA}^2$ . Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau. D'autres facteurs interviennent également dans la

formation de la charge de surface : certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celle d'hydroxyles structuraux en surface [19].

Pour les phyllosilicates, les espaces qui se trouvent entre les feuillets (figure V.3) peuvent être vides ou remplis. Ils sont vides dans le cas où les feuillets sont neutres et occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique [18].



**Figure V.4:** Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés [17].

Ces cations peuvent être soit *secs* soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>. Dans le cas des smectites où les cations compensateurs sont hydratés avec la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourant à leur écartement, on parle de *minéraux expansibles*. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (Figure V.5). On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa *Capacité d'Echange Cationique (CEC)* définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral calciné. Il y a, dans les

argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [21]:

**i) La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) :** La plus fréquente est la substitution de  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [15], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

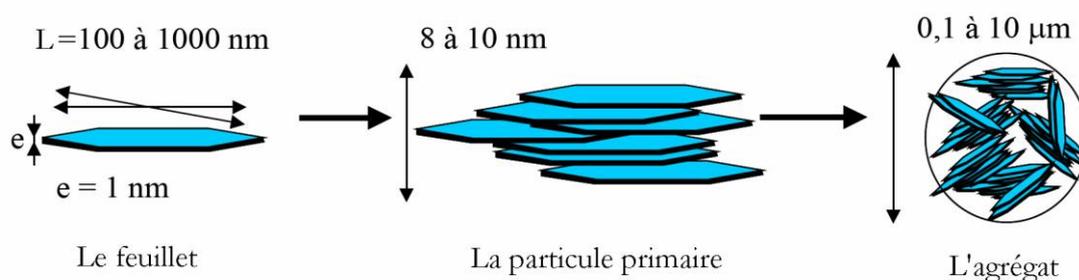
**ii) Les phénomènes de bordure (CEC externe) :** Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [17]. Langmuir (1997) a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectite. En résumé, la charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales. Dans le cas des montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [19].

#### **V.2.4. Microstructure de la bentonite**

Pour comprendre la microstructure de la bentonite, nous présentons dans ce paragraphe une revue bibliographique sur la microstructure de la montmorillonite en prenant en considération les différents types de minerais et d'empilements de particules constituant l'argile en question. Cette démarche est motivée par : (i) la forte

présence de la montmorillonite dans la littérature [22, 16, 23,24], (ii) le fait que les phyllosilicates présentent des similitudes de structure et de propriétés [1] (iii) la bentonite en général, particulièrement celle étudiée ici, est constituée en grande partie par ce type de minéral.

En plus de leur facteur de forme exceptionnel [L/e généralement compris entre 100 et 1000 (figure V.5)], les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques. Ceci est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX) [25], la Microscopie Electronique à transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la figure V.4 la présentation des différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation proposée par Le Pluart *et al.* (2004). Nous présentons donc dans cette partie les trois différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle des montmorillonites.



**Figure V.5:** Structure multi-échelle de la montmorillonite [26]

#### V.2.4.1. Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la

famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille [13]. Comme nous l'avons dit plus haut, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

#### **V.2.4.2. La particule primaire**

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. Si on considère les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilement:

(i) *Empilement ordonné* où les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (plutôt pour les kaolinites ou illites).

(ii) *Empilement semi-ordonné* (ou désordre translationnel). Dans ce cas, les feuillets successifs présentent des translations "semi-définies". Ils sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.

(iii) *Empilement désordonné* (ou désordre turbostratique). Dans ce cas, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule [25, 18]. Il existe un nombre important de termes pour désigner les particules. Le plus petit élément cristallin (le plus petit volume cohérent) produisant des interférences dans un phénomène de diffraction X a été appelé par Mering et Oberlin (1971) "particule primaire". La particule plus grossière, obtenue après une dispersion dans certaines conditions, constituée par l'association de plusieurs particules primaires, a été désignée par les mêmes auteurs par le terme de "particule libre". La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale est particulièrement importante [27-29]. Ces auteurs avaient été amenés à concevoir

une juxtaposition, par les bords, des cristallites présentant une légère désorientation les unes par rapport aux autres. Toujours dans le cas de la montmorillonite, Aylmore et Quirk (1971) avaient introduit la formation, par chevauchement face-face à partir de particules libres ou primaires, d'édifices à extension latérale considérable : les "domaines". Si nous nous limitons à la dimension des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, l'épaisseur de ces particules a été évaluée, par l'analyse classique aux Rayons X des réflexions 001, à une dizaine de feuillets maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur (figure V.5). La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [30, 13, 17].

D'autre part, la montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique [16]. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan latéral mais sont tous perpendiculaires à la direction z [22]. Cela a été bien confirmé dans le cas des montmorillonites calciques fortement hydratées en utilisant l'analyse de la diffusion aux petits angles et la microscopie électronique à transmission [31, 27]. Ces auteurs ont défini la particule comme étant un empilement parallèle quel que soit le degré d'ordre dans la répétition de ces feuillets à l'intérieur de l'empilement. Comme nous le verrons plus loin, ces particules constituent les "parois" du réseau de pores développé au sein de l'échantillon et ont une épaisseur extrêmement variable en fonction de la teneur en eau de l'échantillon.

Dans la littérature, on trouve souvent des travaux sur des bentonites constituées par des minéraux non homogènes dites "interstratifiées" [15, 32]. Ces particules d'argile sont constituées par la superposition de feuillets qui sont :

(i) soit de nature différente (illite-smectite, vermiculite-smectite, etc..),

(ii) soit de même nature mais qui diffèrent par leurs remplissages interfoliaires comme le cas de la montmorillonite hydratée où l'espace interfoliaire peut contenir une, deux, trois ou quatre couches d'eau,

(iii) ou par la nature et le remplissage interfoliaire à la fois, comme le cas de l'illite-smectite avec des feuillets de smectite dans des états d'hydratation variables [28, 17].

Parmi ces minéraux, les interstratifiés illite/smectite sont les plus étudiés. On les trouve dans des bentonites couramment utilisées dans les boues de forage [17, 20, 32].

Dans le cas des minéraux interstratifiés, l'empilement se caractérise essentiellement par le mode de succession des feuillets de nature différente suivant la normale à leur plan. Ainsi si on considère un minéral interstratifié qui contient deux types de feuillets A et B, on peut envisager essentiellement trois types d'interstratifiés:

(i) *ségrégés*: une particule donnée présente des séquences AAABBB (figure V.6.a). Le diagramme de diffraction X est la superposition des diagrammes produits par chacun des constituants,

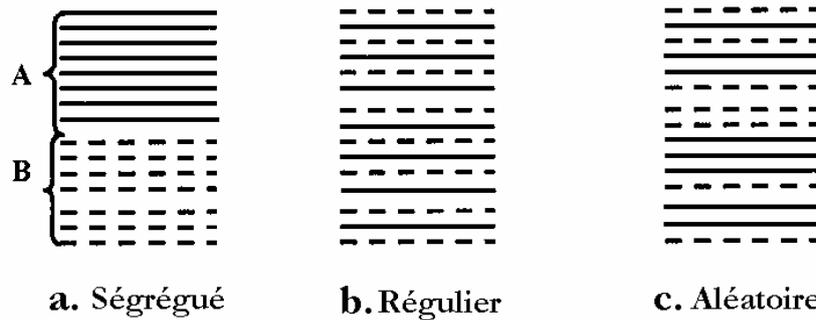
(ii) *Réguliers*: une particule donnée comporte des séquences ABABAB...AB (figure V.6.b). Une période de surstructure perpendiculairement au plan des feuillets égale à la somme des épaisseurs des deux feuillets apparaît ( $d_T = d_A + d_B$ ). Le diagramme de diffraction X comporte alors des réflexions basales de surstructure correspondant à  $d_T$ ,

(iii) *Aléatoires*: tous les cas intermédiaires entre les deux décrits précédemment (figure V.5.c). Dans ce cas, les diagrammes de diffraction X présentent des réflexions (00l) irrationnelles [33, 18] et leur interprétation est très délicate.

#### **V.2.4.3. L'agrégat**

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure V.5 [13].

Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction).



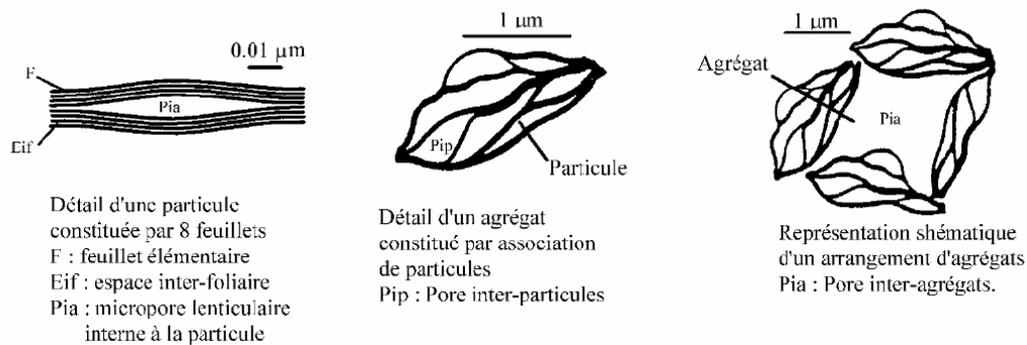
**Figure V.6:** Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée

En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein d'*agrégats*, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. Tessier (1975), en prenant pour référence les données de Mering et Oberlin (1971) et de Van Olphen (1963), portant sur les minéraux expansibles, a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules (détaillés plus loin) : l'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé *unité morphologique* ; le dernier niveau d'organisation est constitué par les *super-agrégats*, où se regroupent les agrégats.

Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature de l'argile considérée, l'organisation sera plus ou moins variée. Il en résulte différents types de structuration comme, par exemple, dans le cas de la montmorillonite, qui possède des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, même si elles sont relativement limitées du fait que les particules possèdent une certaine rigidité [16-17].

On en conclut que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La dimension, la forme et la distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise. Touret *et al.* (1990) ont décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles (figure V.7):

(i) *L'espace interfoliaire* sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.



**Figure V.7:** Les différents types d'espaces poreux [34]

(ii) *L'espace interparticulaire* séparant les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées [35]. Dans ce type d'espace, la double couche, qui sera traitée en détail plus loin, peut se développer. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm.

(iii) *L'espace interagrégat* a une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche (figure V.7).

### V.2.5. Méthodes de modification des phyllosilicates

Il est essentiel qu'il y ait compatibilité entre le polymère et l'argile pour obtenir des matériaux nanocomposites bien dispersés. Cependant, la nature hydrophile de l'argile empêche sa dispersion homogène dans la matrice organique. Deux possibilités sont envisageables pour surmonter ce problème :

- 1) créer des groupes polaires sur les chaînes polymère : par exemple, les groupes polaires oxazoline dans un copolymère styrène – méthyl vinyl oxazoline [36] conduit à une compatibilisation matrice polymère argile.
- 2) rendre organophile la surface de la galerie de l'argile avant son introduction dans une matrice polymère. La modification a lieu essentiellement dans la galerie interfoliaire et dans une moindre mesure sur la surface externe des feuillets [37].

Deux principaux procédés sont retenus pour modifier les silicates lamellaires par cette voie :

- L'échange cationique des ions présents (sodium ou calcium) dans l'espace interfoliaire avec des cations organiques connus, le plus souvent des sels d'ammonium quaternaires ou de phosphore.
  - Le greffage d'organosilanes sur les bords des feuillets (présence de groupes silanol)
- D'autres modifications originales sont possibles comme l'utilisation d'ionomères ou de copolymères à blocs.

#### **V.2.5.1. L'échange cationique**

Les réactions d'échange ionique peuvent être réalisées avec les agents tensio-actifs cationiques comprenant les cations primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires d'alkylammonium ou d'alkylphosphonium. Le rôle du cation organique sur le silicate modifié est double : réduire l'énergie de surface du silicate afin d'améliorer la mouillabilité de la charge par le polymère ou le monomère et augmenter l'espace interfoliaire de la charge [38].

Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée [39] mais ils n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère fondu entre les feuillets [40].

##### **a. Influence de la structure hôte**

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minéral argileux. Ainsi, lors d'un échange cationique, la quantité d'ions adsorbée augmente avec la densité de charges de l'argile. Cependant dans le cas des micas, cette quantité adsorbée reste faible malgré une plus forte densité surfacique de charges. Ceci est dû aux fortes interactions entre feuillets, dues à la localisation des substitutions

isomorphes dans la couche tétraédrique. Ce phénomène empêche l'hydratation des cations, l'ouverture des galeries interfoliaires, et donc l'aptitude à l'échange cationique des micas [41]. Dans le cas des vermiculites, les cations compensateurs peuvent être hydratés, car la densité de charges est moins importante que dans le cas des micas. Cependant la CEC des vermiculites est très élevée (environ 200 meq/100g) et un échange cationique trop important peut également être contraignant pour la réalisation de nanocomposites. En effet, la diffusion de monomères dans les galeries peut être limitée par un encombrement stérique trop important [42].

Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Elle présente le compromis le plus intéressant entre une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement les galeries interfoliaires, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieu aqueux. C'est pour cette raison que la montmorillonite est le phyllosilicate de prédilection pour la réalisation de nanocomposites polymère/argile. L'hectorite possède la même prédisposition que la montmorillonite à l'échange cationique mais son facteur de forme plus faible fait que son utilisation dans les matrices polymères est moins fréquente.

### **b. Influence du cation compensateur**

Le cation compensateur inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a également une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facilité. Ainsi, les cations de type  $K^+$ ,  $NH_4^+$  ou  $Cs^+$  qui sont gros ou peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapsés) alors qu'avec les cations  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12.5, 15 ou 20 Angströms) et même parfois à une dissociation complète des feuillets (absence de réflexion [001] en diffraction des rayons X) ce qui favorise l'échange cationique.

L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par Mc Atee [43]. Il a prouvé que pour un même ion alkylammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80 % avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium. En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique :  $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ .

### **c. Influence du type d'ion alkylammonium**

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange.

L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final, sont liées à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium [44-46]. Ainsi, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée des ions, on augmente la contribution entropique de l'énergie d'adsorption et on développe plus d'interactions de Van der Waals. Cependant, d'après Grim *et al.* [47], Jordan [48] et Cowan *et al.* [49], l'adsorption se poursuit au-delà de la CEC de l'argile par l'intermédiaire d'interactions de Van der Waals entre chaînes carbonées pour des ions possédant plus de 10 atomes de carbone. Cette adsorption excédentaire conduit, d'après les travaux de Patzko et Dekany [50], à la formation de nouvelles couches à la surface des feuillets rendant partiellement son caractère hydrophile à l'argile, ou à l'adsorption de contre ions négatifs et de molécules peu ou pas dissociées. Enfin, l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne la diminution de la concentration micellaire critique pour un même pourcentage molaire initial. Il est alors nécessaire d'augmenter la température pour bien disperser les ions alkylammonium et réussir un échange cationique optimal.

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire, d'après Rowland et Weiss [51]. Les petits cations  $\text{NH}_4^+$  et ceux comportant un ou deux groupements méthyle peuvent se loger dans les cavités hexagonales de l'argile et accroître ainsi la force de leur liaison avec la structure hôte.

De plus, ce renforcement de l'interaction ion/argile diminue la réversibilité de l'échange cationique. Les résultats des travaux de Mc Atee [43] ont montré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbaient pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires. Le cas des amines quaternaires est particulier puisque selon leur conformation, symétrique ou asymétrique, leur comportement se rapproche respectivement de celui des secondaires ou de celui des primaires.

Enfin, les groupements portés par la chaîne carbonée de l'ion jouent également sur la qualité du greffage. En effet, l'échange cationique est favorisé lorsque l'ammonium présente un groupement capable d'interagir avec les oxygène de surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène. L'échange est également facilité si l'ion possède des cycles aromatiques capables d'échanger des électrons  $\pi$  avec la surface. C'est pour cette raison par exemple que le bleu de méthylène s'adsorbe particulièrement facilement sur les feuillets d'argile. On l'utilise, comme nous l'avons déjà vu, pour des mesures de surface spécifique mais également comme agent d'intercalation en vue de l'incorporation dans des nanocomposites (Planomers commercialisés par TNO Materials, Eindhoven, Pays Bas).

Le choix des groupements organiques portés par la chaîne carbonée de l'ion est également crucial en vue de l'incorporation de l'argile organophile dans une matrice polymère. On peut ainsi créer des interphases argile/polymère aux propriétés différentes, selon le choix de ces groupements :

- Dans le cas d'un alkylammonium simple à chaîne carbonée non réactive, l'ion modifiant peut établir une liaison ionique avec le feuillet et interagit avec la matrice par des liaisons de type Van der Waals. On veillera dans le choix de l'ion alkylammonium, à ce que les groupements organiques de la chaîne carbonée favorisent la compatibilité de l'argile avec les monomères que l'on souhaite introduire dans les galeries interfoliaires [38, 52-54].
- Dans le cas d'un ion alkylammonium possédant une fonction réactive, l'ion modifiant peut établir une liaison covalente avec la matrice. On utilise ce procédé pour initier la réaction de polymérisation au sein de l'espace interfoliaire (fonction styrène réactive lors de la polymérisation du polystyrène

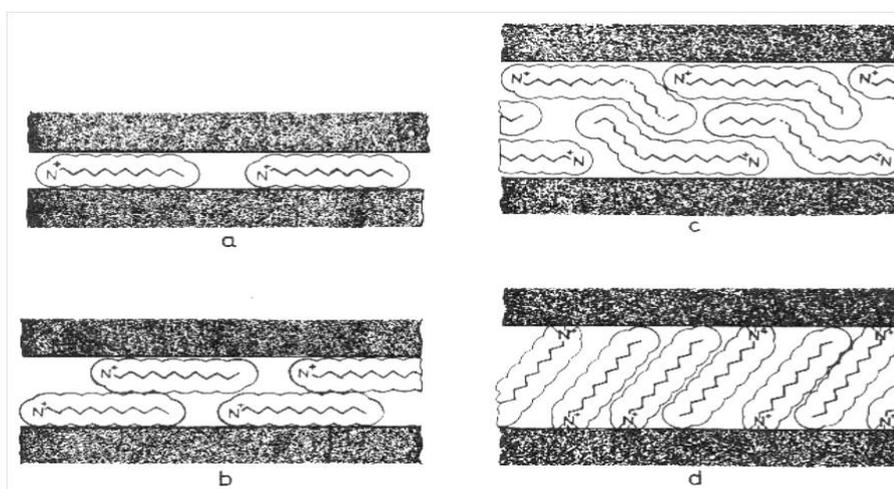
[55-56] ou méthacrylate pour celle du PMMA [57] par exemple). On peut également utiliser ce procédé pour coupler la charge à la matrice lors de la polymérisation au sein des galeries d'un réseau en choisissant pour l'ion modifiant une fonction réactive vis à vis de l'un des monomères du réseau [58-59].

#### **d. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets**

Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile, car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein des galeries [60, 40]. Le type d'arrangement obtenu dans les galeries est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals et suivent des lois d'adsorption classiques. Lagaly [40] décrit les conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouche (FigureV.8a), en bicouche (FigureV.8b), suivant un arrangement pseudotrimoléculaire (FigureV.8c) ou de type paraffinique (FigureV.8d).

On parle de monocouche interdigitée lorsque les ions adsorbés à la surface d'un feuillet couvrent moins de la moitié de la surface de celui-ci. Dans ce cas, les ions substitués de deux feuillets adjacents se situent dans le même plan et se confondent en une monocouche organique. Cette structure est caractérisée par une distance interfoliaire d'environ 14 Angströms et est observée pour des ions modifiants dont la chaîne carbonée possède moins de dix groupements méthylène. Lorsque la surface couverte par les ions est supérieure à la moitié de la surface du feuillet, les ions alkylammonium de deux feuillets en vis à vis s'organisent en bicouche. La distance interfoliaire est alors d'environ 18 Angströms. Cet incrément de 0,4 nm correspond à "l'épaisseur" des groupements méthylène de la chaîne alkyle. Si les ions alkylammonium substitués possèdent de longues chaînes carbonées, pour des raisons d'encombrement stérique, ces chaînes s'organisent dans un arrangement pseudotrimoléculaire. La distance interfoliaire est dans ce cas d'environ 22 Angströms. Enfin, on parle d'arrangement de type paraffinique lorsque la quantité d'ions adsorbés est importante et que l'encombrement stérique (lié à la longueur de la

chaîne et à la présence de groupements ou de molécules interagissant avec la surface du feuillet) entraîne un redressement des chaînes carbonées. La distance entre feuillets varie alors selon la longueur de la chaîne carbonée et l'angle d'inclinaison des chaînes par rapport à la surface du feuillet. Cet arrangement est stabilisé par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals. Concernant les arrangements en mono-, bi- ou tri-couche, les interactions ioniques (entre la tête polaire et la surface du feuillet) et les interactions spécifiques, entre les groupements fonctionnels de la chaîne (groupements polaires, noyaux aromatiques) et la surface du feuillet, sont prépondérantes. Ces différentes conformations dépendent de la structure chimique des ions alkylammonium mais également de leur concentration lors de l'échange cationique par rapport à la CEC de la montmorillonite.



**Figure V.8** : Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudotrimoléculaire et d) arrangement paraffinique, d'après Lagaly

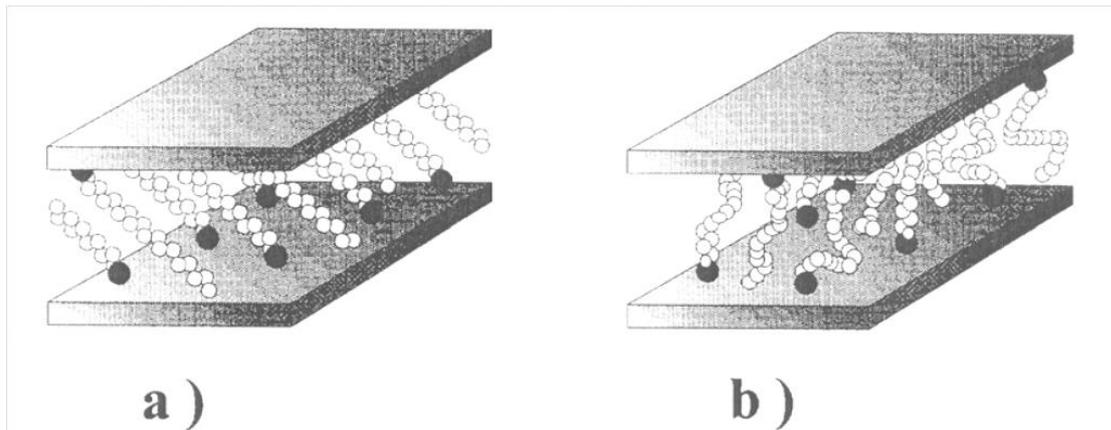
[40]

Ainsi, Gherardi [61] décrit l'organisation d'ions alkylammonium (dont les chaînes carbonées possèdent plus de douze groupements méthylène) dans le cadre d'adsorptions supérieures à la CEC et ses conséquences sur l'organisation multi-échelle des montmorillonites en solution aqueuse. Elle constate que si la concentration initiale en ions est égale à la CEC de la montmorillonite, l'argile est totalement hydrophobe et flocule du fait des interactions entre chaînes carbonées. Les particules

primaires sont alors composées de 7 à 8 feuillets. En revanche, lorsque la concentration est supérieure à la CEC de la montmorillonite (jusqu'à 1,5 fois la CEC), un réarrangement se produit dans les galeries conduisant à une organisation paraffinique qui donne une structure plus aérée. Les distances interfoliaires augmentent jusqu'à 20 Angströms. Les particules primaires sont composées d'un nombre plus réduit de feuillets (4 à 5). De plus, avec un tel excès d'ions, une deuxième couche vient s'adsorber sur les surfaces extérieures des particules par des liaisons de Van der Waals [62-64]. Cette couche d'ions recombinaison à leur contre ion peut rendre un caractère hydrophile ou polaire à la surface des particules de montmorillonite et faciliter leur redispersion dans l'eau.

Enfin, pour des concentrations initiales en ions allant de 1.5 à 2 fois la CEC, la surface externe des agrégats est totalement recouverte par la seconde couche adsorbée et on constate une distribution des distances interfoliaires bimodale, centrée sur deux valeurs : 20 et 35 Angströms. La montmorillonite est alors quasiment délamainée (3 feuillets par particule). Ce résultat indique une réorganisation partielle des ions au sein des galeries entraînant une structure interstratifiée. Cependant, les points de connexion interparticulaires et interagrégats sont persistants, c'est pourquoi les montmorillonites ainsi modifiées ne se dispersent pas dans l'eau [61].

Les interprétations et les propositions de conformations des chaînes faites par Lagaly utilisent uniquement des mesures de diffraction des rayons X et se basent sur l'hypothèse du cas idéal d'un arrangement des carbonés de la chaîne alkyle en conformation trans. Vaia *et al.* [65] ont démontré en mesurant par spectrométrie infra-rouge les variations des longueurs d'ondes associées aux vibrations des groupements méthylène, que cette hypothèse n'était pas vérifiée. Ils relient la quantité de carbonés en conformation gauche à l'état plus ou moins ordonné des chaînes alkyle au sein des galeries. Ainsi, les chaînes alkyles peuvent se trouver dans des états liquide, liquide cristal ou solide en fonction de la densité d'ions modifiants dans les galeries, de leur longueur de chaîne et de la température. Ils précisent que différents états peuvent conduire à des distances interfoliaires identiques, c'est pourquoi selon eux la déduction d'une structure de galeries à partir de la seule mesure de la distance interfoliaire est abusive.



**Figure V.9:** Différentes organisations des chaînes alkyle des ions modifiants au sein des galeries interfoliaires conduisant à la même distance interfoliaire : (a) les carbones sont tous en conformation trans, (b) les carbones présentent de nombreuses conformations gauche. D'après Vaia *et al.* [65]

L'utilisation de la modélisation par dynamique moléculaire permet désormais de confirmer que l'organisation des chaînes dans les galeries est plus complexe que celle décrite par Lagaly dans les années 80. Les travaux de modélisation de Hackett *et al.* [60] ont montré que les chaînes alkylammonium présentaient dans les galeries une forte tendance à se coucher sur la surface des feuillets tant que la densité de matière dans la galerie reste faible. Les chaînes sont alors dans un état de mobilité proche de l'état liquide. L'augmentation de la longueur de chaîne et/ou de la densité de matière dans la galerie augmente le degré d'ordre jusqu'à ce que la distance interfoliaire augmente, afin d'obtenir une structure plus stable énergétiquement.

Le passage d'une monocouche à une bicouche puis à un arrangement pseudotrimoléculaire se fait pas à pas en fonction de la densité de matière dans la galerie. Pospisil *et al.* [66] ont récemment mis en évidence que l'augmentation de la concentration en ions alkylammonium lors de l'échange cationique permettait d'obtenir des distances interfoliaires plus importantes dues à l'obtention de structures paraffiniques dans les galeries. Ils calculent également l'énergie nécessaire à l'exfoliation de la montmorillonite en fonction de la structure de la galerie et concluent que les montmorillonites modifiées en grande quantité par des ions à longue chaîne carbonée peuvent être exfoliées plus facilement.

Même si l'état des chaînes alkyles dans les galeries interfoliaires est toujours sujet à de nombreuses recherches, il est communément admis que l'obtention, après l'échange cationique, d'une montmorillonite possédant une distance interfoliaire et un taux d'ions modifiants élevés va favoriser sa dispersion en milieu organique et sa capacité à être exfoliée par un polymère.

#### **V.2.5.2. Greffage d'organosilanes**

Certains travaux réalisent la modification de silicates lamellaires par des organosilanes [67-72]. Toutefois, ce greffage chimique est très peu répandu pour modifier les argiles smectiques comme la montmorillonite. L'enjeu d'une telle modification est la création de liaisons covalentes entre l'organosilane et la charge. En effet, après hydrolyse, des organosilanes peuvent réagir avec les groupements hydroxyle de l'argile pour former des liaisons siloxane. Les groupements hydroxyle (silanols) les plus accessibles de la montmorillonite se situent sur les bords des feuillettes. Ces groupements résultent de l'hydroxylation de liaisons rompues du cristal de l'aluminosilicate.

Lorsque l'organosilane ne possède qu'une chaîne carbonée sans groupement réactif, des liaisons de type Van der Waals avec la matrice polymère seront créées avec une éventuelle interdiffusion de cette chaîne alkyle de l'organosilane avec les chaînes macromoléculaires de la matrice.

En revanche, lorsque l'organosilane présente un groupement fonctionnel susceptible de réagir avec la matrice (ou avec ses monomères), il peut assurer un couplage covalent entre le silicate et le polymère à l'interface. Le greffage est souvent réalisé sur une argile préalablement modifiée par échange cationique. Dans les procédés de greffage, l'activation de la surface par un traitement acide ou par hydrolyse est une étape nécessaire pour obtenir une densité de greffage élevée [73-74].

La caractérisation de l'efficacité du greffage est généralement effectuée par spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire du silicium ou par mesure de l'énergie de surface. Cependant, ces techniques ne permettent pas de savoir si le greffage s'est produit à l'intérieur ou à l'extérieur des galeries interfoliaires. En effet, l'accessibilité des groupements hydroxyle au sein des galeries et la possibilité de les faire réagir avec des organosilanes n'a pas encore été clairement prouvée [74].

### V.2.5.3. Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères

Le principe de ces deux types de modification est le même. Il consiste à utiliser des interactions attractives entre le phyllosilicate et le polymère sans utiliser d'ions modifiants. Ces méthodes n'ont néanmoins été que peu développées dans la littérature en vue d'une introduction dans un autre polymère.

L'introduction d'un polymère polaire au sein des galeries de montmorillonite pourrait faciliter par la suite l'introduction d'un autre polymère avec lequel il serait miscible. Nous allons prendre l'exemple du Poly(oxyde d'éthylène) (ou PEO) mais d'autres polymères polaires ont été utilisés comme les poly(vinylpyrrolidone) (ou PVP), poly(alcool de vinyle) (ou PVA), polyacrylamide ou polylactide [75]. Le PEO, polymère fortement polaire, et hydrophile, s'adsorbe spontanément à la surface des feuillets en solution [76] comme à l'état fondu [77].

L'adsorption en solution est régie par le gain d'entropie, lié à la désorption des molécules d'eau, et est favorisée par une augmentation de la masse molaire du polymère [78, 41]. Les chaînes polymères se trouvent généralement en conformation complètement étendue dans les galeries (en raison des interactions qu'elles développent avec la surface du feuillet) et non pas sous forme de pelote statistique. Toute adsorption supplémentaire se fait par le biais de liaisons hydrogène entre chaînes polymères [78]. Il est difficile d'en intercaler une grande quantité par cette méthode puisque la présence du polymère dans les galeries entraîne une contraction des doubles couches électriques et la floculation de la montmorillonite. Les chaînes peuvent créer des contacts entre particules primaires entraînant l'agrégation des particules de montmorillonite [75]. Une autre voie est l'introduction du polymère à l'état fondu. Ainsi, Shen *et al.* [79] ont réussi à intercaler du PEO (masse molaire 400000 g.mol<sup>-1</sup>) à l'état fondu et à obtenir les mêmes dimensions de galerie et conformations du polymère que par une intercalation en solution. Ils n'ont cependant pas réussi à insérer plus d'une chaîne de polymère entre les feuillets. Dans aucun de ces travaux, où l'intercalation de polymères polaires a été réalisée avec succès, les composites obtenus n'ont été ensuite dispersés dans une matrice polymère.

Les ionomères ont également été peu utilisés pour compatibiliser la montmorillonite. Néanmoins, on peut citer les travaux de Biasci *et al.* [57] qui ont fait polymériser des monomères méthylméthacrylate avec des sels d'ammonium quaternaires porteurs de fonctions acrylate. Cette réaction permet de synthétiser un poly(méthylméthacrylate) porteur de groupements ammonium et de l'introduire dans

les galeries interfoliaires de la montmorillonite gonflée par un mélange eau/acétonitrile. Elle a conduit à l'obtention de nanocomposites intercalés à partir d'une montmorillonite sodique. Le même principe a été utilisé par Hoffmann et al. [80] qui ont modifié une argile de synthèse par échange cationique avec du polystyrène fonctionnalisé ammonium. Cette charge organophile a ensuite été incorporée dans du polystyrène par intercalation directe de polymère fondu et a permis d'obtenir des nanocomposites exfoliés. Ces méthodes restent cependant marginales, car coûteuses et difficilement reproductibles à grande échelle, pour la compatibilisation des argiles en vue de leur introduction dans des polymères.

#### **V.2.5.4. Utilisation de copolymères à blocs**

Il est possible, afin de compatibiliser la charge et la matrice, d'utiliser des copolymères à blocs comme l'ont fait Fischer et al. [81]. En effet, si ces copolymères possèdent à la fois une extrémité ou partie de chaîne "compatible" avec l'argile (PEO, Poly[acide méthacrylique], ou poly[2-vinylpyridine] par exemple) et un autre compatible avec la matrice, il est possible d'améliorer la dispersion des feuillettes au sein de la matrice. Fischer et al. Procèdent à une pré-intercalation du copolymère à bloc dans la montmorillonite sodique, grâce aux interactions attractives entre le bloc polaire et la montmorillonite. En adaptant le bloc lipophile à la matrice, il est possible d'obtenir des nanocomposites exfoliés lorsque cette charge organophile est dispersée dans le polymère par mélangeage dans l'extrudeuse. L'obtention d'une morphologie exfoliée dépend des masses de chaque bloc. Un bloc polaire court ( $M_w=1000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) combiné à un bloc lipophile plus long ( $M_w = 3000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) permet d'obtenir de bons états de dispersion, sans utiliser d'ions alkylammonium. Cependant cette méthode de compatibilisation de l'argile avec la matrice reste très peu utilisée et relativement onéreuse.

Tous les moyens de compatibilisation présentés dans cette partie permettent une bonne dispersion de la montmorillonite au sein de la matrice. Notons encore que certains auteurs n'utilisent pas d'ions modifiants et se servent du pouvoir gonflant de la montmorillonite sodique dans l'eau pour réaliser de la polymérisation en émulsion. De tels essais ont été menés avec du PMMA [82], du polystyrène [83], de la polyaniline [84] et un réseau époxyde [85], mais ces différents essais n'ont conduit jusqu'à présent qu'à l'obtention de nanocomposites intercalés.

### V.3. PARTIE EXPERIMENTALE

#### V.3.1. Matériaux

L'échantillon de la bentonite (BC) a été fourni par une entreprise locale connue sous le nom de l'ENOF. La bentonite (BC) est obtenue par traitement à l'acide sulfurique de la bentonite de forage qui est obtenu par traitement industrielle au carbonate de sodium de l'argile naturel provenant du gisement de Hammam Boughrara-Maghnia-Algérie. Les différents éléments chimiques de la bentonite ont été transformés en oxydes. La composition chimique par fluorescence de rayons X (laboratoire central de l'ENOF) permet de déterminer les constituants de l'argile en oxyde dont les teneurs sont évalués en pourcentages massiques. Il ressort de l'examen des résultats de la composition chimique de l'argile présente une teneur élevée en  $\text{SiO}_2$  à tendance aluminique. Les résultats sont donnés dans le tableau V.2. Ces résultats confirment que la bentonite utilisée est essentiellement constituée de montmorillonite, puisque le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est égal à 3,77 elle appartient à la famille des Phyllosilicates. Ces résultats sont en accord avec celui des montmorillonites compris entre 2 et 5.5. [17, 86].

Tous les solvants utilisés sont des produits prolabo. Ces produits ont été utilisés sans aucune purification préalable.

**Tableau V.2:** Composition chimique de la bentonite.

%Massique	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	perte au feu
	65.4	14.46	1.19	2.15	2.03	0.08	1.93	0.11	12.1

#### V.3.2. Modes opératoires

##### V.3.2.1. Préparations des matériaux composite organo-argileux

Dans un ballon de 100 ml, muni d'une agitation magnétique et à une température ambiante, introduire sous flux d'azote 2g de bentonite dans 20ml d'éthanol absolu. Une masse de 0,2g de poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) est préalablement dissoute sous flux d'azote dans 3 ml d'éthanol absolu. Laisser sous agitation jusqu'à obtention d'une solution limpide. Ajouter cette solution goutte à goutte à la suspension de bentonite. Barboter pendant 10mn avec de l'azote et laisser agiter pendant 24 heures. Placer la solution dans un godé de centrifugation. Séparer la fraction solide de la solution à (4500 t/min pendant 20min). Par la suite nous avons

procède aux lavages par une solution acide de HCl 10% et une solution basique NaOH (2N) :

*Lavage acide* : Ajouter une solution de HCl 10% au précipité et laisser le mélange sous agitation pendant 24 heures, centrifuger la solution et laver à l'eau.

*Lavage basique* : Ajouter une solution de NaOH (2N) au précipité et laisser le mélange sous agitation pendant 24 heures. Centrifuger la solution et laver à l'eau. Laisser sécher à l'étuve à 75°C pendant 24 heures.

Le même mode opératoire est utilisé pour les trois copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) à différents pourcentages de quaternisation [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] ou X= 22%, 50% et 78%.

Les bentonites modifiées sont appelées [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-X] et sont caractérisés par analyse thermogravimétrique.

### **V.3.2.2. Adsorption du *p*-NP par les matériaux composites [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-X]**

#### **a. Choix de la molécule organique étudiée**

Nous avons examinés l'adsorption sur les trois supports préparés d'un micropolluant organique susceptible de polluer les eaux. L'adsorbat utilisé est un polluant défini comme prioritaire. Le choix de cette molécule a été motivé, d'une part, par son caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par la facilité de son dosage dans l'eau et par sa grande solubilité dans l'eau.

Dans un premier temps, l'adsorption du composé organique de la famille des micropolluants va être examinée (*p*-nitrophénol). Les cinétiques d'adsorption sont réalisées afin de déterminer le meilleur temps de contact entre le support et la solution de polluant, nous avons ensuite tracé les isothermes d'adsorption dans le but d'évaluer la capacité d'adsorption à saturation de nos systèmes.

Dans cette étude, la concentration initiale C<sub>0</sub> et la longueur d'onde de dosage en UV-visible sont respectivement de 15ppm et de 317 nm. La formule chimique et les propriétés du *p*-nitrophénol sont représentées dans le tableau V.3:

**Tableau V.3:** Les principales caractéristiques du *p*-nitrophénol.

Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	139
Aspect physique	Poudre cristalline brune
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,27
Température de fusion (C°)	113-114
PKa	6,9
Solvants	Eau, éther, alcools, chloroforme.

Les nitrophénols en général, le *p*-NP en particulier, sont utilisés comme produits intermédiaires dans la production de colorants, de pigments, de pesticides, notamment l'insecticide parathion [87]. Le *p*-NP sert d'indicateur coloré lorsqu'il est dilué à 0,1% dans une solution d'alcool. A pH 5,6 il est incolore (forme phénol) tandis qu'à pH 7,6 ; il devient jaune (forme phénolate) [88].

### **b. Etalonnage des solutions**

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-visible. Nous établissons ainsi la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C. Le tracé est linéaire et obéit à la relation de Beer Lambert.

### **c. Cinétiques d'adsorption**

10ml de solution du polluant *p*-nitrophenol (*p*-NP) sont initialement préparés. La concentration du *p*-nitrophenol est fixé à une concentration initiale de  $1,07 \cdot 10^{-4}$  mol/l soit 15ppm. Le pH de ces solutions a été soigneusement fixé à une valeur égale à 5 par ajout de quantités d'acides chlorhydrique 0.1M ou d'hydroxyde de sodium 0.1M. La mesure du pH a été réalisé sur un pH mètre. Tous les essais sont faits à température ambiante.

20mg du matériau composite bentonite/poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) sont pesés directement dans un pilulier et 10ml d'une solution aqueuse de polluant de concentration définie sont ajoutés. Les piluliers sont placés sur un banc vibrant pour mettre le support en suspension dans la solution. Le temps de contact varie de 05 minutes à 6 heures. La suspension est centrifugée 15 minutes à 4500t/min, puis le surnageant est immédiatement dosé par la spectroscopie UV-visible.

#### **d. Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont réalisées suivant le même mode opératoire que les cinétiques d'adsorption en faisant juste varier la concentration du polluant entre 15 et 600ppm et le temps de contact est de 90 minutes.

Les résultats obtenus sont représentés sous forme de courbes donnant la quantité de polluant adsorbé par gramme de support en fonction de la concentration résiduelle du surnageant à l'équilibre.

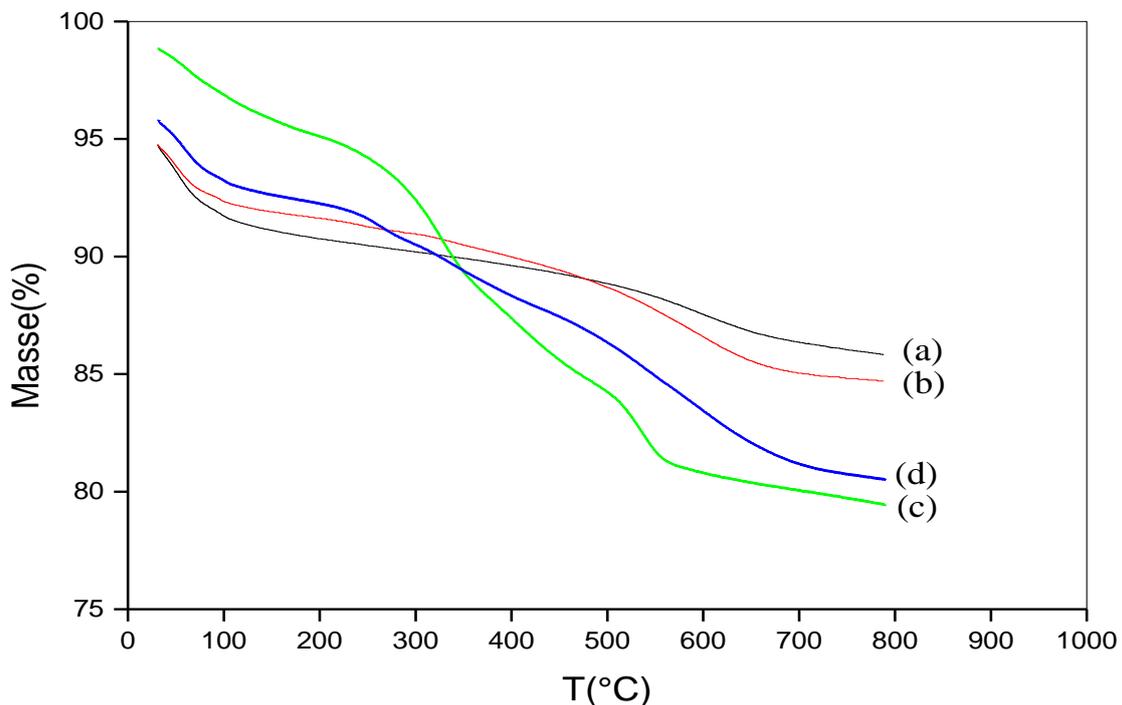
### **V.4. RESULTATS ET DISCUSSIONS**

#### **V.4.1. Adsorption des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) sur la bentonite**

L'analyse thermogravimétrique nous renseigne sur la quantité du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] adsorbée par la bentonite. La stabilité thermique des argiles et la disposition des polycations organique dans les argiles à des températures élevées est déterminée par ATG [89-91].

Les courbes thermogravimétrique obtenues pour la bentonite seul et les supports [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-X] ou X= 22%, 50% et 78% sont représentées sur la figure V.9.

Pour la bentonite seule une perte de masse est observée dans l'intervalle de température entre 30 et 200°C. Cette perte est due essentiellement à la rupture des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau contenue dans l'argile, que l'on qualifie d'hydratation. Il s'agit d'une eau physiquement adsorbée sur les surfaces externes des feuillets et dans les espaces interlamellaires. Une autres décomposition est aussi observée entre 380°C et 650°C et correspond à la libération d'eau aussi formée par la condensation des groupements silanol. Il s'agit de l'eau issue de la déshydroxylation des feuillets [92].



**Figure V.9:** thermogrammes de (a) BC, (b) [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-22%], (c) [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%], (d) [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-78%]

Pour les trois supports [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-X], la première perte de masse correspond en général, au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface de la bentonite. A 300°C on assiste à l'oxydation et la décomposition du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] et à 250°C pour les deux autres copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%], le décalage de la température de décomposition des polycations vers des températures plus basse est la preuve de l'existence de deux types d'interaction pour les polycations. Ilya ceux qui sont lié par des forces électrostatiques par la bentonite chargé négativement et d'autres interactions par l'intermédiaire des forces de Van Der Waals [93].

On en déduit que la stabilité thermique dépend du taux de charge de chaque polycation. Par ailleurs, il a été montré que cette perte brutale de masse est causée par le phénomène de déquaternisation rapide due à la nature de la liaison C-N<sup>+</sup> [94-95]. La dégradation du squelette principale P4VP commence à partir de 350-400°C jusqu'à 600-800°C. La décomposition de la bentonite modifié apparait vers 650°C, elle est

attribué à la déshydroxylation de la bentonite, est la preuve du détachement de la structure de la bentonite lorsque les polycations sont dans l'espace interlamellaire. Les changements dans la structure de l'argile au cours de processus de modification sont cependant pas assez fort pour endommager les liaisons Si-O ou Al-O [93].

Le pourcentage (g/g) du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] adsorbé peut être estimé par la différence de perte de masse entre la bentonite seule et le support copolymère/bentonite modifié dans un domaine de température compris entre 250 et 800°C.

La comparaison des thermogrammes faites entre les matériaux composites [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-20%], [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] montre que le matériau composite [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-20%] contient la plus faible quantité de [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] 11.5% en poids, 15,67% et 13.6 % en poids correspondent à la quantité du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] contenu respectivement dans les matériaux composites [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-78%].

L'observation de ces résultats montre que le pourcentage de quaternisation des copolymères influe sur le taux d'adsorption de ces derniers adsorbés sur la bentonite.

Il apparaît que la préparation des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) avec un pourcentage de quaternisation élevé donne une phase organique importante fixée sur la bentonite. La réaction du P4VP avec le 1-bromohexadécane crée une charge positive sur l'azote du polymère, ce qui induit une augmentation des dimensions moyennes des chaînes des polymères, Ceci est dû aux répulsions électrostatiques internes. L'intercalation des polycations entre les feuillets de l'argile, modifie les propriétés de la surface de la bentonite et devient hydrophobe. Les polycations intercalés entre les feuillets de l'argile peuvent aussi s'adsorber en dehors des feuillets de la bentonite.

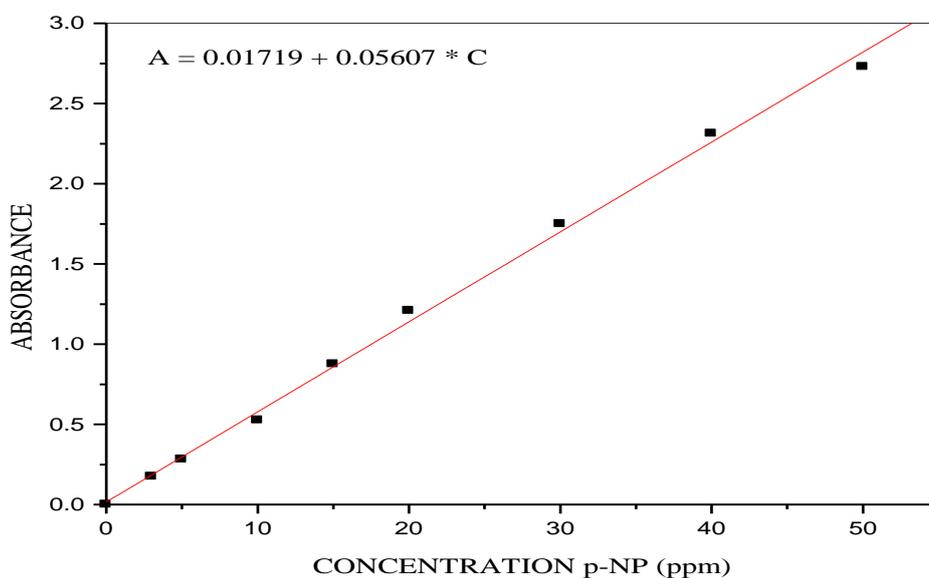
Le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] faiblement chargé est adsorbé directement dans l'espace interlamellaire de la bentonite, tandis que les copolymères cationiques [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] sont retenus dans l'espace interlamellaire et à la surface de la bentonite ce qui conduit à une quantité adsorbée plus importante, mais on observe que la quantité du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] adsorbée est moindre par rapport au polycation [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] ceci est probablement dû à la gêne stérique. Le taux des alkyles élevé gêne probablement la diffusion du copolymère entre les feuillets de la bentonite. Les chaînes de [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] qui ne sont pas

fortement retenues sur les sites minéraux sont facilement déplaçables par l'éthanol (solvant).

#### V.4.2. Rétention du *p*-NP par les matériaux composites [bentonite/copolymère]

##### V.4.2.1. courbe d'étalonnage

Les dosages ont été effectués avec un spectrophotomètre UV-visible. La courbe d'étalonnage du *p*-NP a été réalisée en suivant l'évolution des intensités des bandes caractéristiques du produit en fonction des concentrations des solutions étalons, ce qui nous permet de déterminer la concentration résiduelle du polluant dans le surnageant lors des tests.



**Figure V.10:** courbe d'étalonnage du *p*-nitrophénol à pH=5

En général, la quantité de *p*-NP retenu par l'adsorbant à différent temps d'équilibre est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C_e$ . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre  $q_e$  est donnée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

Où les paramètres suivants représentent:

$q_e$  : Quantité de polluant par unité de masse de support ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C_0$  : Concentration initiale ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_e$ : Concentrations résiduelles à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

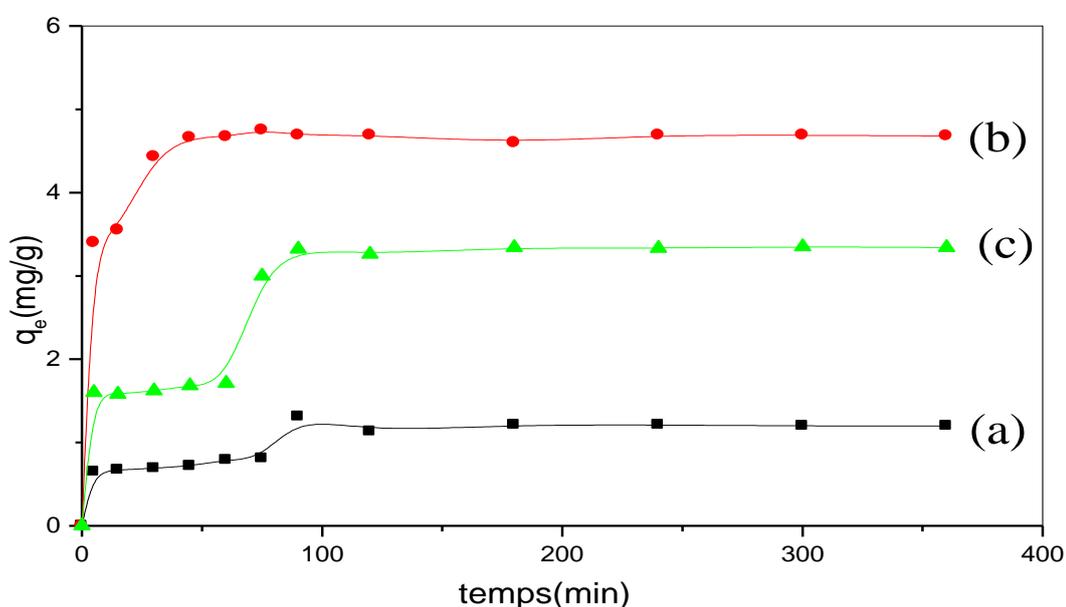
$V$  : Volume de l'adsorbant (L)

$m$  : Masse de l'adsorbant (g)

#### V.4.2.2. cinétiques d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant 6h pour trouvé le temps de contact optimal. Les cinétiques d'adsorption du *p*-nitrophenol sont effectués à  $\text{pH}=5$  et à  $25^\circ\text{C}$ .

Les différents résultats obtenus tracés sous forme  $q_e=f(t)$  (figure V.11) montrent que l'équilibre est atteint au bout de 90 minutes pour les deux matériaux [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] et [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] et 45 minutes pour le matériau composite [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] de contact. Au delà de ces temps d'équilibre on n'observe pas de changement significatif de la concentration jusqu'à 6heures pour les matériaux.



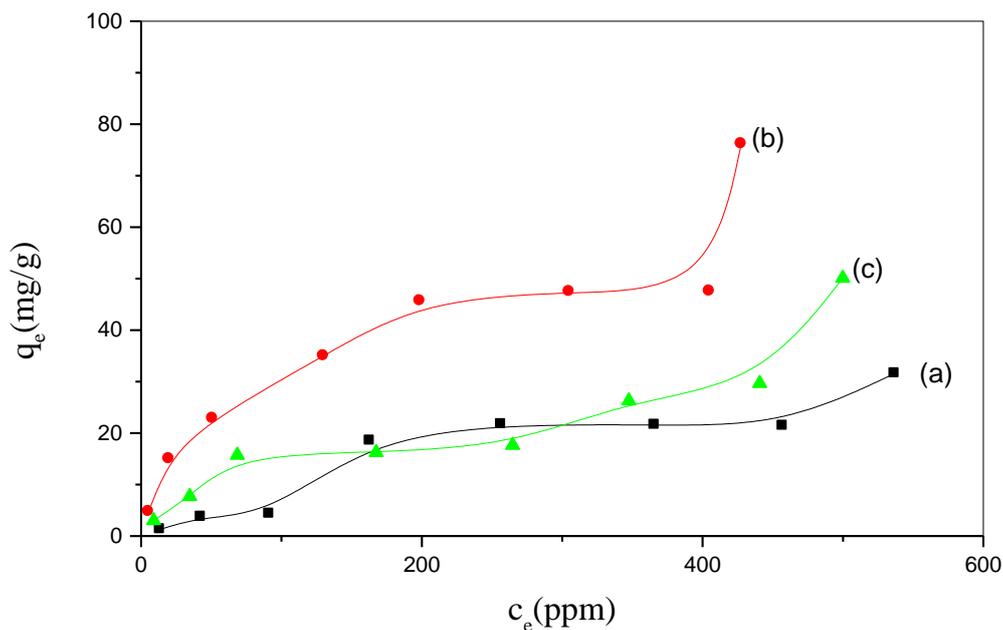
**Figure V.11:** Cinétiques d'adsorption du *p*-NP sur des matériaux composites (a)[BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-22%], [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%], [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] en solution à  $\text{pH}=5$ , ( $V_{\text{solution}}$ ,  $m_{\text{adsorbant}}$ )(10ml, 20mg), concentration initiale du *p*-NP 15ppm,  $T=25^\circ\text{C}$

La première partie de la courbe représente le temps de mouillage de la bentonite. Ce phénomène s'observe pour les trois matériaux composites. Le retard de rétention du *p*-NP par les matériaux est dû à l'hydrophobie accrue causée par les alkyles. La deuxième partie est rapide, elle est caractérisée par une fixation rapide de *p*-nitrophénol à la surface ou la couche intermédiaire du matériau composite avec des quantités d'adsorption de 1.31mg/g pour [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-22%], de 4.69mg/g pour [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et de 3.32mg/g pour le support [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-78%]. La variation de la concentration du *p*-nitrophenol indique la diffusion de la solution dans les galeries interfoliaires dans les matériaux composites. A la troisième et dernière partie l'adsorption devient plus lente à cause des forces répulsives. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes.

La quantité et le taux de quaternisation des copolymères cationique [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] sont des facteurs très importants pour déterminer la quantité adsorbée du *p*-nitrophenol sur les matériaux composites.

#### **V.4.2.3. Isothermes d'adsorption**

Les concentrations du polluant le *p*-nitrophenol et les matériaux composites bentonite-copolymères sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration du *p*-NP sur l'adsorption des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en *p*-NP, elles sont comprises entre 15 et 600ppm (figure V.12).



**Figure V.12:** Isothermes d'adsorption du *p*-NP sur les matériaux composites (a) [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-22%], (b)[BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et (c) [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] en solution à pH=5, (V Solution, m Adsorbant) (10ml, 20mg), concentration initiale du *p*-NP 15- 600 ppm à 25°C.

L'adsorption du *p*-nitrophenol augmente avec la concentration. A faible concentration en *p*-nitrophenol les sites d'adsorption disponibles sont facilement occupés par la molécule de *p*-NP. Ce qui implique une très grande efficacité de rétention.

Quand la concentration initiale en *p*-NP augmente, les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de la rétention jusqu'à atteindre un quasi palier ce qui indique la formation d'une monocouche pour le matériau composite [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-22%]. Cette isotherme d'adsorption est classée de type I [96] par contre les deux autres matériaux composites [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] sont classés de type II. L'adsorption du *p*-nitrophenol augmente avec la concentration jusqu'à atteindre un quasi palier ce qui indique la formation d'une monocouche puis une augmentation brusque de la rétention du *p*-NP apparaît preuve de l'apparition d'une deuxième couche cela signifie que les matériaux composites ont une faible affinité pour le *p*-NP

à une faible concentration et l'adsorption devient plus facile quand la concentration du *p*-NP augmente dans la phase liquide. On a observé le même comportement dans le cas du *p*-NP adsorbé sur une bentonite dioctahédrale modifiée par un polycation [97]. L'observation de ces résultats laisse supposer que les polycations sont adsorbées dans l'espace interlamellaire de la bentonite, par conséquent les propriétés de surface de l'argile change et devient hydrophobe. Ces polycations s'adsorbent non seulement entre les feuillets de l'argile mais aussi sur la surface de la bentonite.

Toutefois, cette interprétation est basée sur les résultats concernant les argiles modifiés avec des tensioactifs cationiques qui n'ont qu'un seul site positif chargé par molécule et il a été montré à partir d'une étude de BET, qu'il existe deux groupes de matériaux organo-argileux.

Les matériaux composites préparés à partir de tensioactif à faible charge (entre 0,25 et 0,5 CEC) l'adsorption se fait préférentiellement dans l'espace entre les couches d'argile et par conséquent l'adsorption du *p*-nitrophenol se fait dans l'espace interfollier de l'argile [98].

Cependant, les matériaux composites préparés à partir des tensioactifs ou les charges sont supérieures à 1,0 CEC, les molécules tensioactives sont intercalées dans l'espace interlamellaire de l'argile ainsi que dans les pores inter-particules, les molécules de *p*-nitrophenol sont retenues non seulement à l'intérieur de l'espace interfollier de l'argile, mais également par les pores dilatés [99].

En effet, dans notre cas on observe le même comportement. Le matériau composite [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] retient une quantité importante de *p*-NP par rapport au matériau composite [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] mais la quantité de *p*-NP retenue avec le matériau [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] reste plus importante par rapport au matériau [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] ceci est probablement dû à l'augmentation de la gêne stérique qui gêne la diffusion des molécules de *p*-NP dans les galeries interfoliaires.

Le taux de charges du polymère quaternisé modifie l'état électrostatique de l'espace interlamellaire, lieu de la rétention du *p*-NP. L'écrantage des charges de la bentonite par le polymère amphiphile [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] rend l'espace interfoliaire moins polaire et donc difficile à la pénétration des molécules de *p*-nitrophenol. Si le pourcentage du *p*-NP retenue augmente avec le taux de charges, celui-ci sera alors plus faible quand le taux d'agent quaternisant augmente.

La rétention du *p*-NP est gérée par l'équilibre de la balance entre le taux de charges dans l'espace interfoliaire et le taux de quaternisant immobilisé sur la bentonite.

L'efficacité de l'adsorption du *p*-nitrophenol sur les matériaux organo-argileux est basé sur la distribution et la disposition des polycations organiques.

Le résultat devient intéressant dans le cas du matériau composite préparé à base du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] ou la diffusion de la *p*-NP de la phase aqueuse dans le volume interlamellaire de la bentonite atteint ses valeurs maximales.

#### V.4.3. Modélisation suivant les modèles de Langmuir et Freundlich

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide  $q_e$  et la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ), il s'agit de la relation non cinétique  $q_e = f(C_e)$ ; que l'on nome isotherme. Deux d'entre eux sont les plus classiques : le modèle de Langmuir et le modèle Freundlich.

D'autres peuvent être intéressants dans la mesure où les paramètres extraits de leurs équations ont soit une signification physique, soit apportent des informations supplémentaires sur la nature des mécanismes de sorption mis en jeu.

##### *a. Modèle de Langmuir*

Le modèle de Langmuir (Langmuir 1916) rend compte de l'équilibre thermodynamique entre la quantité adsorbée et les concentrations libres du couple adsorbât/adsorbant. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- l'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant,
- les sites d'adsorption sont homogènes avec une énergie d'adsorption constante quelle que soit la quantité adsorbée,
- les molécules adsorbées ne présentent pas d'interactions entre elles.

L'équation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Avec

$C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre en solution (mg/l)

$q_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre dans le solide (mg/g)

$q_m$  : la capacité maximale d'adsorption (mg/g)

$b$  : constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépend de la température et des conditions expérimentales (l/mg).

Cette équation peut être linéarisé sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

Si l'équation de Langmuir est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées

$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ , ce qui nous permettra d'accéder aux constantes  $q_m$  et  $b$ .

### ***b. Modèle de Freundlich***

L'équation empirique de Freundlich (Freundlich 1926) traduit une variation des énergies d'adsorption avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich s'écrit :

$$q_e = K C_e^{1/n}$$

Avec :

$q_e$  : quantité de l'adsorbant adsorbé par l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : concentration de l'adsorbant dans la solution à l'équilibre (mg/l).

$K$  : constante de Freundlich.

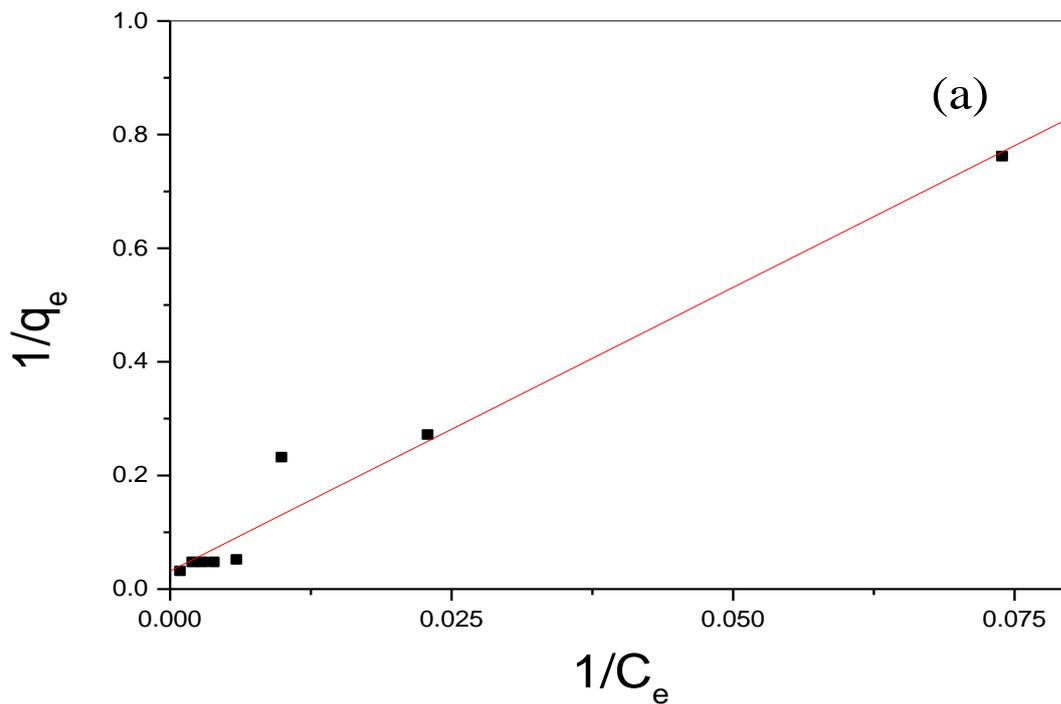
$n$  : constante indiquant le nombre de couche.

Cette équation peut être linéarisé de la façon suivante:

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Si cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption nous devons obtenir une droite dans le système de coordonnées  $\ln(q_e) = f(\ln C_e)$ , la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement  $n$  et  $K$ .

Pour évaluer les résultats de l'adsorption de l'isothermes d'adsorption du matériau composite [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] on a appliqué dessus le modèle de Langmuir, ce choix est justifier par le faite qu'on a obtenu une isotherme d'adsorption de type I. Les isothermes d'adsorption des matériaux composites [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] sont de type II et leurs modélisation se fait selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont données respectivement sur les figures V.13 et V.14.

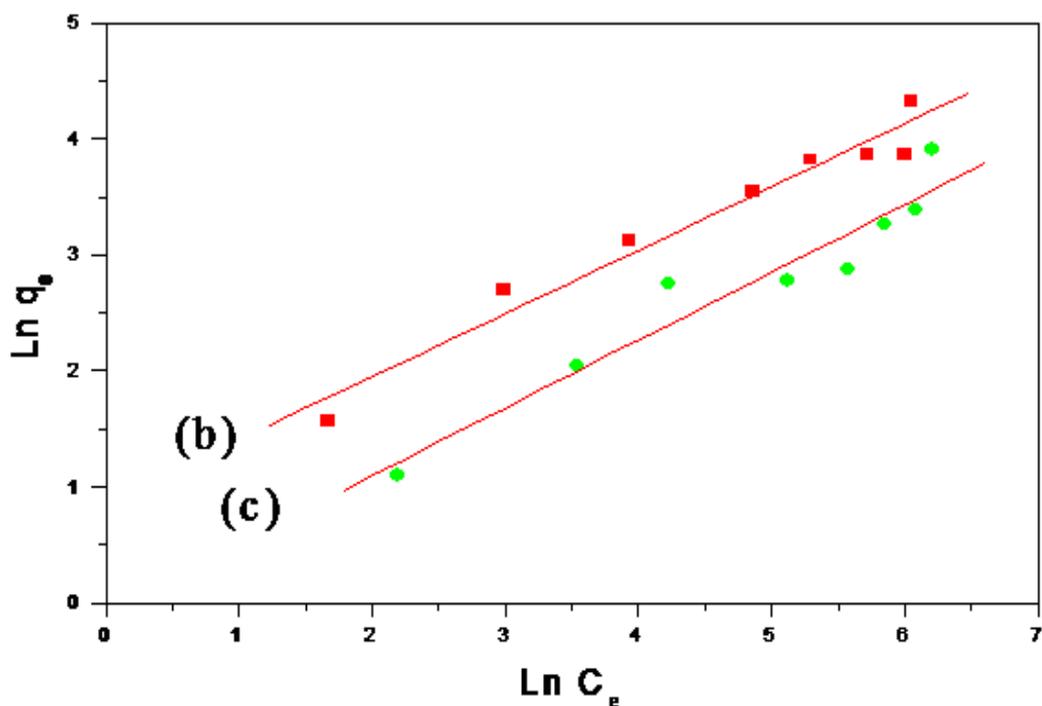


**Figure V.13:** modélisation des isothermes d'adsorption du p-NP sur le support (a) [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] en solution à pH=5, (V solution, m adsorbant) (10ml, 20mg) selon le modèle de Langmuir

Les valeurs des paramètres de Langmuir sont données sur le tableau V.4.

**Tableau V.4:** Coefficients de Langmuir pour l'adsorption du p-NP sur le support [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] en solution à pH=5, (V solution, m adsorbant) (10ml, 20mg

Support	[BC-4VP-C <sub>16</sub> Br-22%]		
Coefficients de Langmuir	$q_e(\text{mg/g})$	$b(\text{l/mg})$	$R^2$
	32.25	$3,1 \cdot 10^{-3}$	0.98



**Figure V.14:** modélisation des isothermes d'adsorption du p-NP sur les supports (b) [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%], (c) [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] en solution à pH=5, (V solution, m adsorbant) (10ml, 20mg) selon le model de Freundlich.

Les valeurs des paramètres de Freundlich sont données sur le tableau V.5.

**Tableau V.5:** Coefficients de Freundlich pour l'adsorption du *p*-NP sur les supports [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br 78%] en solution à pH=5, (V solution, m adsorbant) (10ml, 20mg)

<b>Supports</b>	<b>[BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]</b>			<b>[BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-78%]</b>		
<b>Coefficients de Freundlich</b>	<b>n</b>	<b>K</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>n</b>	<b>K</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	<b>2</b>	<b>2.36</b>	<b>0.98</b>	<b>2</b>	<b>0.5</b>	<b>0.97</b>

Les graphes représentant Ln q<sub>e</sub> en fonction de Ln C<sub>e</sub> montrent que nos résultats expérimentaux obtenus sont bien décrit par le modèle de Freundlich parce que le coefficient de corrélation est supérieur à 0.96 [87]. En utilisant l'isotherme de Freundlich, on a pu accéder au calcul de la pente n qui est de l'ordre de 2 pour les matériaux composites [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] respectivement.

## V.5. CONCLUSION

La préparation des nouveaux matériaux composite organophile bentonite/poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) a été parfaitement réalisé. Les résultats des caractérisations thermiques par ATG révèlent une bonne stabilité des matériaux à haute température. La quantité du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) dépend du taux de quaternisation de ce dernier. Les supports organo-argileux sont utilisés pour la rétention du *p*-nitrophénol (*p*-NP) à partir des solutions aqueuses. L'isotherme d'adsorption du matériau composite [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br -22%] est de type I et les isothermes d'adsorption des matériaux composites [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br -50%] et [BC-4VP-C<sub>16</sub>Br -78%] sont de type II.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J.A. Smith, P.R. Jaffe, C.T. Chiou, *Environ. Sci. Technol.* 24, 1167 (1990)
2. L.B. Paiva, A.R. Morales, F.R. Valenzuela Dçaz, *Appl. Clay Sci.* 42, 8 (2008)
3. Y. Xi, R.L. Frost, H. He, T. Kloprogge, T. Bostrom, *Langmuir.* 21, 8675 (2005)
4. Y. Xi, R.L. Frost, H. He, *J. Col. Inter. Sci.* 305, 150 (2007)
5. M. Bacquet, B. Martel, M. Morcellet, K.I. Benabadji, K. Medjahed, A. Mansri, A.H. Meniai, M. Bencheikh Lehocine, *Mater. Lett.* 58, 455 (2004)
6. A. Mansri, K.I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, Desali. 245, 95 (2009)
7. L. Groisman, C. Rav-Acha, Z. Gerstl, U. Mingelgrin, *Appl. Clay. Sci.* 24,159 (2004)
8. R. Liu, R. L. Frost, W. N. Martens, Y. Yuana, *J. Col. Inter. Sci.* 327, 287 (2008)
9. M. Cruz-Guzman, R. Celis, M.C. Hermosin, W.C. Koskinen, J. Cornejo, *J. Agric. Food Chem.* 53, 7502 (2005)
10. G. Yuan, *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 39 (2005) 2661.
11. M. Borisover, N. Bukhanovsky, I. Lapidés, S. Yariv, *Appl. Sur. Sci.* 256, 5539 (2010)
12. S. Changchaivong, S. Khaodhiar, *Appl. Clay. Sci.* 43, 317(2009)
13. L. Le Pluart, Thèse de doctorat. France, Lyon (2002)
14. White, *Principles and practice of soil science* (1999)
15. S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184-189 (1982)
16. Luckham, P. F. and S. Rossi, *Adv. Colloi. Inter. Sci.* 82, 43-92 (1999)
17. N. Jozja, Thèse de doctorat. Orléans (2003)
18. G. Pédro, Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p, 47-64 (1994)
19. H. Viallis-Terrisse, Thèse de doctorat. Bourgogne (2000)
20. O. M'bodj, N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin, *J. Colloi. Interf. Sci.* 273, 675-684 (2004)
21. R. Glaeser, Thèse de doctorat. France, Paris VI (1953)
22. G. Didier, Thèse de doctorat. France, Lyon (1972)
23. J. D. G. Durán, M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo and F. Gonzalez-Caballero, *J. Colloi. Interf. Sci.* 229, 107-117 (2000)
24. E. Tombácz, M. Szekeres, *Appl. Clay Sci.* 27, 75-94 (2004)
25. C. H. Pons, Thèse de doctorat. Orléans (1980)

26. L. Le Pluart, J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley, J.-F. Gerard, *Appl. Clay Sci.* 25, 207-219 (2004)
27. C. H. Pons, F. Rousseaux, D. Tchoubar, *Clay Minerals.* 17, 327-338 (1982)
28. H. Ben Rhaïem, D. Tessier, C. H. Pons, *Clay Minerals.* 21, 9-29 (1986)
29. D. Tessier, Thèse de doctorat. France, Paris VII (1984)
30. A. Mathieu-Sicaud, J. Mering, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* 74, 439-455 (1951)
31. C. H. Pons, H. Ben Rhaïem, D. Tessier, C. Clinard, dans "Micromorphologie des sols, Proc. VII Int. Meet. Micromorphology". 37-42 (1987)
32. S. Laribi, J. M. Fleureau, J.-L. Grossiord and N. Kbir-Arighuib, *Rheol. Acta* 44, 262-269 (2005)
33. J. Mering, *Acta Cryst.* 2, 371-377 (1949)
34. O. Touret, C. H. Pons, D. Tessier and Y. Tardy, *Clay Minerals.* 25, 217-233 (1990)
35. R. Pusch, *Can. Geotech. J.* 19, 381-387 (1982)
36. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi et al. *J. Appl. Polym. Sci.* 74, 3359-3364 (1999)
37. M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng. Reports.* 28, 1-63 (2000)
38. J. G. Doh, I. Cho, *Polym. Bull.* 41, 511-518 (1998)
39. C.A. Wilkie, J. Zhu, F. Uhl, *Polymer preprints.* 42, 392 (2001)
40. G. Lagaly, *Solid State Ionics.* 22, 43-51 (1986)
41. P.F. Luckham, S. Rossi, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 82, 43-92 (1999)
42. T. Lan, P.D. Karivatna, Pinnavaia, *Chem. Mater.* 7, 2144-2150 (1995)
43. J.L. Mac Atee, *Am. Mineral.* 44, 1230-1236 (1959)
44. T.J. Pinnavaia, T. Lan, P.D. Karivatna, Z. Wang, H. Shi, *ACS Polymeric Materials: Science and Engineering.* 74, 117-118 (1996)
45. T. Lan, P.D. Karivatna, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 6, 573-575 (1994)
46. C. Zilg, R. Muelhaupt, J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.* 200, 661-670 (1999)
47. R. Grim, W.H. Allaway, F.L. Cuthbert, *J. Am. Ceram. Soc.* 30, 137-142 (1947)
48. J. W. Jordan, *Mineral. Mag. J. M. Soc.* 28, 598-605 (1949)
49. C.T. Cowan, D. White, *T. Faraday Soc.* 54, 691-697 (1958)
50. A. Patzko, I. Dekany, *Colloid Surface A.* 71, 299-307 (1993)
51. R.A. Rowland, E.J. Weiss, *Clay Clay Miner.* 10, 460-468 (1963)
52. R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.* 5, 1694-1696 (1993)
53. G. Chen, G. Yao, J. Zhao, *J. Appl. Polym. Sci.* 73, 425-430 (1999)

54. M. Kawasumi, N.Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Macromolecules*. 30, 6333-6338 (1997)
55. A. Akelah, A. Moet, *J. Mater. Sci.* 31, 3589-3596 (1996)
56. M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini, O. Francescangeli, *J. Mat. Sci.*33, 2883-2888 (1998)
57. L. Biasci, M. Aglietto, G. Ruggeri, F. Ciardelli, *Polymer*. 35, 3296-3304 (1994)
58. P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.* 6, 1719-1725 (1994)
59. C. Zilg, R. Thomann, R. Muelhaupt, J. Finter. *Adv. Mater.* 11, 49-52 (1999)
60. E. Hackett, E. Manias, E.P Giannelis, *J. Chem. Phys.*108, 7410-7415 (1998)
61. B. Gherardi, Thèse de doctorat. Orléans (1998)
62. G. Kahr, F.T. Madsen, *Appl. Clay Sci.* 9, 327-336 (1995)
63. H. Favre, G. Lagaly, *Clay Miner.* 26, 19-32 (1991)
64. W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W.P. Pan, R.Vaia, D. Hunther, A. Singh, *Thermochim. Acta.* 367-368, 339-350 (2001)
65. R.A. Vaia, R.K.Teukolsky, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.* 6, 1017-1022 (1994)
66. M. Pospisil, P. Capcova, Z. Weiss, Z. Malac, J. Simonik, *J. Colloi. Interf. Sci.* 245, 126-132 (2001)
67. N. Negrete- Herrer, J. M. Letoffe, J. L. Putaux, *s. Langmuir.* 20, 1564-1571 (2004)
68. M. Park, I. K. Shim, E. Y Jung, *J. Phys. Chem. Solids.* 65, 499-501 (2004)
69. X. Kornmann, L.A. Berglund, J. Sterte, E.P. Giannelis, *Polym. Eng. Sci.* 38, 1351-1358 (1998)
70. J.C. Dai, J.T. Huang, *Appl. Clay Sci.*15, 51-65 (1999)
71. M. Ogawa, S. Okutomo, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*120, 7361-7362 (1998)
72. Y. Ke, J. Lu, X.Yi, J. Zhao, Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.* 78, 808-815 (2000)
73. J. Duchet, J.F. Gerard, J.P. Chapel, B. Chabert, *J. Adhes. Sci. Technol.* 14, 691-718 (2000)
74. H. He, J. Duchet, J. Galy. *J. Colloi. Interf. Sci.* 288, 171-176 (2005)
75. G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.*15, 1-9 (1999)
76. N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.* 66, 573-581 (1997)
77. S. Zhiqui Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng, *Journal of Australian Ceramic Society.* 34, 1-6. (1998)
78. C. Breen, *Appl. Clay. Sci.*15, 187-219 (1999)
79. Z. Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng, *Polymer.* 43, 4251-4260 (2002)

80. B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Thomann, C. Friedrich, R. Muelhaupt, *Macromol. Rapid. Comm.* 21, 57-64 (2000)
81. H.R. Fischer, L.H. Gielgens, T.P.M. Koster, *Acta. Polym.* 50, 122-126 (1999)
82. D.C. Lee, L.W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.* 61, 1117-1122 (1996)
83. M. W. Noh, D. C. Lee, *Polym. Bull.* 42, 619-626 (1999)
84. Q. Wu, Z. Xue, Z. Qi, F.Wang, *Polymer.* 41, 2029-2032 (2000)
85. D.C. Lee, L.W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.* 68, 1997-2005 (1998)
86. N. Güngör, S. Karaoglan, *Materials. Letters.* 48, 168-175 (2001)
87. B. Sarkar, Y. Xi, M. Megharaj, G.S.R. Krishnamurti , R. Naidu, *J. Colloi. Inter. Sci.* 350, 295–304 (2010)
88. W. Huang, C. Yao, S. Jin, S. Ying, X. Shen, *J. Hazard. Mater.* 155, 225–229 (2008)
89. Y. Xi, R.L. Frost, H. He, T. Kloprogge, T. Bostrom, *Langmuir.* 8, 67521 (2005)
90. H. He, Z. Ding, J. Zhu, P. Yuan, Y. Xi, D. Yang, R.L. Frost, *Clays Clay Min.* 53, 287 (2005)
91. Y. Xi, Q. Zhou, R.L. Frost, H. He, *J. Colloi. Interf. Sci.* 311, 347(2007)
92. P. Souza Santos, *Cienciae Tecnologia de Argilas*, Sao Paulo: Edgard Blucher (1992)
93. M. Majdana, S. Pikusa, A. Gajowiaka, D. Sternika, E. Ziębab, *J. of Hazardous Materials.* 184, 662–670 (2010)
94. Y. Feng, G. Hu, X. Meng, Y. Ding, S. Zhang, M. Yang, *Appl. Clay Sci.* 45, 239–243 (2009)
95. A. Mansri, Y. Frere, C. Chovino, P. Gramain, *Des Monomeres Polym.* 31, 55 (2000)
96. C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D. Smith, *J. Chem. Soc.* 3973 (1960)
97. C. Breen, R. Watson, *J. Colloi. Interf. Sci.* 208, 422–429 (1998)
98. H. He, Q. Zhou, W.N. Martens, T.J. Kloprogge, P. Yuan, Y. Xi, J. Zhu, R.L. Frost, *Clays Clay Min.* 54, 689 (2006)
99. L. Bugyi, A. Oszkó, F. Solymosi, *Surf. Sci.* 461, 177 (2000)

**CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES**

L'objectif principale de ce travail est de synthétiser de nouveaux copolymères à base de poly(4-vinylpyridine) et un alkyle bromé avec une longue chaîne et d'apporter une contribution à la compréhension de leurs comportements en solution afin de les utiliser ultérieurement comme matériau de base pour les différentes applications.

Une série de copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) a été réalisé en faisant varier les pourcentages de quaternisation et parfaitement caractérisé par dosage conductimétrique, RMN<sup>1</sup>H et ATG.

Le suivi cinétique de la réaction de quaternisation du poly(4-vinylpyridine) par le 1-bromohexadécane a été réalisé par conductimétrie. Nous avons montré d'après l'étude cinétique que le taux maximum de quaternisation des motifs pyridine est de 78% en nombre de moles. Les effets gênants la cinétique de quaternisation des polymères sont d'ordres stériques, électrostatiques où ils sont liés à la solvation des systèmes polymères-agent alkylant. Les pourcentages de quaternisation de chaque copolymère ont été déterminés par conductimétrie et confirmés par RMN<sup>1</sup>H et ATG.

L'étude physico-chimique en solution de ces copolymères amphiphiles cationiques est l'un des objectifs majeurs de ce travail de thèse qui apporte des résultats déterminants sur leurs comportements en milieu aqueux. L'utilisation de différentes techniques d'analyses a permis d'affiner l'étude sur la base d'observations complémentaires.

Afin de déterminer le seuil de solubilité de chaque copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] où X= 22%, 40%, 50% et 78%, des diagrammes de phases ont été établis en fonction du pourcentage en eau dans un mélange eau-éthanol. Nous avons montré que:

- ❖ Quand la concentration des copolymères augmente, la solubilité de ces derniers diminue dans l'eau.
- ❖ Le pourcentages en eau diminue avec la concentration jusqu'à une valeur critique de l'ordre de 1mg/ml, 3mg/ml, 4mg/ml, et 18mg/ml et un pourcentage en eau de 10%, 18%, 15%, et 25% respectivement pour les copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] 78%, 50%, 40% et 22%.
- ❖ La solubilité des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br -X] diminue avec l'augmentation du pourcentage de quaternisation. Le mécanisme de solubilité est régi par la balance hydrophile/hydrophobe du système.

L'interaction des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] où X=22%, 50% et 78% avec le proton H<sup>+</sup> dans un mélange eau-éthanol (50% en volume) réalisé à 25°C par potentiométrie montre que Les unités pyridines non quaternisés sont sensibles au pH et engendrent une extension de la chaîne en milieu acide. La répulsion entre les charges amène aux changements des conformations des chaînes macromoléculaires et à une diminution du pKa. Au fur et à mesure que le taux de quaternisation des copolymères augmente, le pH diminue considérablement en fonction de la concentration et les solutions des copolymères deviennent de plus en plus acides après protonation.

Les résultats tensiométriques montrent que le poly(4-vinylpyridine) manifeste un caractère tensioactif pour des faibles concentrations en polymère par contre quand la concentration augmente on assiste à une augmentation de la tension de surface. Tandis que le caractère tensioactif du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) dépend de sa concentration, de son pourcentage de quaternisation et du degré de neutralisation  $\alpha$ . Le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] manifeste un caractère tensioactif comparable à celui du tensioactif modèle le DPC. Le comportement de ces trois copolymères montrent que l'effet hydrophobe des copolymères [4VP-C<sub>16</sub>Br-22%] et [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] prédomine l'effet électrostatique par conséquent ils ne sont que faiblement tensioactif par rapport au copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-78%] où l'effet électrostatique prédomine l'effet Hydrophobe.

Enfin, nous avons appliqué le copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) P4VP-Alkyle 50% comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M à 298K. L'étude expérimentale utilisant différentes techniques de corrosion a montré que le copolymère réduit les vitesses de corrosion et l'efficacité de l'inhibition (E%) du P4VP-alkyle 50% augmente avec la concentration et atteint 95% à 300 mg/ L mais diminue légèrement avec la température. E% obtenue à partir des courbes cathodiques de Tafel, SIE et la méthode gravimétrique sont en bon accord. L'inhibiteur a été adsorbé sur la surface du fer suit le modèle d'adsorption de l'isotherme de Langmuir. Les mesures de polarisation montrent également que le composé agit comme un inhibiteur cathodique.

Une nouvelle classe de matériaux composites organophiles a été synthétisée à partir du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) avec différents pourcentages de quaternisation.

L'immobilisation des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) sur la bentonite modifie leurs propriétés, en particulier leur rhéologie ainsi que la stabilité des suspensions argileuses, étant donné que les suspensions d'argiles établies sont des adsorbants effectifs pour la rétention des polluants organiques.

Les résultats de la caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG) de cette étude montre que l'adsorption des polycations par la bentonite a été réalisée avec succès. Les poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) sont adsorbés dans l'espace interlamellaire de la bentonite afin d'élargir le plus possible les feuillets du minéral argileux et de lui donner un caractère organophile.

Nous avons constaté, que le pourcentage de quaternisation influe sur le taux d'intercalation des polycations sur la bentonite. En effet la bentonite retient 15.67% du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]. Ces matériaux sont stables à haute température.

L'adsorption de ces copolymères dans l'espace séparant les feuillets de l'argile (BC) introduit des nouvelles propriétés concernant l'affinité vis-à-vis de l'eau et des composés organiques tels que le *p*-nitrophénol [*p*-NP].

Le retard de rétention du *p*-NP par les supports [BC-4VPC<sub>16</sub>Br-X] où X= 22%, 50% et 78% est dû à l'hydrophobie accrue causée par les alkyles. Des isothermes d'adsorption ont été établies. Les résultats obtenus sont encourageants et deviennent intéressants dans le cas du matériau composite préparé à partir du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]. En effet, le taux de rétention atteint ses valeurs maximales.

Ce travail prévoit un bon nombre de perspectives, Il sera intéressant d'étudier le comportement physico-chimique des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) par viscosimétrie, spectroscopie de fluorescence dans les mêmes conditions et la possibilité de réaliser des films de Langmuir à partir de ces polymères amphiphiles cationiques obtenus.

## RESUME

Une série de copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] de différents pourcentages de quaternisation a été réalisée et parfaitement caractérisée par dosage conductimétrique, RMN<sup>1</sup>H et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Afin de déterminer le seuil de solubilité de chaque copolymères; des diagrammes de phases ont été établis en fonction du pourcentage en eau dans le mélange eau-éthanol. Une étude physico-chimique de ces copolymères dans le mélange eau-éthanol a été réalisée par potentiométrie et tensiométrie. L'influence de l'addition du poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] sur la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M a été étudiée par des mesures de gravimétrie, électrochimiques et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). De nouveaux matériaux composite organophile bentonite/ poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) ont été préparés. Les résultats des caractérisations thermiques par ATG révèlent une bonne stabilité des matériaux à haute température. Les supports organo-argileux sont utilisés, dans cette étude, pour la rétention du *p*-nitrophénol (*p*-NP) à partir des solutions aqueuses. Les résultats obtenus sont encourageants et surtout pour le matériau composite préparé à partir du copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]. Dans ce cas, le taux de rétention atteint ses valeurs maximales.

**Mots clés:** Poly (4-vinylpyridine), quaternisation, pH, tension de surface, Inhibition, Corrosion, acier doux, bentonite, rétention du *p*-NP.

## ABSTRACT

One serie of poly (4-vinylpyridine-hexadecyl bromide) [4VP-C<sub>16</sub>Br-X] of different percentages of quaternization was performed and perfectly characterized by conductometric titration, <sup>1</sup>H NMR and thermogravimetric analysis (TGA). In order to determine the solubility limit of each polycation; phase diagrams were established for each polycation according to the water percentage in mixture water-ethanol. A physico-chemical study of these copolymers in water-ethanol mixture was carried out by potentiometry and tensiometry. The influence of the addition of poly(4-vinylpyridine-hexadecyl bromide) [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] newly synthesized on the corrosion of mild steel in molar hydrochloric acid has been investigated by weight-loss measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). New organophilic composite materials bentonite / poly (4-vinylpyridine-hexadecyl bromide) were performed. The results of the thermal characterization by TGA showed good stability high temperature materials. These organoclays were used in this study for the *p*-NP retention from aqueous solutions. Experiments show very good results which become more important with the materials based on the [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] copolymer. In this case, the retention rate reaches its maximum value.

**Keywords:** Poly(4-vinylpyridine), quaternization, pH, surface tension, Inhibition, Corrosion, mild steel, bentonite, retention of *p*-NP.

## ملخص

تم تحضير سلسلة من الكبوليميرات من نوع poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) عن طريق تربيعة الوظيفة الأزوتية و بنسب مختلفة. حددت بنيتهم بطرق تحليلية مختلفة كالتجاوب المغناطسي النووي (RMN<sup>1</sup>H) و الناقلية و التحليل الحراري الكمي (ATG). وخلال هذا العمل انصب اهتمامنا على تحديد العتبة الذوبانية في محلول الخليط من الماء و الكحول الاتيلي. قمنا برسم مخطط يبين مجالات الذوبان. قمنا بالدراسة الفيزيوكيميائية لهذه البوليكاتيونات عن طريق تقنية كهربائية البوتوسيومترى و تقنية الضغط السطحي. ومن جهة أخرى تم اختبار الكبوليمير poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) في تآكل الفولاذ الطري داخل محلول 1M من حمض الهيدروكلوريك (HCl) بواسطة قياسات كمية التآكل و مقاومة التيار الكهربائي. كما تم تحضير مواد مركبة جديدة [bentonite-poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle)] وهى مواد عضوية ومعدنية في نفس الوقت. قد بينت التحاليل الحرارية أنها مواد مستقرة تحت درجات حرارية عالية. في دراستنا استعملت هذه المواد المركبة في تصفية المياه بالنقاطها لجزي *p*-NP. النتائج المحصل عليها مشجعة وخاصة للمادة المحضرة عن طريق [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] حيث بلغت نسبة الالتقاط القيمة القصوى.

**الكلمات المفتاحية:** Poly(4-vinylpyridine), تربيعة الوظيفة, الضغط السطحي, تآكل الفولاذ, الطين, التقاط *p*-NP.

