



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID -TLEMEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse de Doctorat en Chimie

Option: Chimie et Physico-chimie Organiques Macromoléculaires

Présentée par

BRAHIM BOURAS

**NOUVEAUX COPOLYMÈRES
POLY(ACRYLAMIDE-co-4-VINYLPYRIDINE)-
PROPRIETES ET APPLICATIONS**

Soutenu à Tlemcen le 2013 devant le jury composé de:

Président:

M^f Yahia Harek

Professeur à l'Université de Tlemcen

Examineurs:

M^f Benamar Dahmani

Professeur à l'Université de Tlemcen

M^f Karim Benhabib

Maître de Conférences à l'Université de Picardie France

M^f Zoheir Arrar

Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen

M^f Lahcen Tannouga

Maître de Conférences à l'Ecole Préparatoire de Tlemcen

Encadreur:

M^f Ali Mansri

Professeur à l'Université de Tlemcen

A l'âme de mon père

A ma mère

A mon frère et ses enfants

A ma femme et mes enfants

A tous qui sont chers pour moi

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Monsieur le Professeur ALI MANSRI.

Monsieur le Professeur A. MANSRI a dirigé mon travail de thèse en poursuivant ma formation de chercheur. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance, pour la confiance qu'il m'a accordé en m'accueillant au sein de son laboratoire, pour les conseils qu'il m'a prodigué tout au long de la réalisation, tout en me laissant suffisamment de latitude dans la conduite de mon travail. Son expérience et ses encouragements ont été pour moi une source permanente d'enrichissement. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je suis très reconnaissant à Monsieur BRUNO Grassl, 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 Chromatographie d'Exclusion Stérique au sein de son laboratoire.

Que Monsieur Y. HAREK 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

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs K. BENHABIB Maître de Conférences à l'Université de Picardie France, Z. ARRAR Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen, L. TANNOUGA Maître de Conférences A à l'Ecole Préparatoire de Tlemcen et B. DAHMANI professeur à l'Université de Tlemcen pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.

Un grand merci à tous mes enseignants de la graduation et de post graduation.

Je suis très reconnaissant à Messieurs I. BENABADJI, L. TANNOUGA, K. MEDJAHED, O. BENALI et à Madame E. SID LAKHDAR pour leurs aides, leur soutien moral et pour leurs encouragements.

Mes remerciements vont également à tous mes amis enseignants au lycée Ibn Tofeïl et chercheurs du LAEPO, qui m'ont soutenu moralement le long de ce travail et particulièrement Abderahim, Faycel, Amine, Wassila, Samia, Soraya, Nassima, Zolikhha, Aïcha, Hocine, Rachid.... qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail qui restera un souvenir que je conserve de cette période.

Un grand merci pour ma mère, ma femme, mon frère 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.

*... Bref, un grand merci à tous...
BOURAS BRAHIM*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
PARTIE I: Rappels sur la copolymérisation de l'acrylamide et de la 4-vinylpyridine	
I.1. Rappels sur les polyacrylamides (PAM).....	5
I.2. Rappels sur les poly(4-vinylpyridines) (P4VP).....	6
I.3. Rappels sur la copolymérisation de l'acrylamide et de la 4-vinylpyridine.....	7
I.4. Propriétés et applications.....	13
PARTIE II: Concepts de la polymérisation adiabatique	
II.1. Définition d'un processus adiabatique	14
II.2. Utilisation de la technique adiabatique dans la polymérisation	14
II.3. Le réacteur adiabatique	15
PARTIE III: Inhibition de la corrosion	
III.1. Rappels sur les origines et les facteurs de la corrosion.....	16
III.2. Inhibiteurs de la corrosion.....	18
III.3. Isothermes d'adsorption.....	22
III. 4. Méthodes utilisées dans l'étude de la corrosion	24
PARTIE IV: Rétenion du colorant bleu d'aniline par des supports solides	
IV.I. Introduction.....	28
VI.2. Généralité sur les colorants.....	28
VI.3. Elimination des polluants organiques des eaux usées.....	31
VI.4. Les méthodes d'élimination des colorants	32
VI.4.1. L'adsorption	32
VI.4.2. Méthodes biologiques	34
VI.4.3. Coagulation	34
VI.4.4. Utilisation des composites	34
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	37

CHAPITRE II: RAPPELS DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	41
II.2. Spectrophotométrie Ultra -Violet –Visible (UV).....	42
II.3. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES).....	44
II.4. Viscosimétrie	48
II.5. Potentiométrie	54
II.6. Conductimétrie.....	57
II.7. Tentiométrie.....	59
II.8. Appareillage utilisé dans l'inhibition de la corrosion.....	62
II.9. Appareillage utilisé dans la rétenion du colorant bleu d'aniline.....	63
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	65

CHAPITRE III: COPOLYMERISATION ADIABATIQUE DES MONOMERES ACRYLAMIDE ET 4-VINYLPYRIDINE EN SOLUTION AQUEUSE

III.1. Introduction.....	67
III.2. Synthèse des copolymères.....	67
III.3. Caractérisation structurale des copolymères.....	70
III.3.1. Spectroscopie RMN ¹ H.....	70
III.3.2. Spectroscopie RMN ¹³ C.....	74
III.3.3. Spectrophotométrie UV-visible.....	75
III.3.4. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)	76
III.3.5. Viscosimétrie.....	77
III.4. Discussion des résultats.....	78
III.5. Conclusion.....	83
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	85

CHAPITRE IV : QUATERNISATION DES COPOLYMERES POLY(ACRYLAMIDE-co-4-VINYLPYRIDINE)

IV.1. Introduction.....	86
IV.2. Synthèse des copolymères quaternisés.....	87
IV.3. Dosage conductimétrique de la quaternisation des copolymères par les alkyles bromés	
IV.4. Résultats et discussions.....	88
IV.5. Conclusion.....	93
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	94

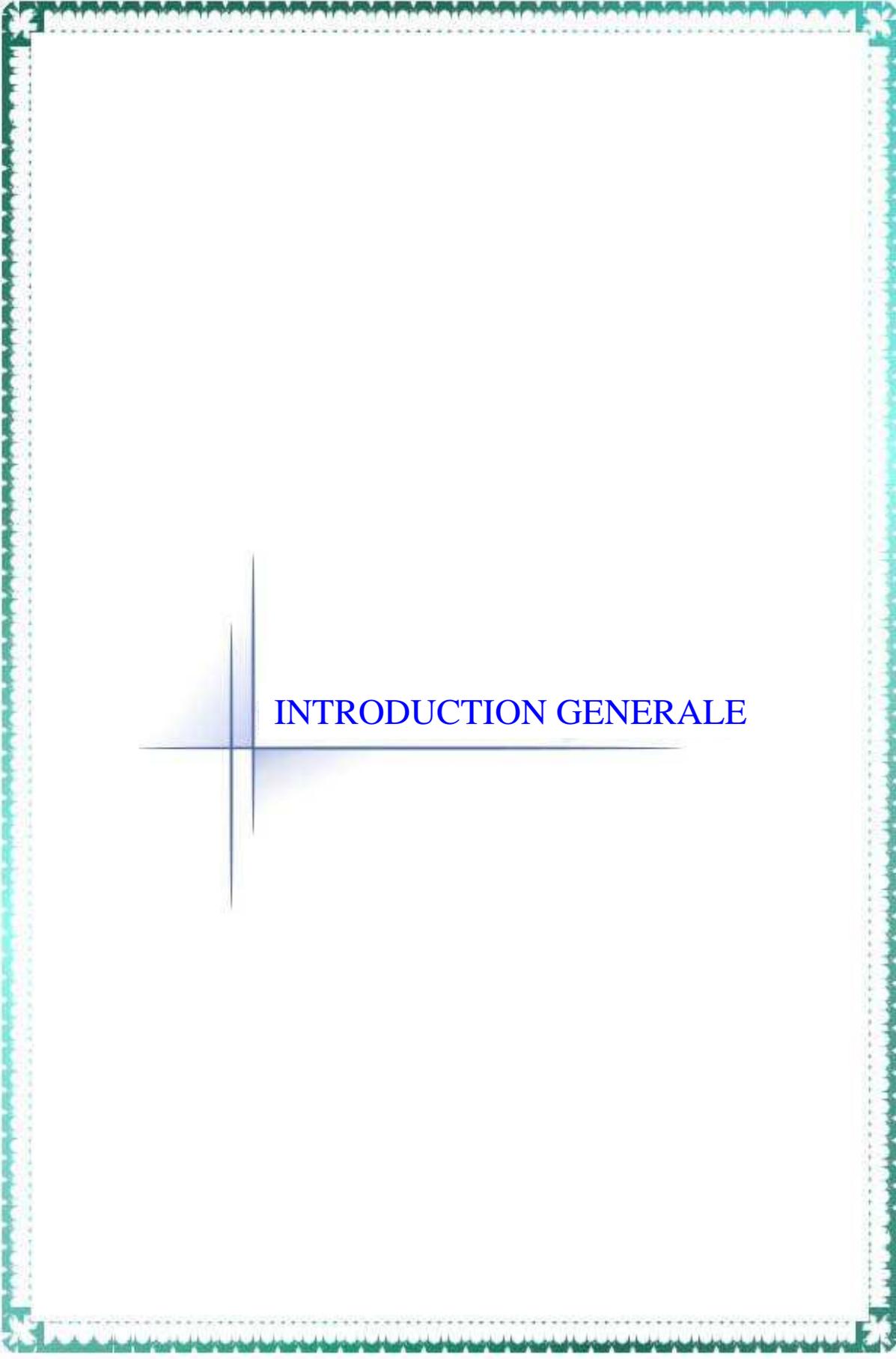
CHAPITRE V: ETUDE DES COMPORTEMENTS EN SOLUTIONS AQUEUSES DES COPOLYMERES POLY(ACRYLAMIDE-co-4-VINYLPYRIDINE)

V.1. Introduction.....	95
V.2. Dosage conductimétrique du taux d'hydrolyse.....	96
V.2.1. Introduction.....	96
V.2.2. Préparation des solutions.....	96
V.2.3. Résultats et discussions.....	97
V.2.4. Conductivité des copolymères.....	100
V.2.5. Conclusion.....	101
V.3. Etude Tensiométrique.....	101
V.3.1. Introduction.....	101
V.3.2. Préparation des solutions.....	103
V.3.3. Résultats et discussions.....	103
V.3.4. Conclusion.....	105
V.4. Etude Viscosimétrique.....	105
V.4.1. Introduction.....	105
V.4.2. Préparation des solutions.....	107
V.4.3. Résultats et discussions.....	107
V.4.4. Conclusion.....	121
V.5. Etude potentiométrique.....	122
V.5.1. Introduction.....	122
V.5.2. Effet du pH sur la viscosité d'une solution aqueuse de copolymère	122
V.5.3. Relation entre le pH et α pour une solution aqueuse de copolymère.....	125

V.5.4. Conclusion.....	125
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	127

CHAPITRE VI: APPLICATIONS DES COPOLYMERES POLY(ACRYLAMIDE-co-4-VINYLPYRIDINE)

PARTIE 1: Inhibition de la corrosion.....	129
VI.1.1. Introduction.....	129
VI.1.2. Matériels et préparations des solutions	130
VI.1.3. Application des copolymères poly(AM-co-4VP) comme inhibiteur du fer Armco dans un milieu acide H ₂ SO ₄ (1M).....	130
VI.1.3.1. Introduction.....	130
VI.1.3.2. Mode opératoire.....	132
VI.1.3.3. Résultats et discussions.....	132
VI.1.3.3.1. Le copolymère AM-4VP-9.....	132
VI.1.3.3.2. Le copolymère AM-4VP-24.....	147
VI.1.3. Conclusion.....	160
PARTIE 2: Rétention du colorant bleu d'aniline.....	161
VI.2.1. Introduction.....	161
VI.2.2. Préparation du matériau composite (AMVP-FB25).....	162
VI.2.3. Préparation du sable.....	162
VI.2.4. Résultats et discussions.....	162
VI.2.5. Conclusion.....	167
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	168
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	171



INTRODUCTION GENERALE

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. On peut maintenant fabriquer sur mesure de nouvelles substances macromoléculaires qu'on caractérise par leur masse molaire et leur structure.

Les progrès actuels et les développements récents des polymères fonctionnels dictés par les besoins du marché sont énormes. Le champ des applications s'étend considérablement, sans cesse et chaque jour, nous apportant la preuve de l'efficacité des matériaux fonctionnels à répondre aux nouvelles exigences des mondes industriels, spatiales, médicales, agricoles et environnementale. La demande en polymères connaît une croissance continue depuis de longues années et est tous les jours enrichie par de nouvelles applications de matériaux macromoléculaires spécifiques.

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.... Les chimistes développent des méthodes pour la synthèse de nouveaux polymères [1].

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.

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 études réalisées à partir d'architectures macromoléculaires bien définies, homopolymères et copolymères à blocs, obtenues à partir de monomères eux-mêmes amphiphiles montrent que les polyélectrolytes cationiques possédant une structure en peigne dense présentent très facilement un comportement de polysavon. C'est le cas des polyvinylhétérocycles (1-vinylimidazole, 3 et 4-vinylpyridine) substitués latéralement sur l'azote par de longues chaînes alkyles. Ils ont été à l'origine d'observations intéressantes, notamment sur leurs propriétés de polysavons comparativement aux micelles simples apparentées [2-4].

Les polyacrylamides présentent des grandes importances technique et académique, leurs plus grandes applications industrielles sont dues à leur solubilité dans l'eau. Les usages les plus importants de ces polymères sont des flocculants des minéraux, additifs en papier, agents épaississants, utilisés dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires et la récupération assistée du pétrole [5, 6]. Ces produits peuvent contenir des petites quantités d'additifs ce qui aide la stabilité et la dissolution de ce polymère dans l'eau. La présence de groupements amides ($-\text{CONH}_2$) dans les chaînes de polyacrylamide leur confère la solubilité dans l'eau et dans quelques autres solvants polaires, comme le glycérol, l'éthylène glycol et le formamide [7]. Il est généralement soluble dans la plupart des solutions salées.

La Poly(4vinylpyridine) (P4VP) a des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. Elle est soluble dans les alcools, les acides,... Elle est utilisée comme agent de rétention des métaux [8], la préparation des microgels [9]. La stabilité de dispersions de ces microgels se produit principalement à partir des groupes pyridines ionisés, résultant les charges positives à la surface [10].

Un autre intérêt est de pouvoir étudier les conséquences de l'existence des deux sites polaires dans une même macromolécule poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) synthétisé en milieu aqueux. C'est dans ce contexte que se situent les travaux qui font l'objet de cette thèse. Ces objectifs étaient donc de définir une nouvelle catégorie de polymères de fortes masse afin d'obtenir une augmentation notable des viscosités de leurs solutions, de vérifier et d'exploiter la possibilité de faire varier leur structure sur plusieurs points (pourcentage d'eau, pourcentage de 4-vinylpyridine et pourcentage d'amorceur), de déterminer leur comportement, de réaliser une étude complète de leurs propriétés et tester quelques applications.

Dans le premier chapitre, une large analyse bibliographique sur les polymères (polyacrylamides, poly4-vinylpyridine et poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine)) est développée en la focalisant progressivement sur ces polymères, ce qui permet d'aider à la synthèse de nouveaux polymères ciblés dans cette étude.

Le second chapitre présente l'ensemble des principes et techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail.

Le troisième chapitre décrit la synthèse et la caractérisation de différentes séries des copolymères qui seront étudiés par la suite.

Le quatrième chapitre sera consacré à la modification des copolymères poly(AM-co-4VP) par quaternisation en présence de divers agents quaternisants chimiques.

Le cinquième chapitre rassemble les résultats de l'étude physico-chimique de ces copolymères en solutions aqueuses réalisée par différentes méthodes (conductimétrique, tensiométrique, viscosimétrique et potentiométrique).

Le sixième chapitre comporte deux parties:

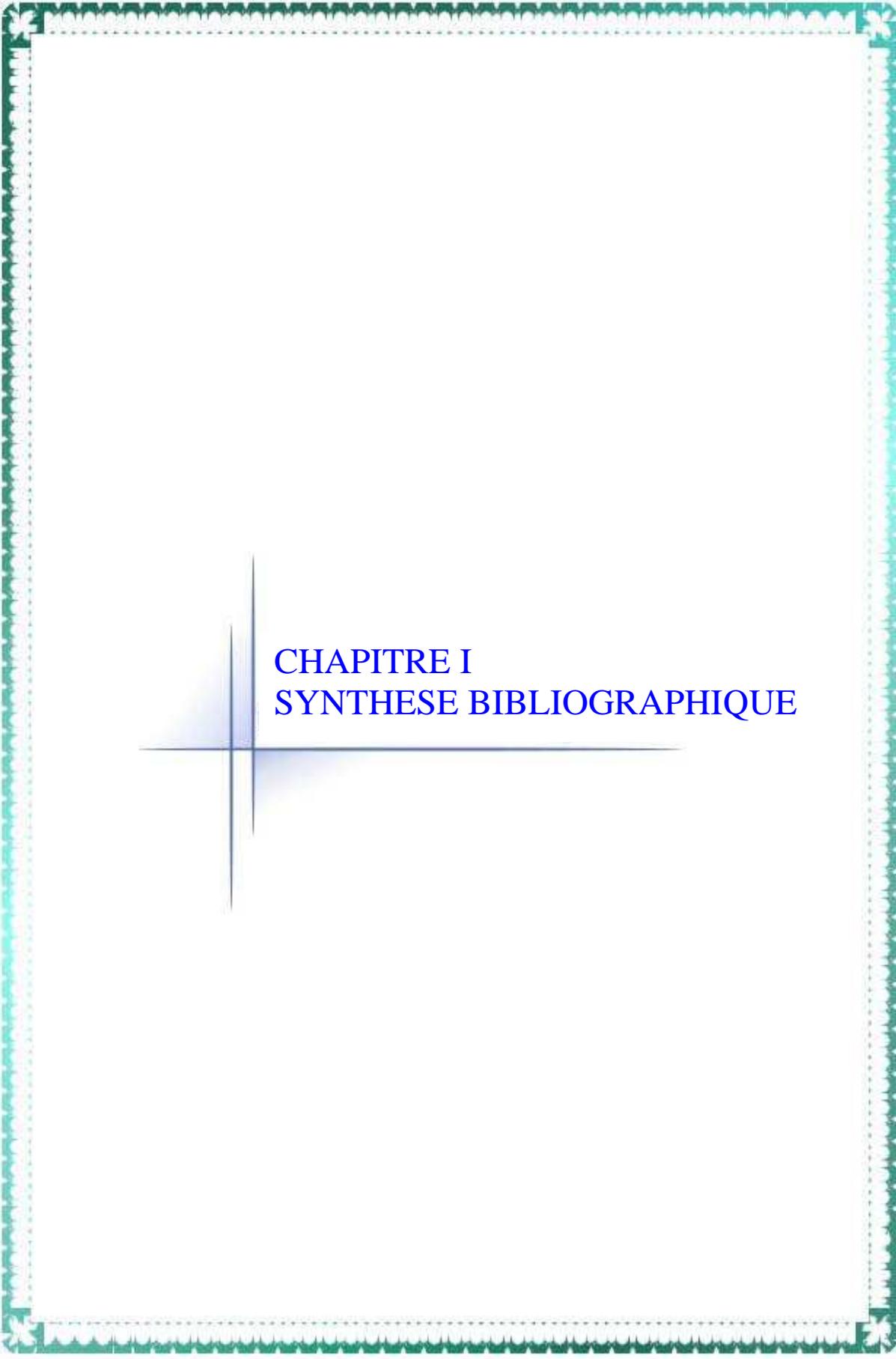
La première partie rassemble les applications de ces nouveaux copolymères dans l'inhibition de la corrosion de fer (armco) dans H_2SO_4 (1 M) en absence et en présence des ions iodure.

Enfin la dernière partie décrit l'utilisation de ces copolymères dans la rétention du colorant bleu d'aniline par une filtration en courant continue.

Nous terminons par une conclusion générale ainsi que des perspectives.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Rey, P. Lalanne, F. Cansell, T. Tassaing, M. Besnard, *The Journal of Supercritical Fluids.*, 19: 199, 2001.
- [2] J. C. Salainone, S. C. Israel, P. Taylor, B. Snider, *Polymer.*, 14: 639, 1973.
- [3] U. P. Strauss, N. L. Gershfeld, *J. Phys. Chem.*, 58: 747, 1954.
- [4] U. P. Strauss, N. L. Gershfeld, E. H. Crook., *J. Phys. Chem.*, 60: 577, 1956.
- [5] J. N. Kapoor, D. P. Mathur, *Fert. News.*, 28: 40, 1983.
- [6] E. Pfefferkorn, *J. Colloid Interface Sci.*, 216: 197, 1999.
- [7] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- [8] A. Mansri, K. I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, *Desalination.*, 245: 95, 2009.
- [9] Q.D. Chen, S. Xinghai, H. C. Gao, *Colloids and surfaces A. phys. Chem. Eng Aspects.*, 275: 45, 2006.
- [10] Q. D. Chen, X. H. Shen, H. C. Gao, *Chin. J. Polym. Sci.*, 23: 635, 2005.



CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE I : RAPPELS SUR LA COPOLYMERISATION DES ACRYLAMIDES ET DES 4-VINYLPYRIDINES

I.1. Rappels sur les polyacrylamides (PAM)

Le polyacrylamide se prépare par la polymérisation d'acrylamide, un nombre important des polyacrylamides a été préparé. L'acrylamide peut se polymériser dans certaines conditions, comme l'exposition à l'humidité, sous l'action de la chaleur ou des rayons ultraviolets, des ultrasons et en présence d'initiateurs même sous forme de traces, comme les peroxydes et les persulfates. La réaction est exothermique et peut devenir dangereuse [1].

La polymérisation de l'acrylamide conduit à des polymères à haut poids moléculaire, et les méthodes de synthèse ont été examinées [2].

L'acrylamide possède les propriétés caractéristiques de la fonction amide (hydrolyse, déshydratation, estérification, condensation avec les aldéhydes) et celles du groupement vinylique (réaction d'addition, de polymérisation et de copolymérisation).

L'acrylamide peut également réagir dangereusement avec les agents oxydants ou réducteurs, les acides ou les bases.

Il se décompose au-dessus de 175°C en donnant naissance à de l'oxyde et du dioxyde de carbone, de l'ammoniac et/ou des oxydes d'azote [3].

L'acrylamide se présente sous la forme de cristaux blancs pailletés, inodores, qui se subliment lentement à la température ambiante [4].

Il est très soluble dans l'eau (215,5 g / 100 ml à 30°C) et soluble dans de nombreux solvants organiques (acétone, acétate d'éthyle, éthanol...). Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- Masse molaire : 71,08 g/mol.
- Point de fusion : 84,5°C.
- Point d'ébullition : 125°C sous 3,33 kPa.
- Densité : 1,122
- Point d'éclair : 138°C.

L'acrylamide peut se polymériser en solution, en masse, en émulsion inversée, en suspension et par précipitation.

Concernant cette polymérisation, deux choix s'offraient à nous: Une polymérisation par voie anionique d'une part, et par voie radicalaire d'autre part.

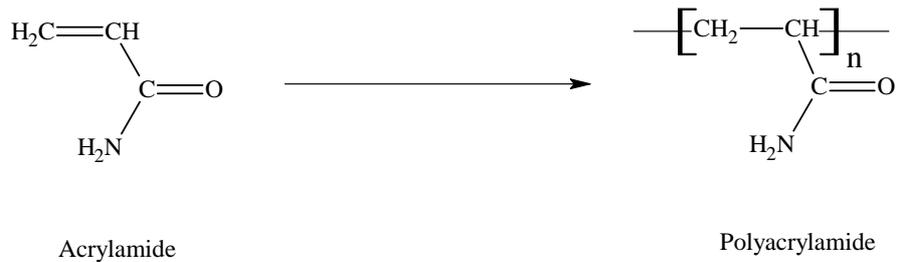


Figure I.1: Polymérisation de l'acrylamide

I.1.1. polymérisation anionique

Cette méthode a pour avantage de donner des chaînes de tailles bien spécifiques et très mono disperses, mais elle est assez longue et délicate à réaliser.

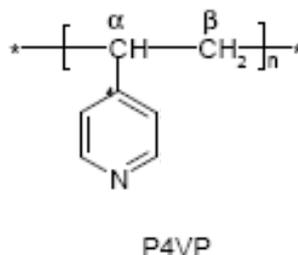
I.1.2. polymérisation radicalaire

Cette réaction est extrêmement simple, qui donne généralement des chaînes de très grandes masses (3 à 8 millions), pas trop polydisperses ($p \approx 2$). Le polyacrylamide issu de la polymérisation radicalaire de l'acrylamide est un solide amorphe de $T_g \approx 188^\circ\text{C}$, cette valeur élevée étant due à la présence des liaisons hydrogène.

La polymérisation radicalaire de l'acrylamide peut se faire en utilisant plusieurs types d'initiateurs, comme les peroxydes [5], les persulfates [6], les composés azoïques [7, 8], les systèmes redox [9]. Cette réaction montre une forte dépendance avec la température, pH, concentration du monomère et le milieu réactionnel [8].

I.2. Rappels sur les poly(4vinylpyridine)s (P4VP)

Les Poly(vinylpyridine)(s) (PVP) ont des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. Le caractère basique de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine)(s). La P4VP est utilisée dans la rétention du cuivre et de chrome [10], dans la fabrication des membranes [11] et pour la préparation des microgels [12]. La 4-vinylpyridine a la possibilité de faire des coordinations avec les ions métalliques [13, 14].



ou n est le degré de polymérisation

Figure I.2: Structure des poly(4vinylpyridine)(s)

La polymérisation des vinylpyridines se fait par voie anionique ou radicalaire. La structure et l'état électronique de la vinylpyridine ressemblent à ceux du styrène. Cependant, la présence de l'azote sur la vinylpyridine, introduit un facteur compliqué dans la polymérisation. Ainsi, la polymérisation cationique ne peut pas leur être appliquée à cause de leur caractère basique désactivant les catalyseurs cationiques [15].

La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. Elle est amorcée par une espèce réactive R^\bullet 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 la disparition du centre réactif radicalaire.

Les vinylpyridines (VP) se polymérisent aussi 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 [16].

I.3. Rappels sur la copolymérisation des acrylamides et des 4-vinylpyridines

I.3.1. Rappels sur la copolymérisation des acrylamides

Les copolymères à base d'acrylamide présentent un intérêt capital dans plusieurs domaines. L'acrylamide se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques, citons la copolymérisation micellaire avec le N-octadécylacrylamide, en présence de dodécyle sulfate de sodium (SDS), pour former les polyacrylamides associatives modifiées hydrophobes [17, 18].

En milieu aqueux, les groupements hydrophobes s'associent entre eux et forment ainsi des domaines hydrophobes de différentes chaînes polymères, ils jouent un rôle de réticulant intermoléculaire, ce qui peut conduire à une augmentation significative de la viscosité et finalement à la formation d'un gel physique. Les propriétés rhéologiques [19] remarquables

de ces copolymères conduisent à de nombreuses applications industrielles telles que la formulation des peintures, les cosmétiques, ils sont aussi utilisés dans différents autres procédés industriels tels que la floculation, coagulation, agent de séchage, etc....

Les copolymères d'acrylamide avec les monomères ioniques sont généralement solubles dans l'eau, mais ils présentent des propriétés différentes à celles du polyacrylamide neutre, la présence des unités monomériques chargées sur le copolymère provoque une expansion de la chaîne accompagnée d'un accroissement de la viscosité, à faible force ionique (effet polyélectrolyte). Les copolymères anioniques de l'acrylamide tels que les poly(acrylamide-co-acrylate d'ammonium), possèdent une importance pratique considérable. Ils peuvent être préparés en solution ou en émulsion inversée [20] et aussi par microémulsion inversée [21]. Les rapports d'activités varient avec le pH, quand le pH est élevé le rapport d'activité de l'acrylamide est élevé, il peut se former un copolymère aléatoire à un pH \approx 5.

La copolymérisation de l'acrylamide avec les monomères zwitterioniques a connu un grand nombre d'études [22], ces systèmes incluent simultanément des groupes chargés positivement et négativement qui leurs confèrent des propriétés électriques importantes.

Monica R, et al. [23] ont aussi étudié le comportement rhéologique des copolymères anionique tel que le 2-acrylamido-2- méthyle 1-propane sulfonique (PAM-S), des copolymères zwitterioniques à base d'acrylamide avec le sulfobetaine méthacrylate (PAM-Z) et Leurs mélanges en solution aqueuse en absence et en présence du sel NaCl. Ils ont montré que ces mélanges présente un effet de synergie vis-à-vis la viscosité. Cet effet disparaît en ajoutant des concentrations importantes en NaCl (0,3M) à cause de l'écrantage des charges.

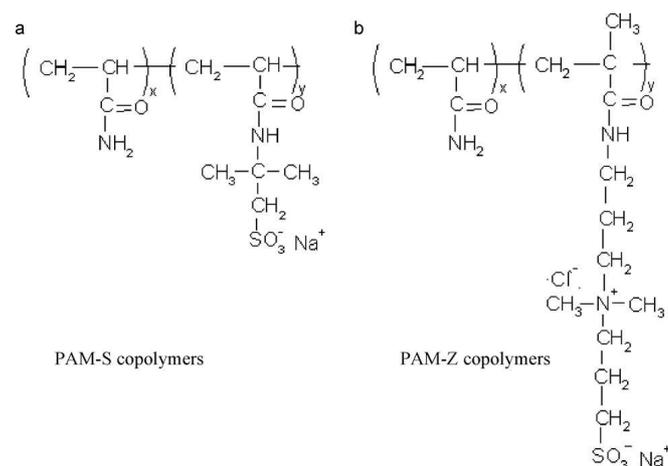


Figure I.3: Structures chimiques des copolymères (a) (PAM-S), (b) (PAM-Z)

Les copolymères à base d'acrylamide et des monomères cationiques sont fabriqués par plusieurs processus commerciaux. Les monomères cationiques les plus utilisés sont les

dérivés d'ammonium quaternaires cationiques des esters d'acide méthacrylique, ces copolymères sont parmi les flocculants les plus importants grâce à la distribution uniforme des comonomères le long de la chaîne polymérique [24].

I.3.2. Rappels sur la copolymérisation des 4-vinylpyridines

Les homopolymères et les copolymères des vinylpyridines sont aisément préparés par un processus en émulsion. Bien que la plupart des publications n'ont pas mentionné l'effet du pH, le milieu de l'émulsion doit probablement être maintenu basique si un tensioactif est utilisé. Une variété d'agents anioniques émulsifiants tels que les savons résineux, les huiles de ricins sulfonés, laurylsulfate de sodium, disulfonates et le sulfonate de dodecylbenzène ont manifesté une efficacité considérable [25, 26]. Les techniques d'émulsion peuvent être appliquées à des processus de greffage.

Les résultats publiés sur la copolymérisation des vinylpyridines montre que cette copolymérisation peut se faire par voie anionique ou radicalaire. Par voie anionique, peu de travaux ont été effectués. Nous citons les travaux de A. Mansri et al [27], ils ont synthétisé des copolymères à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et la 4-vinylpyridinium. Par voie radicalaire, d'assez nombreux travaux consacrés sur les polyvinylpyridiniums conduit à des copolymères amphiphiles. Dans son premier travail, Strauss et al. se sont intéressés à des propriétés de la poly(2-vinylpyridine) quaternisée par le 1-bromododécane [28]. 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. Ils ont obtenus un polysavon qui présente des viscosités réduites en solution aqueuse inférieures à celles du polymère précurseur poly(2-vinylpyridine). La structure relativement compacte de ce copolymère en solution aqueuse est attribuée à la formation des systèmes organisés dus à la présence de chaînes alkyles hydrophobes reliées à l'enchaînement principal du copolymère. 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. ont alors utilisé la poly(4-vinylpyridine) 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% [29].

La poly(4-vinylpyridine) a permis également de jouer [30] sur la balance hydrophile/hydrophobe de ces polyamphiphiles en utilisant deux 1-bromoalcanes 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 à partir d'un taux de chaînes latérales hydrophobes (10% en moles de chaînes dodécyles).

On peut encore citer les travaux réalisés sur des copolymères séquencés ou greffés: poly (styrène-co-vinylpyridine) quaternisés par le bromure d'éthyle ou bien l'iodure de méthyle [31]. Ces copolymères 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 [31]. 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. Les auteurs concluent à l'existence d'associations intramoléculaires, ces matériaux se présentant comme des agrégats du polystyrène formant le coeur des micelles macromoléculaires stabilisées par des portions polaires solvatées.

Enfin, la 4-vinylpyridine se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques non acides. Les copolymères obtenus sont utilisés dans un grand nombre d'applications industrielles [32, 33].

I.3.3. Rappels sur la copolymérisation des acrylamides et des 4-vinylpyridines

La copolymérisation de l'acrylamide avec des monomères de 4-vinylpyridine a connu plusieurs études. Parmi ces systèmes, ceux qui incluent des quaternisons, d'autre incluent des réticulant pour aboutir à des copolymères associatifs. Dans ces copolymères on peut jouer sur la balance hydrophobe/hydrophile après quaternisation du 4-vinylpyridine ou l'acrylamide. Les propriétés physicochimie (viscosité, solubilité, tension de surface, ...) dépend de ces microstructure. On citera les travaux qui ont le plus marqué cette catégorie de copolymères.

En 1995 et 1996 Damas et al. [34, 35] 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.

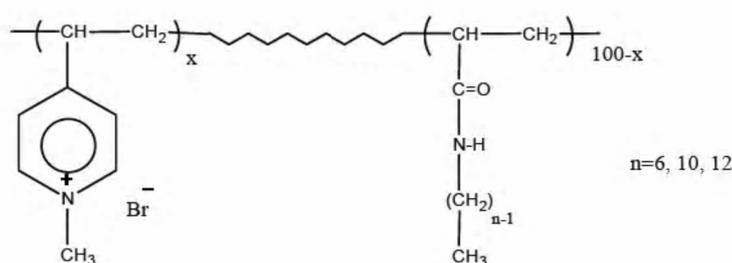


Figure I.4: Structure des copolymères statiques [34, 35]

Ensuite, la quaternisation par le bromure de méthyle 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 1' acrylamide) provoque une forte contraction 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 conclut 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.

Par la suite, B. Alain et al. [36] ont synthésé un copolymère à base de N-dodecylacrylamide et 4-vinylpyridine par une copolymérisation radicalaire utilisant l'AIBN comme amorceur. Ils se sont intéressés à l'établissement de la relation entre la structure moléculaire du copolymère et le comportement en solution aqueuse. Ils ont déterminé la réactivité du copolymère en fonction du rapport 4VP/C₁₂AM.

Fischer et al. [37] ont étudié l'influence de l'amorceur dans la polymérisation radicalaire contrôlée du N, N-diméthylacrylamide et du 4-vinylpyridine en présence de nitroxyde. Ils ont observé que, la copolymérisation est bien contrôlée dans ce cas contrairement au cas où l'amorceur est l'AIBN. Les copolymères obtenus dans ce cas sont des copolymères à blocs.

Dans une autre étude, H. El-Hamshary et al. [38], ont synthésé un hydrogel à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine, poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) dans un solvant organique en utilisant le benzoylperoxyde comme amorceur et le N,N-méthylène bisacrylamide (MBAM) comme agent réticulant. Ils ont montré que cet hydrogel n'est pas soluble dans l'eau mais gonfle en sa présence. Ce copolymère est utilisé comme capteur des métaux Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) dans des solutions aqueuses. Le copolymère

retient le Cu(II) et Ni(II) et l'ordre de rétention pour les métaux est Ni(II), Cu(II) > Zn(II) > Co(II) > Mn(II) et dépend de pH du milieu.

G. Baojiao et al. [39] ont aussi synthétisé un poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) dans un solvant organique en utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) comme amorceur. Le copolymère obtenu est quaternisé pour avoir un copolymère cationique. Les résultats montrent que le copolymère quaternisé possède plusieurs investigations scientifiques comme agent flocculant, inhibiteur de corrosion,...

En 2009 Z. Gui et al. [40] ont synthétisé et caractérisé un copolymère zwitterionique à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine propylsulfobetaine (AMVPPS) dans une solution de NaCl à 30°C en utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et le bisulfite de sodium ($NaHSO_3$) comme amorceur. Ils ont observé que le copolymère AMVPPS obtenu présente un très bon pouvoir flocculant pour les suspensions de kaolin anionique et d'hématite cationique et la performance de la floculation de copolymère est supérieure à celle de polyacrylamide pur (PAM). Un comportement d'anti-polyélectrolyte est aussi observé en augmentant le pourcentage de 4-VPPS dans le copolymère.

I.4. Applications

Les copolymères dérivés des polyacrylamides (PAM) sont des intrants importants pour le traitement des eaux potables et les eaux usées suite à leurs propriétés de coagulation et de floculation provenant des effets synergiques de la neutralisation des charges et de l'adsorption [41, 42]. Ils sont utilisés comme agent épaississant dans la récupération du pétrole [43]. Par copolymérisation avec le N,N-méthylène-bis-acrylamide, l'acrylamide donne un polymère tridimensionnel qui est utilisé comme polymère super-absorbant ainsi que pour l'éthanchéification des constructions souterraines [44].

Les copolymères dérivés des vinylpyridines (VP) ont des utilisations dans les produits synthétiques, dans les caoutchoucs et dans la teinture des fibres acryliques. Les polyélectrolytes à bases des vinylpyridines sont utilisés comme échangeurs d'ions, des flocculants ou des émulsifiants [45]. Les copolymères VP-acide acrylique ou acide méthacrylique sont solubles dans l'eau dans tout le domaine du pH. Une couche amphotère de ce matériau destinée à l'utilisation pharmaceutique, peut être préparée à partir de ces copolymères [46]. Nous pouvons fabriquer des membranes à base de P4VP. Ces derniers ont une excellente stabilité thermique (décomposition thermique entre 270 et 350 °C et une très bonne conductivité [11].

L'application importante du poly (vinylpyridine) et de l'acrylamide a poussé les auteurs à chercher d'autres applications en combinant les deux en même temps. Les copolymères à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine trouvent aussi de nombreuses applications comme agent floculant, stérilisant, inhibiteur de corrosion et capteur des métaux... [38-40].

PARTIE II : CONCEPTS DE LA POLMÉRISATION ADIABATIQUE

II.1. Définition d'un processus adiabatique

En thermodynamique, une transformation est dite adiabatique (du grec *adiabatos*, « qui ne peut être traversée ») si elle est effectuée dans un milieu sans aucun transfert thermique qui intervient entre le système étudié et le milieu extérieur.

Des lois cinétiques de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide ont été établies en obéissant aux hypothèses suivantes [47]:

- Le monomère et le polymère ont les mêmes capacités de chaleur (0,5 cal/mol.°C).
- Pas de perte d'eau par évaporation.
- Toute chaleur produite résulte de l'augmentation de la température du mélange.

La température augmente rapidement dans ces conditions à cause de la chaleur de la polymérisation qui reste dans le milieu intérieur sans échange thermique avec le milieu extérieur.

II.2. Utilisation de la technique adiabatique dans la polymérisation

Les risques potentiels associés aux comportements thermiques des processus chimiques exigent qu'une étude de la stabilité qui doit être effectuée avant de réaliser la réaction pour assurer la sécurité du processus, manipuler et stocker les réactifs et les produits. Un des aspects essentiels d'évaluer les risques de la stabilité thermique est le développement d'une méthodologie d'analyse thermique en utilisant différentes techniques calorimétriques.

Un processus d'auto-chauffage incontrôlé lors d'une réaction chimique peut causer une explosion thermique. En général, la majorité des accidents qui ont lieu au cours d'une réaction sont dus aux erreurs humaines ou à l'absence des mesures de sécurité. De plus, il est connu que les réactions de polymérisation sont caractérisées par une forte exothermicité et une cinétique auto-accélérée, ce qui rend le système étudié dans une situation difficile à contrôler. Plusieurs types de monomères comme l'acrylamide, l'acrylate et le méthacrylate sont, en général, hautement réactifs et dégagent une grande chaleur qui conduit à une

augmentation brutale de la pression durant leur polymérisation. Par conséquent, une réaction de polymérisation peut causer des dégâts considérables dans le cas de l'ignorance des mesures de sécurité. Après des analyses et des développements de quelques accidents causés par les réactions exothermiques, il a été trouvé que la plupart des erreurs commises par l'expérimentateur sont dues à la mauvaise compréhension de la chimie de la réaction étudiée et à la structure médiocre des réacteurs utilisés [48].

Pour une meilleure protection et pour éviter les dégâts causés par les réactions exothermiques, il est conseillé d'utiliser un réacteur adiabatique qui sert à conserver le mélange réactionnel dans un environnement isolé de l'extérieur.

La calorimétrie adiabatique est une technique qui a été introduite comme une mesure importante pour éviter les risques d'une réaction chimique exothermique [49].

La polymérisation de l'acrylamide est souvent effectuée dans des conditions adiabatiques. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été consacrées pour étudier la cinétique de cette réaction [50].

On effectue des polymérisations adiabatiques afin de préparer des polymères de haut poids moléculaire. Dans le cas des solutions concentrées en acrylamide, on remarque une augmentation brutale de la viscosité qui conduit à la formation de produits insolubles dans l'eau à cause des interactions intermoléculaires ce qui pose des énormes problèmes. Ce phénomène est connu sous le nom : effet de Trommsdorf ou effet de gel. Toutes ces complications peuvent être largement évitées en effectuant la polymérisation dans un régime adiabatique où la température augmente d'une façon remarquable à cause de la chaleur de la polymérisation et le processus est caractérisé par une faible viscosité, ce qui fait accroître la flexibilité des macromolécules, réduire les interactions intermoléculaires et rendre la polymérisation des solutions concentrées de l'acrylamide possible.

La polymérisation adiabatique s'effectue généralement dans un réacteur spécial appelé "Dewar", il est équipé d'un agitateur, un flux d'un gaz inerte et un thermomètre.

II.3. Le réacteur adiabatique

Un réacteur fonctionne en marche adiabatique lorsqu'il n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur. Le transfert thermique est nul : $\partial Q = 0$. Il en résulte que la chaleur absorbée ou dégagée par la réaction est prise ou cédée au milieu réactionnel lui-même, qui se refroidit ou s'échauffe proportionnellement à l'avancement de la réaction.

L'acrylamide a été polymérisé dans un réacteur adiabatique, qui se constitue d'un récipient en aluminium avec une très mince couche interne d'un revêtant organique [51]. Il

est équipé d'un élément de chauffage pour augmenter la température du contenu au dessus de la température initiale (30°C), enrobé par une couche épaisse de mousse de polyuréthane, sa surface extérieure est couverte par l'aluminium.

La figure I.5 montre un modèle d'un réacteur adiabatique. Le réacteur adiabatique (A) contient des parois en acier inoxydable et une lame d'agitation. Le compartiment (B) est muni d'un élément interne de chauffage pour contrôler la température du contenu.

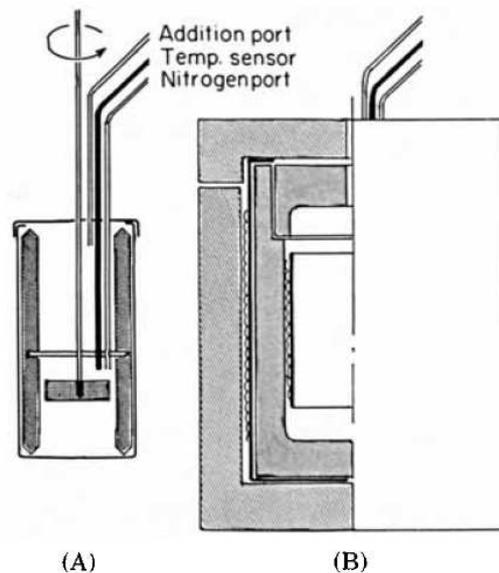


Figure I.5 : Modèle d'un réacteur adiabatique

Ferdinand et al. [52] ont étudié la photopolymérisation adiabatique de l'acrylamide. Ils ont utilisé un couple redox comme un système d'initiation, et la lumière UV pour amorcer la réaction. Cette méthode permet de produire des polymères de grandes masses moléculaires, mais les inconvénients de cette méthode résident dans la difficulté de réaliser le montage réactionnel et la pureté insatisfaisante des polymères obtenus.

La technique de polymérisation adiabatique a été utilisée par Bruno et al. [17] pour préparer les polyacrylamides associatifs hydrophobes, ils ont fait une copolymérisation micellaire de l'acrylamide et le N-octadécylacrylamide. La durée de cette réaction est longue, elle dure 8 heures où la température augmente de 14 à 85°C.

Dans notre cas, on essaiera d'effectuer la copolymérisation adiabatique de l'acrylamide avec la 4-vinylpyridine.

PARTIE III : INHIBITION DE LA CORROSION

III.1. Rappels sur les origines et les facteurs de la corrosion

III.1.1. Définition de la corrosion

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, ce qui conduit à la consommation du matériau ou sa dissolution dans une composante de l'environnement. Les produits peuvent être liquides, solides ou gazeux. La nature physique et chimique de ces produits est importante dans le sens qu'elle influe sur la vitesse de la réaction [53].

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [54].

III.1.2. Types de corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes: uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique et biochimique.

III.1.2.1. La corrosion chimique

Elle peut être causée par les agents atmosphériques (oxygène, humidité anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie). Elle consiste généralement en la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles.

III.1.2.2. La corrosion électrochimique

Elle caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissous. Elle apparaît chaque fois qu'il y a hétérogénéité dans l'un des constituant du couple formé par le métal et le réactif qui a pour conséquence la formation des piles ou des micro- piles, c'est-à-dire des anodes et des cathodes sur la même partie métallique. La corrosion de la partie anodique est accompagnée du passage d'un courant dans l'électrolyte, courant qui va de l'anode vers la cathode.

III.1.2.3. La corrosion biochimique

Cette forme d'attaque se reconnaît à certaines caractéristiques, selon que les microorganismes agissent sur le procédé de corrosion, d'une ou plusieurs façons:

- ✓ par action directe sur le taux de réaction anodique ou cathodique.
- ✓ par création des milieux corrosifs.

- ✓ par croissance et multiplication des micro-organismes, qui favorisent la création des cellules électrolytiques à la surface.

III.1.3. Formes de corrosion

Selon les produits et les aspects des formes de la corrosion, on distingue :

III.1.3.1. La corrosion uniforme

Dans ce cas la perte de la matière est plus ou moins régulière sur toute la surface (métaux exposés en milieux acides).

III.1.3.2. La corrosion galvanique

Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux, la dégradation du métal le moins noble s'intensifie.

III.1.3.3. La corrosion caverneuse

C'est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique.

III.1.3.4. La corrosion par piqûre

Elle se trouve le plus souvent chez les aciers inoxydables dans des solutions neutres ou faiblement acides en présence d'anions, notamment les ions Cl⁻.

III.1.3.5. La corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent il s'agit des phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.

III.1.3.6. La corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

III.1.3.7. La corrosion érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

III.1.3.8. La corrosion sous contrainte

Elle résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique ce qui conduit à la fissuration du métal.

III.1.4. Facteurs influençant la corrosion

Le comportement d'un matériau vis-à-vis la corrosion dépend de plusieurs facteurs :

- La composition du métal (structure métallurgique, composition chimique...).
- La composition chimique de l'environnement.
- Les sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement,...).

- Les paramètres physiques (température, convection,...).

III.2. Inhibiteurs de la corrosion

III.2.1. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Néanmoins, celle retenue par la Nationale Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'il est ajouté à un environnement en faible concentration [55].

III.2.2. Caractéristiques essentielles d'un inhibiteur

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple le risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- être stable aux températures d'utilisation.
- être efficace à faible concentration.
- être compatible avec les normes de non-toxicité.
- être peu onéreux.

III.2.3. Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs. Celles-ci se distinguent les unes des autres de diverses manières :

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Les mécanismes d'interfaces et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

L'utilisation des molécules organiques est actuellement préférée à celles des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous produits de l'industrie pétrolière [56]. 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 (-NH₂),

- le radical mercapto (-SH),
- le radical hydroxyle (-OH),
- le radical carboxyle (-COOH).

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

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 (figure I.6) [57].

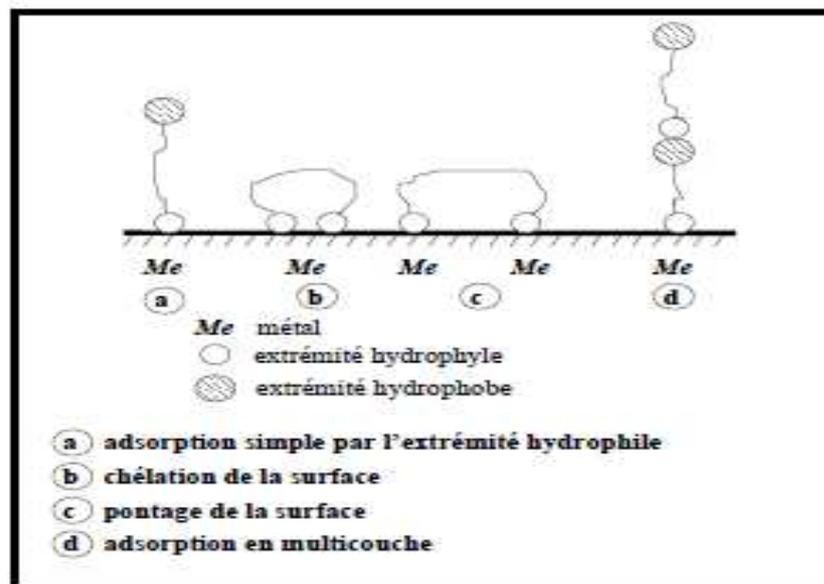


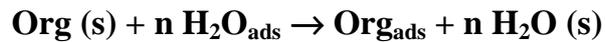
Figure I.6: Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [57].

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 leurs produits de dissociations qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions sont les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ...les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyde OH^- .

III.2.4. 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 [58], 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.

III.2.5. Mode 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 de l'électrolyte.

III.2.5.1. Adsorption physique (*physisorption*)

L'adsorption physique (formation des liaisons faibles) 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).

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 [59] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorures est 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_2SO_4 [60].

III.5.2.2. Chimisorption

La chimisorption Consiste à la mise en commun des électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique. Ceci engendre la formation de liaisons chimiques plus stables ayant des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité, des doublets non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, ... (tous ces atomes se distinguent des autres par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est un mécanisme irréversible.

III.3. Isothermes d'adsorption

Un 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 [61]. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption.

III.3.1. Isotherme de Langmuir

Dans ce cas, on suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte θ et que la fraction non recouverte $(1-\theta)$ réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur. Le rapport $\frac{\theta}{1-\theta}$ est lié à la concentration par l'équation de Langmuir.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = A.C.\exp^{-\Delta G^{\circ}_{ads}/RT} \quad (1)$$

où:

A: une constante indépendante de la température

C: la concentration de l'inhibiteur en solution

ΔG°_{ads} : l'énergie libre d'adsorption

R: la constante des gaz parfaits

T: la température.

Expérimentalement la variation $\log \frac{\theta}{1-\theta}$ en fonction de $\log C$ est une droite de pente égale à l'unité. Rappelons que la théorie de Langmuir repose sur les considérations suivantes :

- ✓ l'interface métallique contient un nombre limité de sites d'adsorption et chaque site fixe un centre actif de l'inhibiteur.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre molécules adsorbées sur des sites voisins et leur désorption à partir d'un site occupé se fait d'une manière indépendante.
- ✓ La chaleur d'adsorption est la même pour tous les sites. Elle est donc indépendante du taux de recouvrement θ .

III.3.2. 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 moyens 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 exprimé par la relation suivante [62]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta G_0^{\circ} - fRT\theta \quad (2)$$

Où

ΔG_{ads}° : énergie standard d'adsorption correspondante au recouvrement complet de la surface.

ΔG_0° : énergie standard d'adsorption correspondante à un recouvrement nul de la surface.

f : constante d'hétérogénéité énergétique de la surface.

L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$KC = \frac{\exp(f\theta) - 1}{1 - \exp[-f(1 - \theta)]} \quad (3)$$

Où

$$f = \frac{1}{RT} \times \frac{\delta \Delta G_{ads}^{\circ}}{\delta \theta} \quad (4)$$

pour les valeurs de f ($K.C \gg 1$ et $K.C \exp(-f) \ll 1$) l'équation de Temkin devient alors :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln KC \quad (5)$$

II.3.3. Isotherme de Frumkin [63]

L'isotherme de Frumkin est établi par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées. Il est caractérisé par la relation suivante qui exprime le taux de recouvrement en fonction de la concentration.

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-f\theta) = KC \quad (6)$$

Où

K: la constante d'équilibre de l'adsorption ou coefficient d'adsorption.

C: la concentration en inhibiteur.

f: le paramètre d'énergie.

L'allure de la courbe de θ 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 reliée à l'énergie d'adsorption par la relation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp \frac{\delta \Delta G_{ads}^{\circ}}{RT} \quad (7)$$

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 $f \gg 0$.

Concernant l'applicabilité de ce modèle et d'après Scakalarsha Smoalowski et Warzorek [64], l'adsorption des composés aliphatiques (acides, alcools et amines) sur l'acier dans H_2SO_4 obéit à l'isotherme de Frumkin.

III. 4. Méthodes utilisées dans l'étude de la corrosion

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur les quelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie, les méthodes électrochimiques stationnaires et les méthodes électrochimiques transitoires.

III.4.1. La gravimétrie

Les mesures de perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Elle

consiste à mesurer la perte de masse Δm subit par un échantillon de surface S pendant un temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion W_{corr} est donnée par l'expression suivante :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{t.S} (mg.h^{-1}.cm^{-2}) \quad (8)$$

Où

Δm : perte de masse (exprimée en mg)

t : temps d'immersion (exprimé en heure)

S : surface (exprimée en cm^2)

L'efficacité inhibitrice (E_W %) d'un composé 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 calculée à partir de la relation suivante :

$$E_W \% = \left(1 - \frac{W_{Corr}}{W_{Corr}^{\circ}}\right).100 \quad (9)$$

où W_{Corr} et W_{Corr}° sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

III.4.2. Les méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories: méthodes stationnaires et transitoires.

III.4.2.1. Méthodes stationnaires

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 [65].

➤ *Courbe 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. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal en 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) et les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation d'un

film inhibiteur. En effet la présence de ce film formé peut se caractériser sur les courbes par l'invariance du courant sur large domaine de surtension appliquée.

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 un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu qu'en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence.

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation. Le tracé des courbes courant tension est délicat car l'état stationnaire est dans la plupart des cas assez lent à s'établir, surtout dans le domaine anodique. Ces tracés sont effectués point par point en maintenant soit la tension fixe (tracé potentiostatique), soit le courant fixe (tracé galvanostatique), de façon à obtenir respectivement un courant ou une tension quasi-stationnaire. Cependant le mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage très petite permet aussi d'avoir des conditions quasi-stationnaires [65].

La figure I.7 montre la courbe de l'intensité en fonction du potentiel.

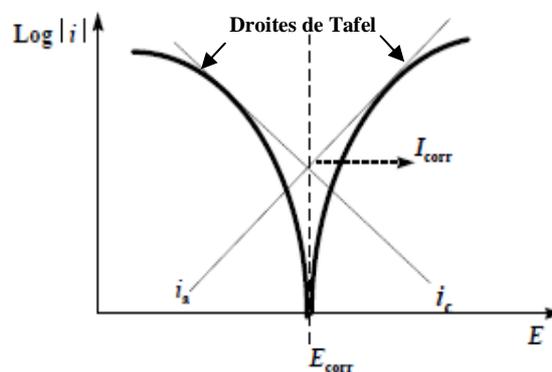


Figure I.7: Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure

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

$$E_I \% = \left(1 - \frac{I_{\text{Corr}}}{I_{\text{Corr}}^{\circ}}\right) \cdot 100 \quad (10)$$

où I_{Corr} et I_{Corr}° sont respectivement les valeurs de densité de courant de corrosion avec et sans inhibiteur, déterminé par l'extrapolation des droites de TAFEL au potentiel de corrosion.

III.4.2.2. Méthodes transitoires

Les méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

➤ **Méthode impulsionnelle (la chronoampérométrie)**

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique est intéressante dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, car elle permet d'avoir accès à l'évolution des cinétiques de formation du film selon différentes conditions expérimentales (température, concentration en inhibiteur, vitesse de rotation de l'électrode...). De plus la mesure de courant résiduel (courant mesuré à la fin du temps d'acquisition) donne une bonne estimation de la compacité et de l'efficacité de la couche barrière formée à l'interface [66].

➤ **Méthode à balayage en potentiel (Voltamétrie)**

Les mesures de la voltamétrie cyclique reviennent à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparitions et/ou disparitions des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction). Certains paramètres tels que la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de quelques réactions. Dans l'étude des inhibiteurs, cette technique a été mise en œuvre notamment pour caractériser l'adsorption des molécules inhibitrices au matériau et ce dès la première minute d'immersion.

➤ **Méthode par modulation (la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE)**

La force de cette technique par rapport aux précédentes est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences. Lorsque la fréquence appliquée diminue, il apparaîtra la contribution des étapes les plus lentes comme par exemple les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [67]. 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 globale [68]. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdal de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur (figure I.8).

La représentation des deux composantes polaires, $|Z|$ et φ , en fonction de la fréquence ω est appelée diagramme de Bode, par contre la représentation dans le plan complexe (Z_r vs. Z_j) prend le nom de diagramme de Nyquist. L'analyse du diagramme d'impédance associé au

système électrochimique apporte des informations, sous la forme de capacités et de résistances, associées aux processus électrochimiques qui ont lieu à l'interface.

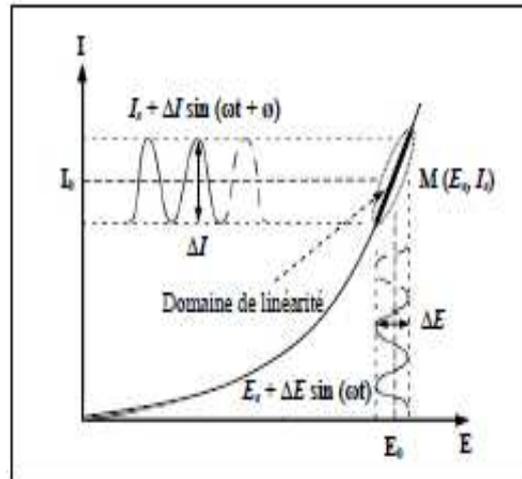


Figure I.8: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Dans ce cas, l'efficacité d'inhibition ($E_R\%$) est déterminée à partir de

$$E_R \% = \left(1 - \frac{R_p}{R_p^\circ}\right) \cdot 100 \quad (11)$$

où R_p et R_p° sont respectivement la résistance de polarisation avec et sans l'inhibiteur.

PARTIE IV : RETENTION DU COLORANT BLEU D'ANILINE PAR DES SUPPORTS SOLIDES

VI.1. Introduction

Les colorants sont employés dans les industries, comme le textile, le papier, le plastique, le cuir, la céramique, l'encre, la transformation des produits alimentaires.... En effet, leur présence dans les rejets industriels (eaux usées) provoquent d'énormes problèmes d'actualité à travers le monde. Les polluants organiques, tels que les colorants sont très toxiques et difficilement biodégradables [69].

VI.2. Généralité sur les colorants

VI.2.1. Structure chimique

Un colorant est une substance qui possède deux propriétés spécifiques et indépendantes l'une de l'autre la couleur et l'aptitude d'être fixée sur un support. D'après la

vieille théorie de **WITT**, la coloration est due à la présence des groupements fonctionnels insaturés dans une molécule, appelés chromophores, absorbants de la lumière : **C=O**, **C=S**, **-C=N-**, **-N=N-**, **-N=O**, **-NO₂**....

VI.2.2. Classification des colorants

Les colorants synthétiques incluent plusieurs variétés structurales des colorants tels que les colorants acides, réactifs, basiques, dispersifs, azoïques, diazoïques, anthraquinoniques et colorants des métaux complexes. On peut les classer selon :

- ❖ La structure chimique.
- ❖ La solubilité.

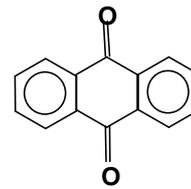
VI.2.2.1. selon la structure chimique

➤ *Colorants azoïques*

Ils sont les plus fréquemment employés. Ils ont un ou plusieurs bandes azo (**-N=N-**) dans leur structure.

➤ *Colorants anthraquinoniques*

Ils englobent dans leur structure la formule de base suivante



➤ *Colorants polyméthiniques*

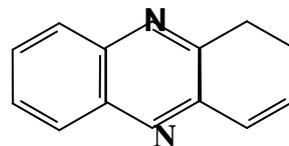
Se sont des colorants qui comporte le groupement chromophore **-CH=** ou **-CR=**

➤ *Colorants diphenylméthane et triphenylméthane*

Ils sont de moindre importance. Leur principale application est la coloration du papier.

➤ *Colorants aziniques*

Ils dérivent de la phénazine et de ses homologues naphthaléniques.



Phénazine

VI.2.2.2. selon la solubilité

➤ *Colorants solubles dans l'eau*

Colorants basiques ou cationiques

Colorants acides ou anioniques

Colorants à complexes métalliques ou métallifères

Colorants réactifs

➤ *Colorants insolubles dans l'eau*

Sont généralement les colorants azoïques et les colorants de cuve quinoniques et les colorants soufrés (ex : pigments).

VI.2.3. Colorant étudié, Bleu d'aniline

VI.2.3.1. Propriétés

L'aniline est un produit naturel et chimique d'importance industrielle. Elle est employée dans certains nombres de fabrication, en particulier dans les industries des colorants. L'aniline est fortement toxique et elle est aisément absorbée par la peau. Les principales utilisations de l'aniline sont dans les polymères, le caoutchouc, les produits agricoles et les industries des colorants.

Le bleu d'aniline, qui est également connu en tant que bleu de méthyle, est un dérivé d'acide trisulfonique de classe de colorant sulfone-phtaleine. C'est un mélange du bleu acide hydrosoluble 22 et bleu acide 93, solide poudreux de couleur bleu violette limpide, de formule chimique $C_{32}H_{25}N_3Na_2O_9S_3$, son nom IUPAC est [[4-[bis[4[(sulfonatophényl) amino] phényl] méthylène] cyclohexa-2,5-diène-1- ylidène]amino]benzène sulfonate de disodium et sa masse molaire est 737.742 g/mol. Il est soluble dans l'eau (70 mg/l) et peu soluble dans l'éthanol (0,4 mg/l). Sa formule développée est indiquée dans la figure I.9.

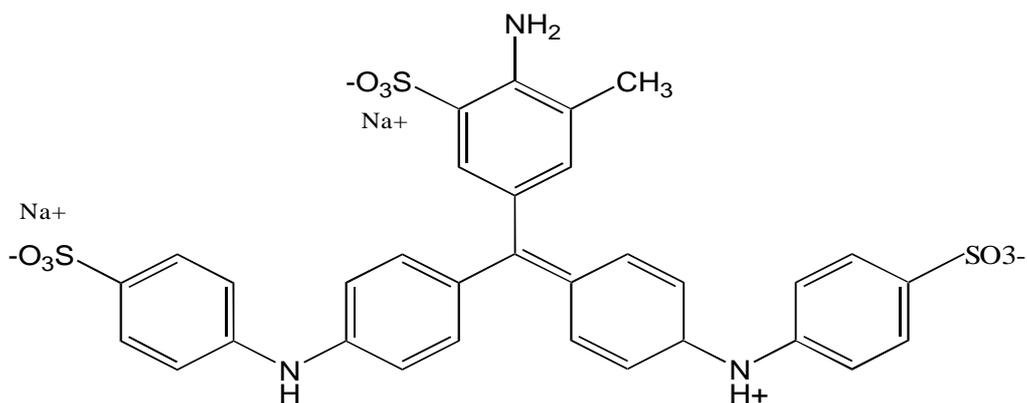


Figure I.9: Structure moléculaire de Bleu de d'aniline

VI.2.3.2. Applications

Ce sont des colorants anioniques qui ont des applications comme des réactifs de laboratoire, en mycologie, en histo-cytologie et en histologie. Sa solution est employée

comme un fluide du support aussi bien qu'une tache pour des mycètes. Le colorant du bleu d'aniline a été longtemps employé comme tache pour « calleux ».

VI.2.3.3. Informations toxicologiques

Toxicité aiguë, pas d'effet d'irritation ni de la peau ni des yeux, nocif en cas d'ingestion et peut irriter le système respiratoire [70].

VI.2.4. Problèmes des colorants dans l'industrie textile

Les problèmes des colorants dans l'industrie textile sont liés à leurs utilisations. En effet, les colorants sont synthétisés suivant la nature du textile. Autrement dit, ce sont les propriétés de chaque type de fibre qui implique l'utilisation d'une telle ou d'une telle famille de colorants. Les colorants sont donc synthétisés suivant les exigences d'une parfaite teinture sans se soucier de ce qu'ils peuvent engendrer comme conséquences, une fois rejetés dans la nature. L'expérience a montré qu'un excès de colorants dans les bains de teinture favorise une meilleure fixation : fibre-colorant. Ainsi une bonne partie de colorants sortent avec les eaux de lavage, après teinture. La complexité des processus de teinture, la multitude de procédés et les différentes phases de chaque technique, rend l'élimination des colorants par des méthodes classiques moins efficace. En effet, certains colorants très solubles dans l'eau donnent une parfaite teinture mais en contre partie, ils provoquent des problèmes au niveau de la station d'épuration quant à leur élimination.

VI.3. Elimination des polluants organiques des eaux usées

Les copolymères dérivés des polyacrylamides (PAM) sont des intrants importants pour le traitement des eaux potables et les eaux usées suite à leurs propriétés de coagulation et de floculation provenant des effets synergiques de la neutralisation des charges et de l'adsorption [39, 71].

Les copolymères vinylpyridines-DVB ont une aptitude excellente dans l'élimination des phénols des eaux usées, due à la présence des groupes pyridines faiblement basiques. Les copolymères à base de PVP ont été utilisés pour l'élimination des composés aromatiques [72] ou les acides carboxyliques [73] des eaux usées.

VI.3.1. Problèmes liés à leurs éliminations

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires, se base sur l'utilisation de la méthode classique du traitement qui comporte deux parties : l'une physico-chimique et l'autre biologique. La partie physico-chimique passe par deux étapes, une pré-floculation caractérisée

par l'ajout de chaux et de sulfate ferreux qui précède la floculation proprement dite. Celle-ci représente la deuxième étape. Elle est réalisée à l'aide des boues activées en excès provenant de la partie biologique. Dans ce cas, ces boues mélangées dans l'eau forment avec des flocons déjà existants des boues facilement décantables.

Dans la partie biologique, l'eau est mise en contact avec les boues activées sous une aération suffisante pour subir la dégradation biologique à l'aide des micro-organismes. Les problèmes de ce type de traitement sont variés, il y a le problème de l'élimination elle-même qui n'atteint pas souvent la totalité de la quantité des colorants dans les eaux. Il y a aussi ceux liés à la technique d'élimination et surtout l'utilisation des boues activées dans la décantation. Cela peut engendrer le risque de la contamination bactérienne par les boues non stabilisées.

VI.3.2. Problèmes liés à la biodégradabilité des colorants

La biodégradabilité des colorants est une question très importante du point de vue environnement. En effet, les boues résultantes du traitement ne sont pas stabilisées au niveau de l'usine. Elles sont abandonnées dans la nature sans aucune couverture sanitaire.

Les deux questions principales qui se posent dans ce cas sont :

- est ce que les colorants sont biodégradables ?
- est ce que les colorants sont toxiques ?

Les travaux effectués sur des colorants textiles, permettent de dire que ces derniers sont plutôt adsorbés sur les boues activées que biodégradés par celle ci. Cela est prouvé aussi par le fait que les boues de rejets sont en général teintées. Les colorants peuvent exister dans les boues de rejet. Ce cas de figure pose d'autres questions : est ce que le phénomène de fixation des colorants par les boues est réversible ?. Autrement dit, est ce qu'il y a un relargage des colorants, en cas de pluie ou autres conditions ?!!

VI.4. Les méthodes d'élimination des colorants

La législation stricte sur la décharge des produits toxiques rend la nécessité de développer des diverses technologies efficaces pour l'élimination des polluants des eaux usées. Différents processus sont actuellement employés comme : les traitements biologiques, les processus membranaires, les processus d'oxydation avancés, les techniques chimiques et électrochimiques et les procédures d'adsorption, sont largement répandus pour enlever les métaux et les composés organiques des effluents industriels.

Le traitement chimique tel que (adsorptions, transformation chimique, incinération, électrocoagulation, ou ozonation) et le traitement biologique ou enzymatique sont efficaces mais plutôt coûteux.

VI.4.1. L'adsorption

VI.4.1.1. Définition

L'adsorption est phénomène de surface par lequel des molécules du gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses [74]. Elle est devenu une méthode efficace et comparable à prix réduit pour la décoloration des eaux résiduaires des textiles. On distingue deux types d'adsorptions:

➤ **Adsorption physique**

Elle est caractérisée par des forces de types Van Der Waals, elle mis en jeu des énergies faibles. Elle ne modifie pas les caractéristiques de l'adsorbat. En plus, il y'a possibilité d'avoir une fixation multicouche.

➤ **Adsorption chimique**

Elle entraîne une modification de la structure chimique de l'adsorbat avec formation des monocouches uniquement. Les énergies mises en jeu sont plus élevées.

VI.4.1.2. Différents types d'adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique ou de nature minérale. Ils sont employés tels que ou après traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont: l'argile, charbon actif, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques [75].

➤ **Adsorption sur argile**

L'argile sert à insérer toute espèce cationique organique (colorant) entre ses feuillets et par conséquent avoir une eau décolorée. Les argiles naturelles semblent être une alternative économique pour les pays sous développés à cause de leurs abondances. Des études ont également montré que le coût de l'utilisation d'une argile est 10 fois moins que celui du charbon actif. D'autres travaux ont prouvé que les argiles modifiées chimiques représentent une nouvelle classe d'adsorbants minéraux [10].

➤ **Adsorption sur charbon actif**

Les charbons actifs sont des adsorbants très utilisés à l'heure actuelle pour le traitement de l'eau avant rejet dans le milieu naturel. Plusieurs qualités des charbons actifs

sont disponibles sur le marché, le choix du matériau employé doit être effectué en fonction de l'objet précis. Le charbon actif élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en faisant s'accumuler à sa surface. Les propriétés de cette adsorption dépendent principalement des dimensions particulières, porosités, teneurs en cendres, degrés de carbonisation et l'adsorbant utilisé. Le charbon actif peut fixer une grande variété de molécules organiques, soit en les piégeant dans ces pores par absorption ou en les liant chimiquement par adsorption [76]. Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, en grains ou sous forme de fibre.

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100µm avec un diamètre moyen de entre 15 et 25µm. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion. La vitesse d'adsorption est très rapide. Il est utilisé préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisés en pharmacie comme des décolorants des huiles, des vins, des sucres et liquides organiques [77]. Tandis que les charbons actifs granulaires sont caractérisés par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Ils sont préférentiellement utilisés pour l'adsorption des gaz, des vapeurs et couramment pour le traitement de l'eau [78]. En effet, depuis quelques années, les fibres de charbon actif suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre [79, 80].

VI.4.1.3. Mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposé en quatre étapes: transfert de la particule (étape très rapide) suivi par un déplacement de l'eau jusqu'à être en contact avec le charbon (étape rapide), puis la diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration (étape lente) et en fin adsorption dans le micropore (étape très rapide).

VI.4.2. Méthodes biologiques

Ces méthodes se limite en générale à la dégradation par oxydation ou par réduction. La dégradation des colorants pour le traitement environnementale a été prêté intensivement l'attention. Deux genres de voies de dégradation ont été principalement étudiés. La première voie est une dégradation d'oxydation des colorants azoïques, tels que l'oxydation photocatalytique par la lumière Ultraviolette ou solaire en présence d'oxydant de peroxyde

d'hydrogène et un catalyseur tels que TiO_2 . La deuxième est une dégradation de réduction avec un enzyme ou microbe.

VI.4.3. Coagulation

Le traitement de coagulation des eaux usées par le chlorure ferrique et sulfate d'alumine a également été étudié en détail. Il ont montré que l'élimination de la matière organique s'effectue de façon séquentielle, et que la nature des espèces coagulantes formées est fortement influencée par les réactions qui se produisent entre les espèces hydrolysées du fer et les anions complexant de la solution tels que le phosphate [81].

VI.4.4. Utilisation des composites

VI.4.4.1. Définition

Un matériau composite est constitué de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de nature différente, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément [82].

VI.4.4.2. Généralités

Un matériau composite est constitué d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase continue est appelée la matrice. La phase discontinue présente usuellement des propriétés mécaniques (rigidités et résistances) supérieures à celle de la matrice et est notée renfort. Les propriétés des matériaux composites résultent des propriétés des matériaux le constituant, de la distribution géométrique des renforts, du taux volumique de renfort, de la nature des interfaces renforts/matrice, du procédé de fabrication...

Les matériaux composites sont aujourd'hui principalement utilisés industriellement pour différentes raisons: Excellent rapport masse / rigidité / résistance en comparaison des matériaux métalliques, matériaux à très faibles coefficients de dilatation thermique, intéressants pour les applications satellites, ayant de bonnes propriétés acoustiques, transparence aux ondes électroniques, bonne résistance aux feux,.... Par conséquent, les matériaux composites sont actuellement très utilisés dans l'industrie et particulièrement dans les domaines aérospatial et aéronautique, où les gains de masse sur structures sont stratégiques.

Il existe différentes familles de matériaux: les métaux, les plastiques, les composites, etc...Le principal intérêt de l'utilisation des composites provient de ses excellentes caractéristiques spécifiques, mais leur faible taux d'utilisation revient à son coût encore élevé. On distingue deux types de composites.

➤ *Les composites grandes diffusions (GD)*

Ils représentent 95% des composites utilisés. Ce sont en général des plastiques renforcés (armés) par des fibres courtes. Les principaux constituants de bases sont les résines polyesters (95% des résines thermodurcissables) avec des fibres de verre (plus de 99% des renforts utilisés).

➤ *Les composites hautes performances (HP)*

Ils sont utilisés principalement dans l'aéronautique, avec un coût élevé. Les renforts sont des fibres longues. Ils possèdent des propriétés mécaniques largement supérieures à celles des métaux.

VI.4.4.3. Avantage des matériaux composites

Ils possèdent une grande résistance à la fatigue et un faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur et de la corrosion. Ils sont aussi insensibles aux produits chimiques "mécaniques" comme les graisses, huiles, liquides hydrauliques, peintures, solvants, pétrole.

VI.4.4.4. Composite à base du P4VP

On peut citer des composites à base P4VP qui ont fait l'objet de quelques études:

Les résines 4-vinylpyridine-divinylbenzene quaternisées par réaction avec l'acide sulfurique H_2SO_4 ont été servies à retenir le chrome à partir des rejets industriels [83].

Les 4-vinylpyridine quaternisées par le 1-bromooctane (P4VP-C₈Br) ont été utilisés aussi pour la rétention des ions de chrome hexavalent Cr(VI). Ces copolymères présentent une cinétique de rétention rapide vis-à-vis le Cr(VI) et sont des bons adsorbants pour ces ions. Cette cinétique d'adsorption est très rapide et le temps nécessaire pour réduire presque complètement les ions du Cr(VI) d'une solution de concentration 10^{-4} M est 10 min. La taille des chaînes macromoléculaires a une influence déterminante sur la rétention du Cr(VI) [84].

Des supports sels de P4VP-bentonite ont été utilisés pour l'élimination des ions chrome hexavalent [Cr(VI)] en solutions aqueuses [10] et la rétention des polluants organiques[85].

R'ios et al. [86] ont utilisé le P4VP quaternisé par le 1-bromohexane, le 1-bromooctane et le 1-bromodécane pour la rétention du Chrome hexavalent Cr (VI) en solution aqueuse. Ils ont montré que la rétention augmente lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. La capacité de rétention est de 97,3 % après six minutes de contact.

En effet, L. Donato et al [87] ont utilisé le copolymère P4VP-Polypropylène comme membrane pour la rétention du nanoprofen.

Pour les copolymères à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine), on peut cité les travaux de El-Hamshary et al [38]. Les copolymères obtenus

ont été utilisés comme des capteurs des métaux Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) dans des solutions aqueuses. Ils ont montré que l'élimination de ces métaux dépend du pH du milieu.

Pour les travaux de G. Baojiao et al. [39], Les résultats montrent que le copolymère à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine quaternisé possède plusieurs investigations scientifiques comme agent flocculant, inhibiteur de corrosion,...

En effet Z. Gui et al. [40], ont observé que le copolymère AMVPPS obtenu présente un très bon pouvoir flocculant pour les suspensions du kaolin anionique et d'hématite cationique et la performance de flocculation de copolymère est supérieure à celle de polyacrylamide pure (PAM).

T. Ogata et al. [88] préparent un copolymère à base de 4-vinylpyridine (4VP) et le N-isopropylacrylamide (NIPAAm). Ils ont observé que le copolymère 4VP-NIPAAm obtenu présente un très bon pouvoir flocculant et le copolymère quaternisé a une activité antibactérienne.

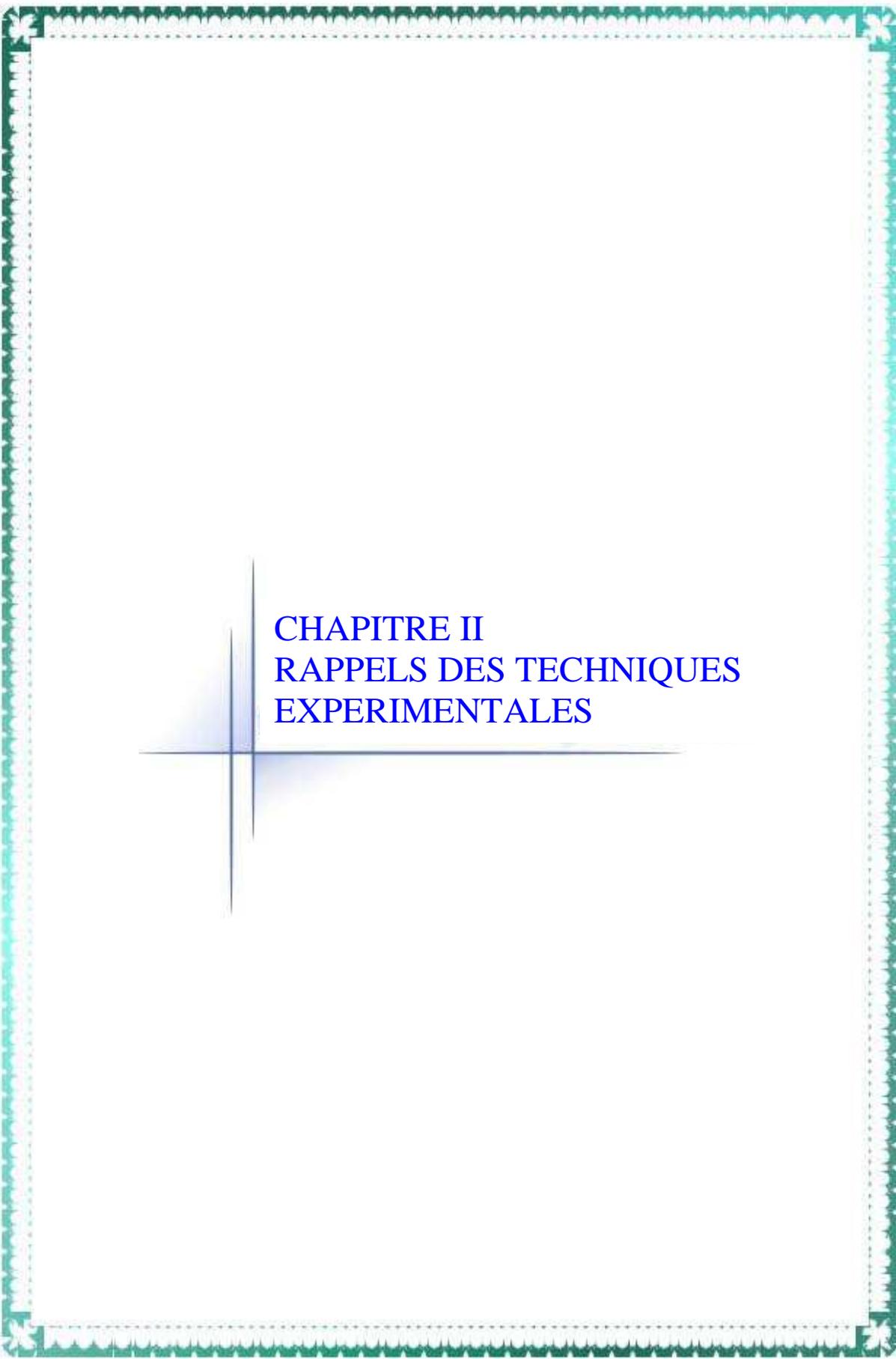
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N.I. Sax, R.J. Lewis, Dangerous properties of industrial materials, 7^{me} éd.vol.II, New-York, Van Nostrand Reinhold Co., 1984.
- [2] W. M. Kulicke, R. Kniewske, J. Klein, Prog. Polym. Sci., 8: 373, 1982.
- [3] K. Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 3^{ème} éd., vol1, New-york, John wiley., 1979.
- [4] Acrylamide poudre et solutions aqueuses, Fiches de données de sécurité. Rungis, Cyanamid SA., 1991.
- [5] A. Pross, K. Platokwski, K. Reichert, Polym. Int., 45(1): 22, 1998.
- [6] T.M. Chen, Y.F. Wang, T. Sakaguchi, Y.J. Li, M. Kitamura, T. Nakayada, I. Sakurai, Eur. Polym. J., 32(11): 1263, 1996.
- [7] I. Cakmak, B. Hazer, Y. Yagci, Eur. Polym. J., 27(1): 101, 1991.
- [8] R. Saito, X. Ni, A. Ichimura, K. Ishizu, J. Appl. Polym. Sci., 69 (2): 211, 1998.
- [9] B. Robert, M. Bolte, J. Lamaire, J. Chem. Phys., Biol., 82: 361, 1985.
- [10] A. Mansri, K. I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, Desalination., 245: 95, 2009.
- [11] H. Q. Jian, W. Z. Yan, T. Z. Ya, Q. Z. Hao, D. L. Jin, Journal of Colloid and Interface Science., 354: 152, 2011.
- [12] Q. D. Chen, S. Xinghai, H. C. Gao, Colloids and surfaces A., physico. Chem. Eng Aspects., 275: 45, 2006.
- [13] S. Malynych, I. Luzinov, G. Chumanov, J. Phys Chem., 106: 1280, 2002.
- [14] I. Benabadji, E. Choukchou-Braham, L. Tannouga, M. F. Guimon, J. Francois, A. Mansri, Phys. Chem. News., 21: 30, 2005.
- [15] E. Choukchou Braham, Thèse de Doctorat. Algérie, Tlemcen; 2007.
- [16] M. Tardi, D. Rouge, P.Sigwalt, Eur. Polym. J., 3: 85, 1967.
- [17] B. Grassl, Z. Zhu, O. Jian, S. Paillet, J. Desbrières, Eur. Polym. J., 43: 824, 2007.
- [18] G. Bastiat, B. Grassl, J. François, J. Colloid and Interface Sci., 289 : 359, 2005.
- [19] E.K. Penott-Chang, L. Gouveia, I. J. Fernandez, A. J. Muller, A. E. Saez, Colloids and surfaces., 8: 038, 2006.
- [20] K. Plochocka, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C., 20(1): 67, 1981.
- [21] F. Candau, Z. Zekhnini, F. Heatley, Macromolecules., 19: 1895, 1986.
- [22] B. Grassl, J. François, L. Billon, Polym. Int., 50 : 1162, 2001.
- [23] M. Rodriguez, J. Xue, L. M. Gouveia, A. J. Muller, A. E. Saez, J. Rigolini, B. Grassl, Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects., 373: 66, 2011.
- [24] R. Ha, S. Hou, Gaofenzi Xuebao 570, Oct. 1993, Chem. Abstr., 122, 161506x, 1995.

- [25] R. R. Dreisbach, J. L. Long, (to Dow Chemical), U.S. Pat., 3, 011, 917, 1961.
- [26] G. Berg, H. Blumel, M. Glothe, (to Chemische Werke Huls), U.S. Pat., 3, 476, 642, 1969.
- [27] A. Mansri, Y. Frère, C. Chovino, P. Gramain, *Designed Monomers and Polymers.*, 3: 55, 2000.
- [28] U. P. Strauss, E. G. Jackson, *Journal of Polym. Sci.*, 6: 649, 1951.
- [29] U. P. Strauss, S. J. Assony, E. G. Jackson, L. H. Layton, *J. Polym. Sci.*, 9: 509, 1952.
- [30] U. P. Strauss, N. L. Gershfeld,; E. H. Crook, *Journal of Phys. Chem.*, 60: 577, 1956.
- [31] K. Ishizu, Y. Kashi, T. Fukutomi, T. Kakurai, *Macromoleculaire Chem.*, 183, 3099, 1982.
- [32] A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Sid-Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Mansri, *Corrosion Science.*, 46: 2421, 2004.
- [33] S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, B. Hammouti, *Res, Chem, Intermed.*, 4: 0547, 2012.
- [34] C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon, F. Baros, M. L. Viriot, *Polymer.*, 36: 2095, 1995.
- [35] C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon, *Macromolecular Symposia.*, 102: 233, 1996.
- [36] L. Lucien, D. Christine, B. Alain, C. Robert, L. Pierre, *Eur. Polym. J.*, 33: 1099, 1997.
- [37] A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, *Eur. Polym. J.*, 37: 33, 2001.
- [38] H. El-Hamshary, M. El-Garawany, F. Assubaie, M. Al-Eed, *J. Polym. Sci.*, 89, 2522, 2003.
- [39] G. Baojiao, L. Yuexian, J. Hongfang, *J. Poly. Int.*, **52**: 1468, 2003.
- [40] Z. Gui, J. Qian, Q. An, H. Xu, Q. Zhao, *J. Eur. Polym.*, 45:1403, 2009.
- [41] J.W. Qian, X.J. Xiang, W.Y. Yang, M. Wang, B.Q. Zheng , *Eur. Polym. J.*, 40: 1699, 2004.
- [42] S. Huang, J. Xiao, Z. Ye, *Journal of South China, University of Technology*, 24: 107, 1996.
- [43] A. Mansri, L. Tannouga, J. Desbrières, *European Polymer Journal.*, 43: 540, 2007.
- [44] M. Fontanille, Y. Gnanou, J. M. Lehn, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, Paris., 2005.
- [45] W.P. Shyluk, *J. Polym. Sci.*, 6 : 2009, 1969.
- [46] T. Ida, S. Kirshi, S. Takahashi, I. Utsumi, *J. Pharm. Sci.*, 51: 1061, 1962.
- [47] V. F. Kurenkov, T.A. Baiburdiv, L.L. Stupen'kova, *Polym. Sci. USSR.*, 29: 388, 1987.
- [48] J. A. Barton, P. F. Nolan, *J. Hazard, Mat.*, 14: 233, 1987.

- [49] G. Maschio, J. A. Feliu, J. Ligthart, I. Ferrara, C. Bassani, J. Thermal analysis and calorimetry., 58: 201, 1999.
- [50] A. M. Ross, K. O. Chin, M. R. Christine, M. H. John, Makromol. Chem., 184: 1885, 1983.
- [51] A. K. Theresa, R. Ferdinand, J. of app. Polym. Sci., 28: 633, 1983.
- [52] R. Ferdinand, H. C. Connie, K. C. Wayne, A. R. Mary, J. App. Polym. Sci., 30: 1629, 1985.
- [53] K. E. Heusler, D. Landlot, S. Trassati, Pure and Appl. Chem., 61: 19, 1989.
- [54] R.M. Latanision, Mater. Perform., 26: 9, 1987.
- [55] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection., 4: 79, 1965.
- [56] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere, G. Beranger, G. H. Mazilles, Mecanique et Ingenierie des Materiaux. Lavoisier. Paris, Hermes Science Publications., 245, 2002.
- [57] D. C. Zocher, Mater. Perform., 15: 33, 1976.
- [58] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc., 111: 736, 1965.
- [59] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill., 1981.
- [60] T. Murakawa, N. Hackerman, Corros. Sci., 4: 387, 1964.
- [61] G. TrabANELLI, G. Bruno, C. Monticelli, M. Foganolo, Proc. Int. Congr. Met. Corr., 4: 134, 1984.
- [62] A. Yuit, G. Bereket, A. Balban, B. Eik, J. Appl. Electrochem., 35, 2005.
- [63] A.N. Frumkin, Z. Phys. Chem., 166: 466, 1925.
- [64] Z. Szkiarska-smialowska, G. Weiczorek, Ibid., 5: 453, 1971.
- [65] W. Neil, C. Gauard, Corros. Sci., 36: 837, 1994.
- [66] M. A. Brett, A. R. I. Gomez, J. P. S. Martins, Corros. Sci., 36: 915, 1994.
- [67] E. Schashl, Methods for evaluation and testing of Corrosion Inhibitors, In: Ed. By C. C. Nathan, Nace Houston., 28, 1973.
- [68] N. Hackerman, H. R. Schimidts, Corrosion., 5: 237, 1949.
- [69] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagren, Coors. Sci., 43: 2229, 2001.
- [70] Fiche des données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Edition ENRS-France., 2005.
- [71] S. Huang, J. Xiao, Z. Ye, J. South China University of Technology., 24:107, 1996.
- [72] E. Tsuchida, H. Nishide, H. Nishikawa, Chem. Abstr, Japan., 76: 141, 1976.
- [73] N. Kawabata, J. Yoshida, Y. Tanigara, Ind. Eng. Chem, Prd. Res. Dev., 20: 386, 1981.
- [74] B. Gilot, R. Guirand, Cinétique chimique, Ed. Ellipses Marketing., 2004.

- [75] M. Aslasli, Thèse de Doctorat. Université de Neuchatel, Suisse; 2002.
- [76] V. François, Le charbon de bois, rouge et vert édition., 1991.
- [77] S. Piccione, J. E. Urbanic, Impregnation of carbon with silver, U.S. Patent., 3: 294, 1966.
- [78] M. Suuzuki, Adsorption engineering. New York, NY : Else. Sci., 30: 465, 1991.
- [79] N. Costarramone, S. Hazourli, G. Bonnacaze, M. Astrue, Environement Technology., 15: 199, 1994.
- [80] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, Carbon., 42: 83, 2004.
- [81] R. Desjardins, Traitement des eaux 2^{ème} Edition , Ecole polytechnique de Montrial; 1990.
- [82] D. Berthelot, Matériaux composites, Masson., 1996.
- [83] E. Piskin, K. I. Kesinci, O. Genc, J.Appl.polym. Sci., 59: 109, 1996.
- [84] Résultats non publié.
- [85] Résultats non publié.
- [86] M. I. Toral, H. E. R'ios, European Polymer Journal., 45: 730, 2009.
- [87] L. Donato, A. Figoli, E. Drioli, J. Pharma. And Biom., 37:1003, 2005.
- [88] T. Ogata, T. Nagasako, Y. Umeki, Reactive and functional polym. A., 67: 700, 2007.



CHAPITRE II
RAPPELS DES TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

II.1. SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

II.1.1. Principe 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, on utilise une référence, par exemple le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. 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 (δ) qui s'exprime en ppm parties par million [1]. Nous avons utilisé la RMN ^1H et la RMN ^{13}C pour la caractérisation de nos échantillons.

II.1.2. Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker (Germany) DMX-500 MHz. Le solvant est le mélange ($\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$).

II.2. SPECTROPHOTOMETRIE ULTRA-VIOLET-VISIBLE

II.2.1. Principes et méthodes

L'absorption moléculaire dans l'UV-visible du spectre électromagnétique présente un très grand intérêt car elle dépend de la structure électronique de la molécule. Un spectre dans l'UV-visible 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 maximum (s) d'absorption (λ_{\max}) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique [1].

Plusieurs techniques instrumentales reposent sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine s'étend de 190 nm à 800 nm.

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:

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

ou:

A: Absorbance

l: longueur du trajet d'absorption

C: concentration molaire et ϵ : coefficient d'extinction molaire

Le spectre, document de base fourni par le spectrophotomètre correspond au tracé des variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en (nm). Lorsque les atomes s'unissent pour former des molécules, il apparaît des orbitales moléculaires (O.M). A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent des orbitales dont les énergies sont les plus basses. L'absorption de photons se traduit par des transitions des électrons engagés dans les O.M. 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 σ des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux orbitales frontières correspondants. Cette transition demande beaucoup d'énergie

- Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition est associée aux groupes carbonyle, thiocarbonyle, nitroso. Elle résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire liante n à une O.M. antiliante π^* . Ce type de transition est rencontré dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques 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 σ^* est observé pour les alcools vers 180 nm. Cette transition est d'intensité moyenne.

➤ Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

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

On voit couramment réunies les quatre types des transitions ci-dessus sur un unique diagramme énergétique.

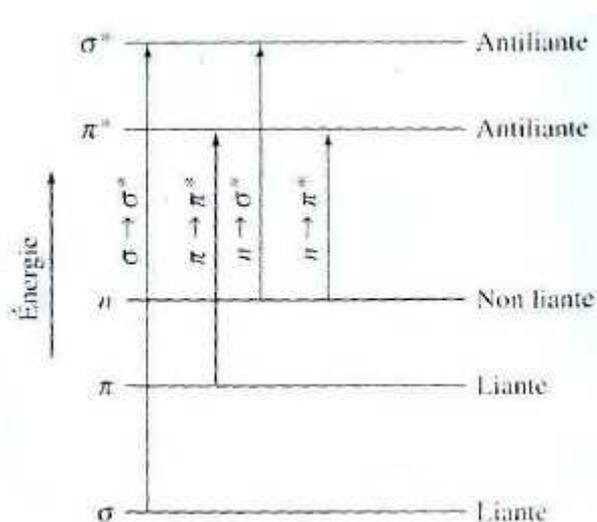


Figure II.1: Graphe comparatif rassemblant les transitions les plus souvent rencontrées dans les composés oxygénés ou azotés.

II.2.2. Appareillage

Nous avons utilisé un spectrophotomètre Shimadzu UV 260. Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1cm.

II.3. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (CES)

II.3.1. Rappels théoriques

II.3.1.1. Principe de la chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) est le nom générique donné à la séparation par chromatographie liquide de macromolécules selon leur taille. Cette technique aussi appelée chromatographie par perméation de gel, elle est fondée sur l'utilisation d'une phase stationnaire qui peut être soit constituée d'un réseau tridimensionnel organique ou un support inorganique (silice).

Outre sa rapidité et la facilité de mise en œuvre, le principal intérêt de la CES est de fournir à l'expérimentateur une information de première main sur la distribution des masses moléculaires de l'échantillon analysé.

Les développements les plus récents concernent l'utilisation de détecteurs de masse (viscosimètre, diffusion de la lumière) couplés au détecteur de concentration habituel. La présence de ces détecteurs permet des analyses des données CES beaucoup plus précises et puissantes comme la distribution des ramifications longues. Cette amélioration a été rendue possible par la formidable expansion de la micro-informatique et les appareils de CES sont à l'heure actuelle, généralement équipés d'une station informatique à laquelle les détecteurs sont reliés et qui permet, à l'aide de logiciels appropriés, l'acquisition et un traitement mathématique très élaboré des données CES.

Le résultat d'une analyse CES est typiquement un graphique représentant la réponse d'un détecteur (ordonné) placé en sortie de colonnes en fonction du volume d'élution chromatographique (abscisse). Il s'agit ensuite de traiter l'information que donne la CES sur la taille des macromolécules éluées, pour ensuite déduire leurs masses moléculaires.

Le principe de fonctionnement de la chromatographie d'exclusion stérique se comprend aisément à l'examen de la figure II.2:

Une phase mobile liquide est injectée en tête de colonne en même temps que l'échantillon polymère en solution. Par l'action d'une pompe, le solvant passe à travers la colonne à une vitesse d'écoulement constante, engendrant un gradient de pression au sein de la colonne. Sous l'effet de la pression, les macromolécules constitutives de l'échantillon passent également à travers la colonne qui est, elle, remplie d'un matériau caractérisé par une distribution de pores et se présentant sous la forme de billes de polymère réticulé

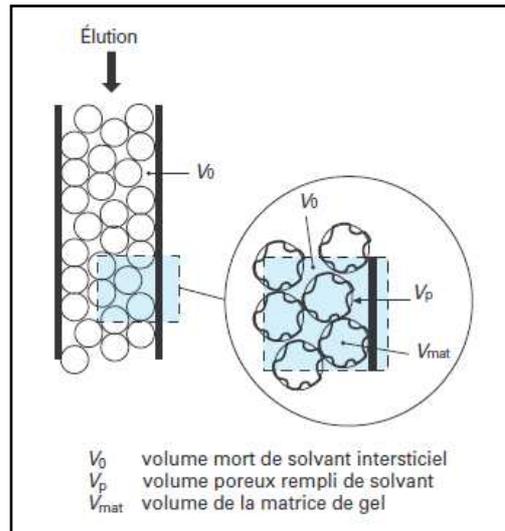


Figure II.2: Représentation de la colonne de CES

En traversant une phase stationnaire, les macromolécules parcourent un chemin plus ou moins long selon leur aptitude à pénétrer dans les pores pendant leur parcours, la distribution de taille des pores sert ainsi à révéler celle des macromolécules, les plus petites d'entre elles ayant accès aux pores de toutes tailles. Quant aux macromolécules les plus grosses, leur volume peut les empêcher de pénétrer dans tel ou tel pore voire les maintenir dans le volume interstitiel ou d'exclusion V_0 de la colonne.

II.3.1.2. Calcul des masses moléculaires

➤ **Calculs classiques:** Comme le chromatogramme CES est une information continue sur la concentration, le traitement de données se fait à partir de « tranches » correspondant à l'acquisition numérisée du chromatogramme. Chaque tranche i est caractérisée par son volume d'éluion V_i et son intensité H_i proportionnelle à la concentration C_i . Les masses moléculaires M_i de chaque tranche sont déterminées par la courbe d'étalonnage $\ln(M_i) = F(V_i)$. La distribution différentielle des masses moléculaires est représentée, après normalisation, par les variations de C_i en fonction de $\ln(M_i)$ et les différentes masses moléculaires moyennes sont les premiers moments de cette distribution. Les masses moléculaires moyennes, en nombre M_n , viscosimétrique M_v , en poids M_w et en Z M_z , peuvent ainsi être calculées par intégration selon les relations suivantes :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i C_i}{\sum_i \frac{C_i}{M_i}} \quad (2)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i C_i \cdot M_i}{\sum_i C_i} \quad (3)$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i C_i \cdot M_i^2}{\sum_i C_i \cdot M_i} \quad (4)$$

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_i C_i \cdot M_i^a}{\sum_i C_i} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (5)$$

L'indice de polydispersité est défini par $I_p = M_w/M_n$ et caractérise la largeur de la distribution ($I_p = 1$ pour les polymères à distribution très étroite et $I_p > 1$ pour les polymères à distribution large).

➤ **Calculs avec la multidétection:** Le couplage avec la spectrométrie (principalement les spectrométries UV et IR) n'apporte pas d'amélioration au calcul des masses moléculaires. Le rapport entre le signal spectrométrique et celui du réfractomètre peut cependant donner des indications sur la distribution en composition, principalement dans le cas des copolymères.

Le couplage viscosimétrique est utilisé principalement avec l'étalonnage universel. Les données viscosimétriques permettent de calculer la viscosité intrinsèque moyenne mais aussi les variations de la viscosité intrinsèque instantanée en fonction de la masse moléculaire. Cela permet de déterminer les coefficients K et a de Mark-Houwink pour les polymères linéaires et de calculer, à l'aide de la courbe d'étalonnage universelle, les masses moléculaires des polymères en unités réelles. Pour les polymères ramifiés (ramifications longues), la comparaison entre la loi expérimentale de viscosité et celle du polymère linéaire de même nature chimique correspondant permet de déterminer la distribution des ramifications longues ou la fréquence des ramifications.

Le couplage avec la diffusion de la lumière a la particularité de fournir la masse moléculaire absolue tout au long de la distribution du polymère, éliminant ainsi l'étalonnage préalable du jeu de colonnes par des standards de distribution étroite. Néanmoins, lorsque cet étalonnage est utilisé avec la diffusion de la lumière, il permet d'évaluer aussi le taux de ramifications longues.

Enfin, la tendance actuelle est la multidétection avec plusieurs détecteurs connectés en série qui fait de cette technique la méthode la plus puissante pour la détermination de la

distribution des masses moléculaires et des ramifications. De nombreuses combinaisons sont possibles pour obtenir plus d'informations sur l'échantillon, mais une combinaison très intéressante est le triple couplage réfractomètre – viscosimètre - diffusion de la lumière qui permet des vérifications croisées sur le comportement des polymères pendant l'élution, spécialement dans des cas très difficiles comme les polymères hydrosolubles chargés (polyélectrolytes) [2]. La comparaison entre les masses moléculaires mesurées par diffusion de la lumière et celles provenant de la détection viscosimétrique et de l'étalonnage universel, dépendant donc des volumes d'élution, permet l'étude des mécanismes de rétention

II.3.2. Instrumentation

Comme le montre la figure ci-dessous (Figure II.3), l'équipement nécessaire au fonctionnement de la CES, est d'une grande simplicité. Outre un réservoir de solvant, cet équipement comporte une pompe capable de pousser la phase mobile à travers un filtre, l'injecteur et enfin les colonnes contenant la phase stationnaire. C'est à travers l'injecteur qu'est introduit une solution diluée du polymère qui est ensuite transporté à travers les colonnes. A la sortie de ces dernières, on trouve généralement un détecteur de concentration. Celui couramment le plus utilisé est le réfractomètre différentiel qui décèle les différences d'indice de réfraction entre celui du solvant pur et celui de l'éluant.

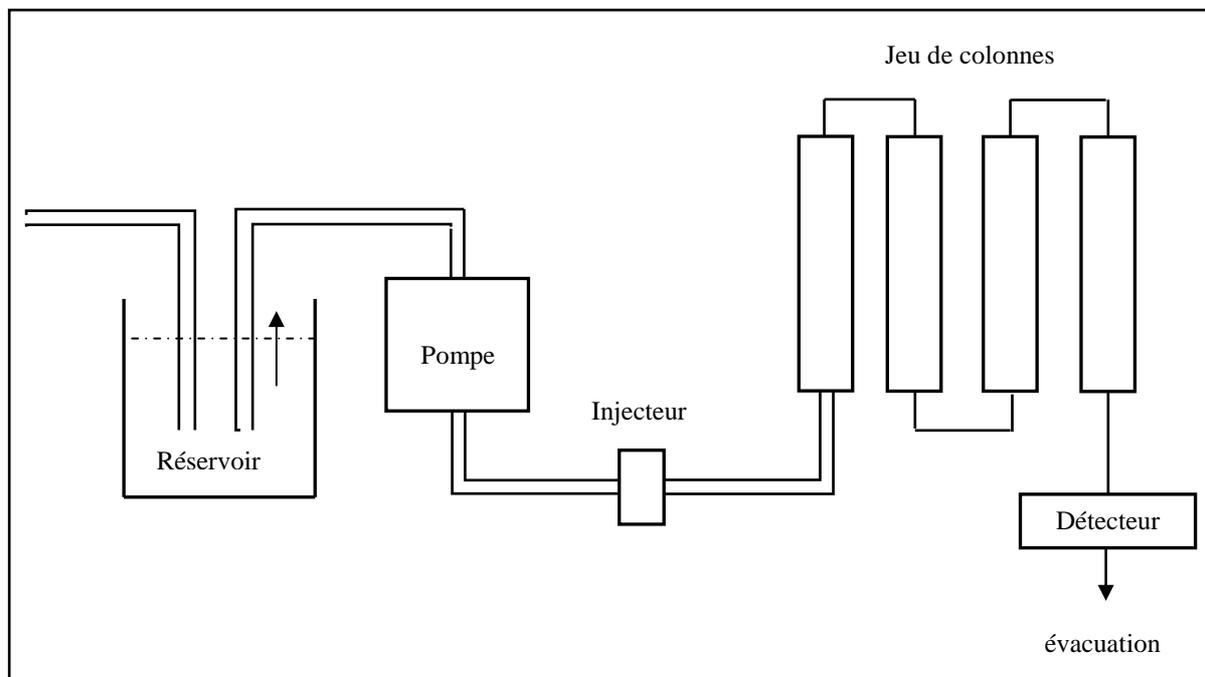


Figure II.3: Représentation schématique d'un appareil CES

La réponse d'un tel détecteur est proportionnelle à la concentration massique du polymère dans l'éluant indépendamment de la masse moléculaire considérée. Certains chromatographes de CES sont également équipés d'un détecteur UV ou IR, qui permet de déterminer la concentration molaire du ou des groupes chromophores portés par la chaîne analysée. Quant à la phase stationnaire remplissant les colonnes, elle est généralement constituée de billes de 5 à 10 μ m et de porosité variant de 10 à 400nm. La matière constitutive de ces billes est soit du styrène réticulé ou de la silice modifiée pour les utilisations faisant intervenir une phase mobile organique. Lorsque le solvant d'éluion est l'eau, on préfère des gels de poly(oxyde de propylène) ou bien de la silice rendue hydrophile en surface. Typiquement, l'expérimentateur injecte de l'ordre de 25 à 100 μ l d'une solution de concentration en polymère inférieure à 1% et applique une vitesse d'écoulement de 1ml/minute.

II.4. VISCOSIMETRIE

II.4.1. Rappels théoriques

L'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. En effet, les perturbations produites sur l'écoulement d'un fluide par la présence de grandes molécules dissoutes dans ce dernier se traduisent par une augmentation de la viscosité du système. Cet accroissement de la viscosité est d'autant plus important que le volume hydrodynamique des macromolécules est plus grand [3, 4]. Outre la détermination des masses moléculaires moyennes, la mesure de cet accroissement viscosimétrique permet de connaître les dimensions macromoléculaires c'est-à-dire atteindre la conformation moyenne du polymère. Cette technique permet également d'obtenir des renseignements intéressants sur les interactions polymère-solvant. Elle est utilisée avec intérêt dans l'étude des polymères ramifiés, de la détermination de la polydispersité des échantillons et dans la mise en évidence des phénomènes d'agréations des chaînes en solution [5]. L'emploi intensif de cette méthode et son avantage résident dans la facilité et la rapidité de sa mise en œuvre et dans la possibilité de l'utiliser dans un très grand domaine de masses moléculaires [6].

II.4.1.1. Définitions et expressions des viscosités

La viscosité est le signe d'une certaine difficulté pour les molécules à se déplacer et à glisser les unes par rapport aux autres. Cette difficulté est due aux interactions intermoléculaires. Dans la pratique, nous désignons par η la viscosité de la solution et par η_0

celle du solvant pur. Cette grandeur η est aussi appelée viscosité absolue (η_{ab}), son unité courante est le poise

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta_{ab}}{densité} \quad (6)$$

L'unité de la viscosité cinématique ($\eta_{ciné}$) est le stockes.

L'addition des molécules de polymère à un solvant augmente invariablement sa viscosité. Pour relier cet accroissement de viscosité aux propriétés du soluté, plusieurs relations exprimant la viscosité sont définies: viscosité relative (η_{rel}), viscosité spécifique (η_{sp}), viscosité réduite (η_{red}), viscosité inhérente (η_{inh}) et viscosité intrinsèque [η].

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 \quad (7)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (8)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \times \frac{1}{C} = \eta_{sp} \times \frac{1}{C} \quad (9)$$

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (10)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (11)$$

où C: concentration du polymère en g/d l ou en g/ ml

η : viscosité absolue de polymère

η_0 : viscosité du solvant

La viscosité intrinsèque d'un échantillon macromoléculaire est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe de η_{red} , à une température donnée. La viscosité intrinsèque possède les dimensions de l'inverse d'une concentration. La viscosité intrinsèque est généralement exprimée en dl.g⁻¹ ou en ml.g⁻¹. Le procédé graphique employé le plus souvent pour déterminer les viscosités intrinsèques [η] pour des solutions de polymères neutres et en régime dilué découle de l'équation empirique de Huggins [7].

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (12)$$

La constante de Huggins (k_H) est indépendante de la concentration. C'est une constante empirique reliée aux interactions hydrodynamiques intermoléculaires.

Les valeurs de cette constante sont généralement comprises entre 0,3 et 0,8 pour les solutions de polymères linéaires [8].

La constante k_H dépend, en outre, de la masse moléculaire du soluté, mais les données expérimentales ne permettent pas de définir un sens de variation avec certitude [9, 10]. Les facteurs qui influent sur les valeurs de la constante de Huggins sont: le gradient de vitesse [10,11], la nature du solvant [12, 13], la masse moléculaire de polymère [11, 14], la ramification [15, 16] et l'agrégation des chaînes [16].

Les viscosités intrinsèques peuvent être également obtenues en extrapolant à dilution infinie les variations linéaires de la viscosité inhérente en fonction de la concentration. Cette dernière dépendance est représentée par la relation de Kraemer et coll. [17].

$$\frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} = [\eta] - k_K [\eta]^2 C \quad (13)$$

où k_K : constante de Kramer

k_K est une seconde constante pour un système polymère-solvant à une température donnée dont la valeur est reliée à la valeur correspondante de la constante de Huggins: $k_H + k_K = 1/2$
 k_K est toujours plus faible que k_H en valeur absolue. La méthode qui procure les meilleurs résultats consiste, à porter simultanément les viscosités réduites et inhérentes en fonction de la concentration [18].

II.4.1.2. Relation entre la viscosité et la masse moléculaire

Staudinger [19] proposait une relation empirique

$$[\eta] = Cte.M \quad (14)$$

Elle est valable que pour les polymères non ramifiés de structure peu flexibles. Pour lever cette ambiguïté, plusieurs chercheurs ont proposé d'autres équations empiriques pour les chaînes macromoléculaires douées d'une bonne flexibilité, en particulier la relation publiée par Mark-Houwink [20] et qui généralise la relation de Staudinger

$$[\eta] = k.M^a \quad (15)$$

où k et a sont des constantes pour un système polymère-solvant-température donné.

Cette formule a été vérifiée pour la première fois expérimentalement par Houwink [21]. La masse moléculaire d'un échantillon fractionné peut être évaluée très facilement à partir de la mesure de sa viscosité intrinsèque, après avoir déterminé les deux constantes k et a de la relation de Mark-Houwink. Mais lorsque la détermination de la masse moléculaire est faite sur un échantillon polydispense l'utilisation de la relation de Mark-Houwink conduit à une masse viscosimétrique \overline{M}_v [5].

$$[\eta] = k.\overline{M}_v^a \quad (16)$$

Dans le cas général, la masse moléculaire moyenne viscosimétrique est toujours comprise entre les masses moléculaires moyennes en nombre \bar{M}_n et moyennes en poids \bar{M}_w .

$\bar{M}_v \cong \bar{M}_w$ lorsque a est égale à l'unité. D'une façon générale $a \cong 0,8$ en bon solvant [5].

II.4.1.3. Détermination des masses moléculaires moyennes

L'application la plus importante et la plus ancienne de la viscosité en chimie macromoléculaire est la détermination expérimentale des masses moléculaires des polymères. Lorsque l'échantillon est supposé isomoléculaire, la viscosité intrinsèque est donnée par la loi de Mark-Houwink :

$$[\eta] = k' M_2^a \quad (17)$$

où k' et a sont des constantes pour un couple polymère-solvant à une température donnée, et a prend des valeurs comprise entre 0,5 et 1.

On en déduit $\text{Log}[\eta] = \text{Log}k' + a\text{Log}M_2$ et le tracé de la droite $\text{Log}[\eta] = f(\text{Log}M_2)$ permet de déduire k' et a .

D'autre part le tracé de $\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$ pour des valeurs de C variables, et l'extrapolation pour

$C = 0$ donne la viscosité intrinsèque.

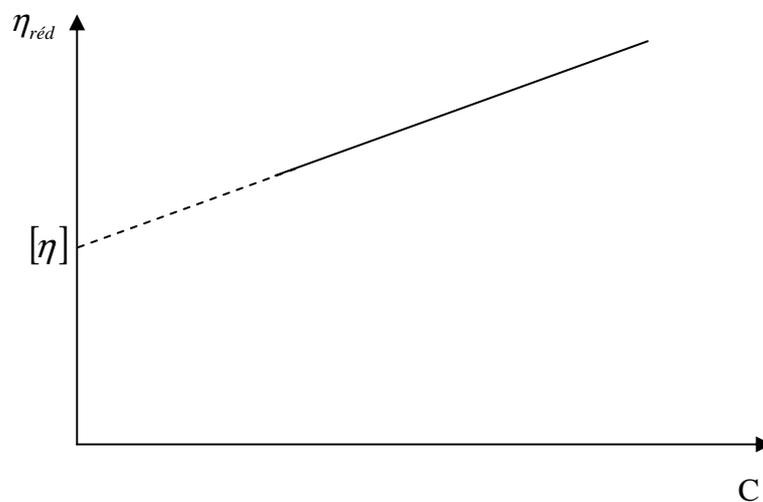


Figure II.4 : Détermination graphique de la viscosité intrinsèque

Lorsque l'on a affaire non plus à des fractions isomoléculaires mais à un système polymoléculaire, la viscosité intrinsèque moyenne est égale à la somme des viscosités intrinsèques des fractions de degré de polymérisation i , affectées de leur masse relative :

$$[\eta] = \sum_i \frac{m_i}{m} [\eta_i] = \frac{\sum_i m_i [\eta_i]}{\sum_i m_i} \quad (18)$$

comme l'on a :

$$[\eta_i] = k' M_i^a \quad (19)$$

$$[\eta] = \frac{\sum_i m_i k' M_i^a}{\sum_i m_i} \quad (20)$$

et comme $\sum_i m_i = \sum_i n_i M_i$ on remplace dans (20) en obtient :

$$[\eta] = k' \frac{\sum_i n_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i M_i} \quad (21)$$

Si l'on définit une masse moléculaire moyenne viscosimétrique par l'expression suivante :

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum_i n_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}}$$

on a :

$$[\eta] = k' \overline{M}_v^a \quad (22)$$

Dans le cas où : $a = 1, \overline{M}_v = \overline{M}_p$, et comme a est en général voisin de 0,7, \overline{M}_v et \overline{M}_p sont souvent assez voisines.

On peut aussi exprimer $[\eta]$ en fonction de \overline{M}_n ou de \overline{M}_p comme suit :

$$[\eta] = k'' \overline{M}_n^a \quad (23)$$

$$[\eta] = k''' \overline{M}_p^a \quad (24)$$

Les constantes k'' , k''' et a sont déterminées à partir des équations des droites :

$$\text{Log} [\eta] = f(\text{Log} \overline{M}_n) \quad (25)$$

$$\text{Log} [\eta] = f(\text{Log} \overline{M}_p) \quad (26)$$

II.4.2. Appareillage utilisé

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre capillaire type Ubbelohde à écoulement de poiseuille. La température est maintenue constante à l'aide d'un thermostat à $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

Le principe de la mesure est basé sur la détermination du temps d'écoulement d'un volume V de la solution à travers un capillaire de longueur " l " et de diamètre " a ".

La figure II.5 représente le schéma du viscosimètre selon Ubbelohde. Ce dernier est constitué de trois parties tubulaires: Le tube avec capillaire (1) ; Le tube avec ventilation (2) et le tube de remplissage (3) qui contient un réservoir (4). Le tube capillaire (7) avec sphère de mesure (8), les marques annulaires M_1 et M_2 imprimées sur le tube (1) définissent non seulement le débit de l'échantillon, mais aussi la pression hydrostatique moyenne h .



Figure II.5: Viscosimètre à capillaire utilisé type Ubbelohde

Le tube capillaire (7) se termine dans la partie supérieure réalisée comme calotte sphérique (6) du vase à niveau (5). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (6) l'échantillon s'écoule du tube capillaire (7) sous forme d'un film mince (niveau sphérique suspendu).

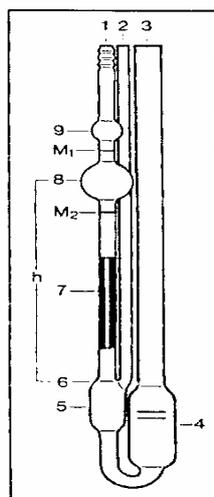


Figure II.6: Schéma d'un viscosimètre selon Ubbelohde

II.5. POTENTIOMETRIE

II.5.1. Rappels théoriques

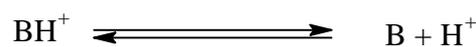
La présence de nombreux sites ionisables sur une même chaîne macromoléculaire exerce une influence sur la dissociation de chaque fonction. Cette action résulte à la fois des effets provoqués par les sites immédiatement voisins de la fonction considérée, et également par les charges les plus éloignées. 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 α . Les changements de conformations observés quand α 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 ξ_C^* [22].

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 [23].

L'état de dissociation est en équilibre thermodynamique avec le solvant [24-26] 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 [24].

$$p \text{ Kb} = -\log (\text{Kb}) = \frac{1}{k_B T} (\mu_B + \mu_{\text{M}^+} - \mu_{\text{BH}^+}) \quad (27)$$

Ou μ_j : potentiel chimique du groupe i

k_B : constante de Boltzmann

T: température

Kb: 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 (28):

$$\text{pH} = \frac{\mu_{\text{H}^+}}{k_{\text{B}}T} = -\log([\text{H}^+]) \quad (28)$$

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 [27]. Soit ΔG 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 ΔG° et l'énergie électrostatique $\Delta G^\circ_{\text{el}}$ nécessaire pour insérer le proton dans le champ du polyion.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta G^\circ_{\text{el}} \quad (29)$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_0 \quad (30)$$

où K_0 : constante de dissociation intrinsèque correspondant à un site isolé

$$\Delta G = -R T \ln K_b \quad (31)$$

où K_b : constante de dissociation du polymère

$$-R T \ln K_b = -R T \ln K_{b_0} + \Delta G^\circ_{\text{el}} \quad (32)$$

$$\text{p} K_b = \text{p} K_{b_0} + 0,434 \frac{\Delta G^\circ_{\text{el}}}{R T} \quad (33)$$

$$\text{p} K_a = \text{p} K_0 - 0,434 \frac{\Delta G^\circ_{\text{el}}}{R T} \quad (34)$$

L'influence de la conformation sur la dissociation et l'accessibilité des sites fonctionnels est loin d'être négligeable au cours du titrage. Ceci a d'ailleurs été vérifié dans le cas des molécules flexibles. Dans le cas des polybases, le terme d'interaction est appelé ($-\Delta \text{p}K_a$):

$$-\Delta \text{p}K_a = \frac{0,4343}{R T} \Delta G^\circ_{\text{el}} \quad (35)$$

Les monobases sont caractérisées par une constante de dissociation K_a indépendante du degré d'ionisation α . Par contre dans le cas des polybases, K_a augmente avec α , ce phénomène est attribué pour la première fois par Overbeek [28] 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 pKa contient un terme d'énergie libre électrostatique ΔG°_{el} . Il est bien connu que la formation de charges positives ou négatives pour les macromolécules conduit à modifier le pKa, qui augmente pour les polyacides et diminue pour les polybases. En plus, l'addition d'un sel neutre tend à augmenter la basicité et l'acidité. Le pKa [apparent] pour les polybases est décrit par:

$$pK_a = pH + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = pK_0 - \frac{\Delta G}{2,3 R T} \quad (36)$$

où α : fraction d'amine quaternisée

K_a : constante interne de dissociation de l'acide cationique conjugué

G°_{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.

II.5.2. Appareillage utilisé

Les études potentiométriques ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre Denver Instruments Model 225 en utilisant une électrode de verre combinée, comme il est représenté sur la figure II.7.



Figure II.7: pH-mètre Denver Instruments Model 225

Avant chaque série de mesure, le pH-mètre est étalonné à l'aide des solutions tampon (Titrisol Merck) $pH = 7,00 \pm 0,02$; $pH = 4,00 \pm 0,02$ et $pH = 10,00 \pm 0,02$.

II.6. CONDUCTIMETRIE

II.6.1. Rappels théoriques

La conductivité ionique 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.

II.6.1.1. Principe et 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 [29] (Figure II.8).

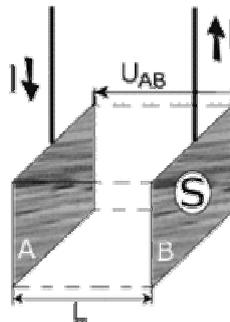


Figure II.8: Schéma d'une cellule électrolytique

En appliquant 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 A et les cations vers la cathode B. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions. Rapidement la migration s'arrête et l'intensité du courant s'annule et par conséquent la conductivité devient nulle. La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par une limitation de la tension efficace à environ 250 mV [29].

II.6.1.2. Conductance et résistance

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

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{K} \quad (\Omega^{-1} \text{ ou s}) \quad (37)$$

Où R: résistance de la solution

K: constante de cellule

σ : conductivité de la solution

La résistance de la solution électrolytique piégée dans la cellule de mesure du conductimètre est donnée dans l'équation suivante:

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\Omega) \quad (38)$$

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

ρ : résistivité de la solution ($\Omega \cdot \text{m}$)

σ : conductivité spécifique de la solution ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)

II.6.1.3. Conductivité spécifique

Dans le cas d'un mono électrolyte en solution diluée, la conductivité spécifique σ ou κ est égale à la somme des conductivités de toutes les espèces ioniques présentes en solution.

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad (39)$$

$$\text{D'où :} \quad 1000\sigma = \sum_i C_i \lambda_i \quad (40)$$

Où λ_i : leur conductivité molaire ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

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

$$1000\sigma = (\lambda_c + \lambda_p) \times C_M \quad (41)$$

Où λ_c et λ_p : conductivités molaires du contre-ion et du polyion (par monomère chargé) respectivement.

C_M : concentration du polymère (mole d'unités monomères par litre).

L'équation (41) 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.

II.6.2. Appareillage utilisé

Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Radiometer, Meter Lab, CDM 210. Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à $(25 \pm 0,1)$ °C à l'aide d'un thermostat à circulation. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$. La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité (ρ) soit celle de la conductivité (σ) de la solution (Figure II.9).



Figure II.9: Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique

II.7. TENSIONNÉTRIE

II.7.1. Rappels théoriques

La tension superficielle appelée énergie d'interface, ou énergie de surface, est la tension qui existe à la surface de séparation de deux milieux. En générale la tension superficielle diminue régulièrement à mesure que la concentration en agent tensioactif augmente. Ceci est dû à l'adsorption des monomères d'agent tensioactif à l'interface liquide-gaz (eau-air). Ceci atteint un point limiteur, auquel il y a un changement brusque de la variation de la tension superficielle avec la concentration en surfactant. Ce point d'arrêt est la concentration critique micellaire appelée CMC du système, c'est le point auquel l'agent tensioactif commence à former des agrégats (micelles) dans la solution.

II.7.2. Principe de la méthode

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la concentration micellaire critique (CMC) est une grandeur physique qui caractérise le potentiel tensioactif d'un composé. Elle peut être déterminée par plusieurs méthodes parmi les quelles nous avons choisi une méthode

consistant à mesurer les tensions superficielles en fonction de la concentration. Ces tensions sont déterminées par une méthode statique, la méthode de Wilhelmy [30]. Son principe repose sur le comportement de la surface du liquide en fonction de la quantité de tensioactif qu'il contient. Sur le plan expérimental, on plonge une lame de platine (lame de Wilhelmy) de surface connue, liée à une microbalance, dans une solution de tensioactif afin de mouiller l'intégralité de la lame. On remonte ensuite celle-ci jusqu'à ce que l'extrémité inférieure affleure exactement la surface du liquide (Figures II.10 et II.11).

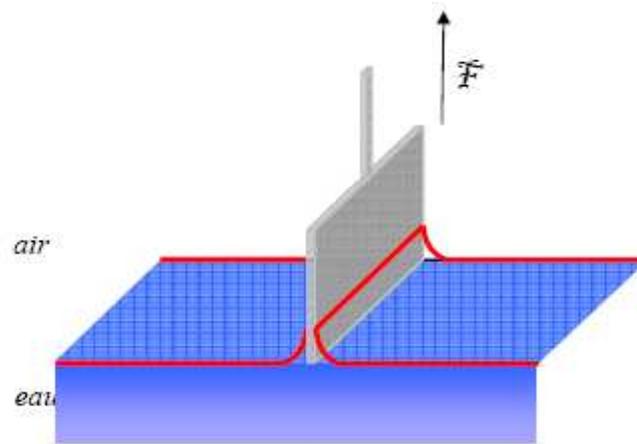


Figure II.10: Schéma illustrant la mesure de la tension superficielle selon la méthode de Wilhelmy.

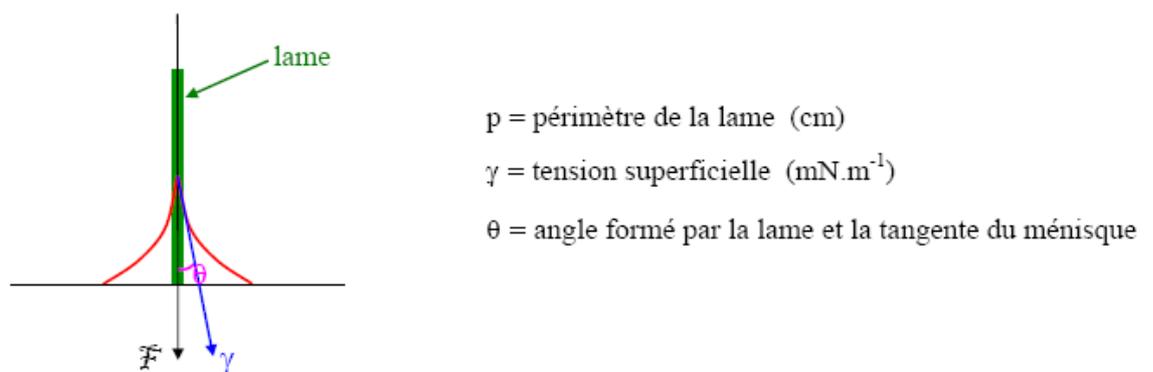


Figure II.11 : Illustration des forces s'exerçant sur la lame de platine lors d'une mesure.

À cet instant, la force F exercée sur la lame pour équilibrer la balance est obtenue par la relation :

$$F = P.\gamma.\cos \theta \quad (42)$$

Cette méthode s'applique uniquement pour un mouillage parfait (θ nul). Dans ce cas, la relation précédente s'écrit :

$$F = P.\gamma \quad (43)$$

La tension superficielle se calcule donc d'après la relation (43):

$$\gamma = \frac{F}{P} = \frac{m.g}{P} \quad (44)$$

Où

P: périmètre de la lame (cm)

m: masse lue au moment où la lame affleure le liquide (mg)

g: accélération de la pesanteur = 0.981 mN.mg^{-1}

Une fois que l'on a obtenu la grandeur de surface γ (pour une concentration donnée), on trace la courbe de variation de la tension de surface en fonction de la concentration du copolymère en solution.

II.7.3. Appareillage utilisé

Les mesures tensiométriques ont été effectuées en utilisant un tensiomètre digital type Gibertini TSD. La figure II.12 représente le schéma d'un tensiomètre Gibertini TSD.

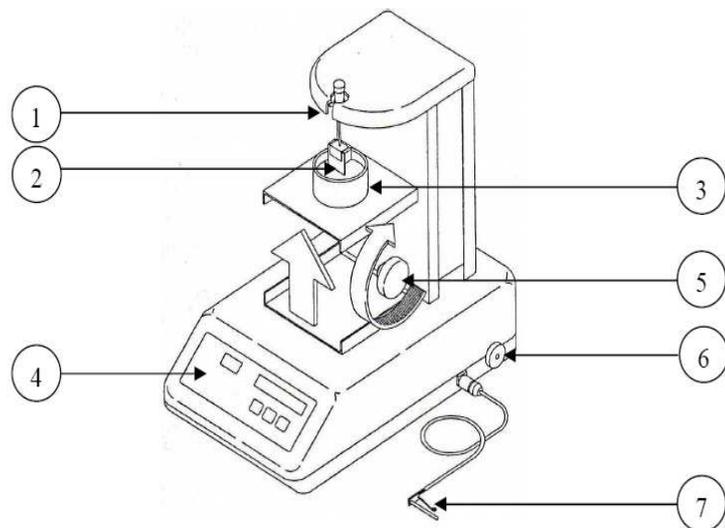


Figure II.12: Schéma du tensiomètre utilisé type Gibertini TSD.

L'appareil comprend les parties suivantes:

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

Le TSD est un tensiomètre qui permet d'obtenir une mesure de la tension superficielle en utilisant la technique de Wihelmy [30].

Pour ce faire, on procède comme suit:

- Nous plaçons la lame sur son support
- Nous nettoyons la lame au bec bunsen
- 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).

II.8. Appareillage utilisé dans l'inhibition de la corrosion

II.8.1. Gravimétrie

Les essais gravimétriques ont été réalisés dans un bécher de 100 ml. Le volume de l'électrolyte est de 50 ml. Les échantillons d'acier sont de forme rectangulaire de 15 mm de longueur et 10 mm de largeur et de 1mm d'épaisseur sont immergés en position inclinée, dans la solution corrosive sans et avec inhibiteur. Avant toute mesure, l'état de la surface de l'échantillon comporte un polissage à l'aide de papiers au carbure de silicium de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1200, suivi d'un lavage à l'eau distillée, d'un dégraissage par l'acétone et un séchage sous un flux d'air. Une fois la préparation de l'état de surface est achevée, l'échantillon est pesé et introduit immédiatement dans l'électrolyte. La température de ce dernier a été maintenue constante ± 1 °C à l'aide d'un bain thermostaté. La durée d'immersion est de 4h.

II.8.2. Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique (verre en pyrex) d'électrolyse conventionnelle à trois électrodes. L'électrode de travail a la forme d'un disque. La section exposée à la solution corrosive est de 1 cm^2 . Une électrode à calomel saturée (SEC) et une électrode en platine sont utilisées, respectivement comme référence et électrodes auxiliaires. La cellule est thermostatée à $291 \pm 1 \text{ K}$. Les courbes sont enregistrées à l'aide d'un potentiostat (Amel 549), d'un générateur pilote (Amel 567) avec une vitesse de 20 mV/min . Avant d'enregistrer les courbes cathodiques, l'électrode de fer 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 30 mn d'immersion, vers les valeurs positives. On chasse l'air de la solution d'essai par barbotage de l'azote. Le balayage du potentiel, autour du potentiel de corrosion, permet d'effectuer des mesures de résistance de polarisation. La zone du potentiel est de $\pm 10 \text{ mV}$ autour de E_{Corr} . Le courant résultant est tracé en fonction du potentiel. Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) sont obtenus à partir de la courbe potentiel-courant.

La spectroscopie électrochimique d'impédance (EIS) est effectuée avec un système électrochimique de Tacussel à E_{Corr} après immersion en solution sans agitation. La surface circulaire de l'acier de 1 cm^2 exposée à la solution est employé en tant qu'électrode de travail. Après la détermination du courant équilibré à un potentiel donné, une tension sinusoïdale (10 millivolts), aux fréquences entre 100 KHz et 10 MHz est superposée au potentiel d'abandon. Les diagrammes d'impédance sont donnés dans la représentation de Nyquist.

II.9. Appareillage utilisé dans la rétention du colorant bleu d'aniline

II.9.1. Système utilisé pour la filtration

La rétention du bleu d'aniline a été effectuée en utilisant le système de filtration suivant. La figure II.13 représente le schéma de ce système.

Le système comprend les parties suivantes:

- (1) : réservoir de la solution initiale du bleu d'aniline
- (2) : aspirateur du colorant (pompe)
- (3) : tuyau pour refoulement du colorant
- (4) : solution filtrée
- (5) : solution de retour
- (6) : cotons vierges en tissu
- (7) : lit de filtration
- (8) : becher de récupération de filtrat

(9) : vanne de commande manuelle

(10) : indicateur de pression .

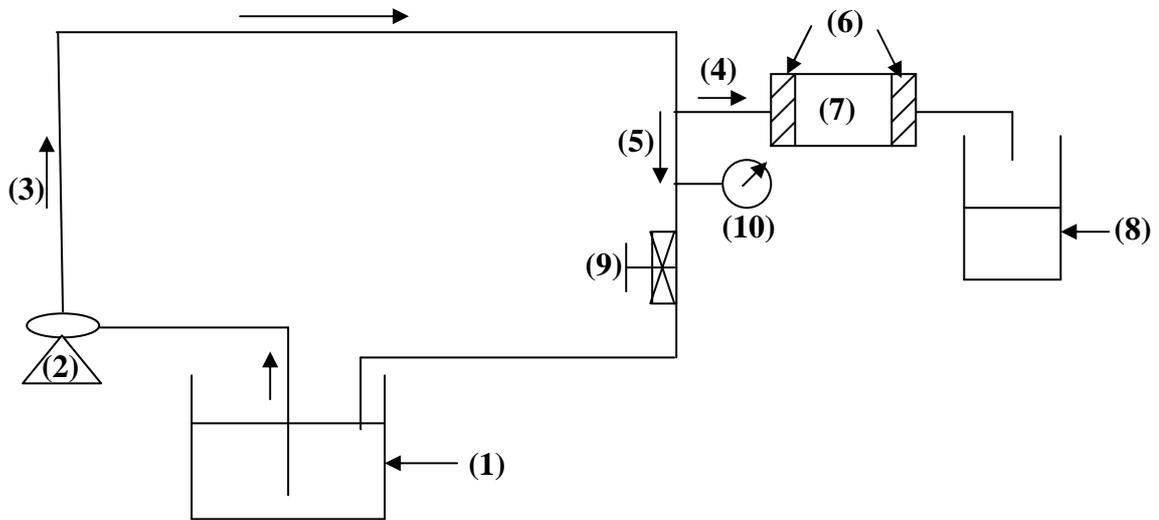


Figure II.13: Schéma simplifié du système de filtration du bleu d'aniline

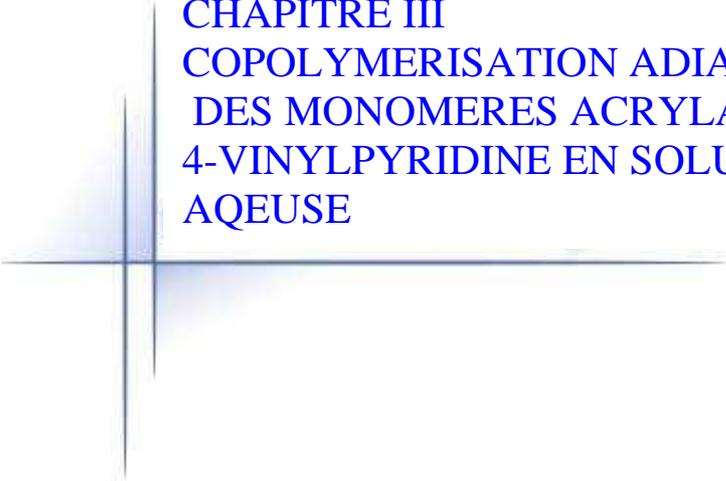
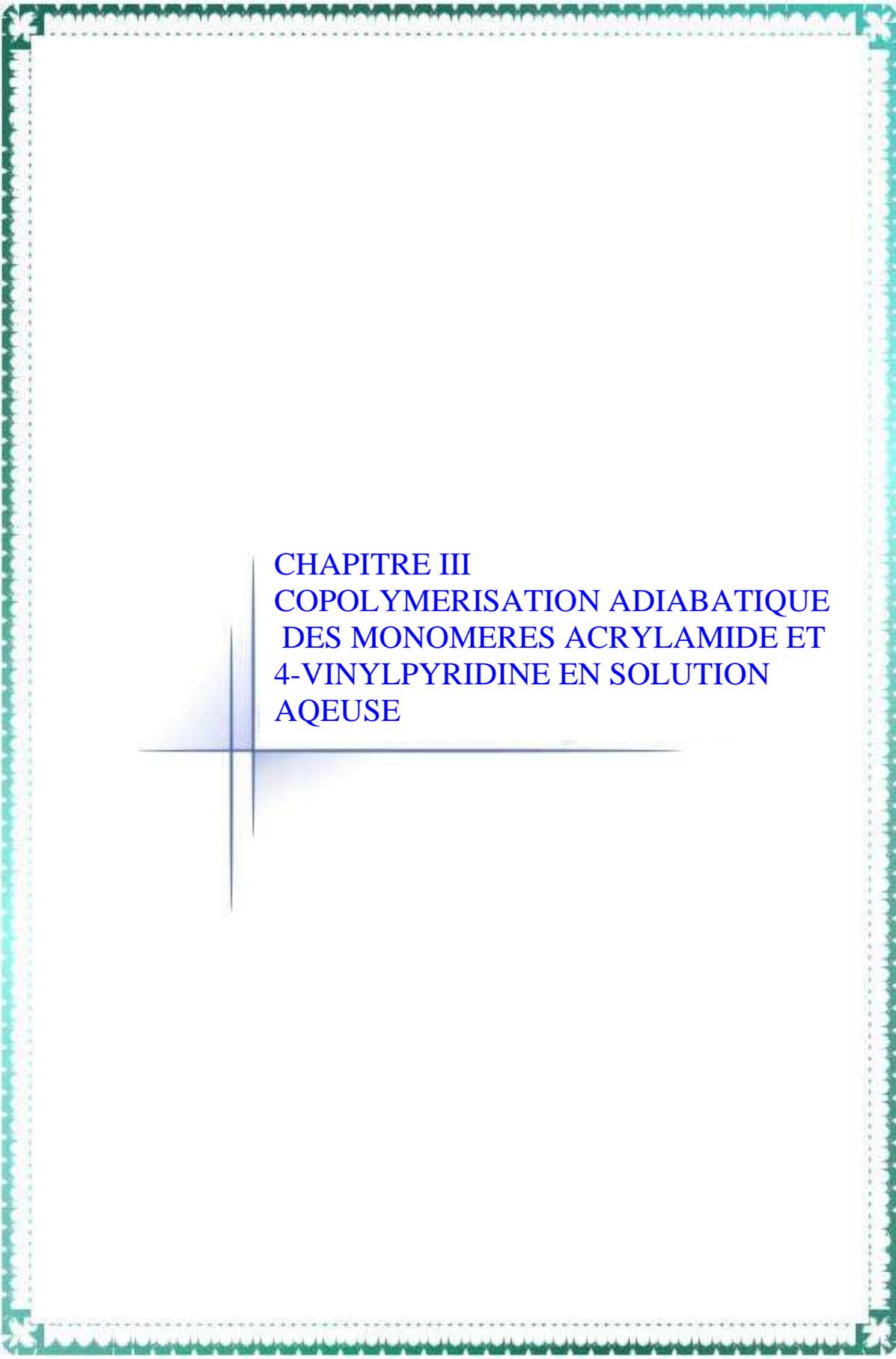
II.9.2. Description du fonctionnement du système de filtration

Dans ce système nous avons utilisé le composite (AMVP-FB25) mélangé avec du sable, remplissant le lit de filtration de 10cm de longueur et $4,9\text{cm}^2$ de section piégé par deux cotons, alimenté en solution de bleu d'aniline de concentration 70 mg/l par une pompe qui s'amorce automatiquement. L'eau traitée est recueillie dans un becher par différentes fractions permettant de suivre la variation de la composition de l'effluent. Le volume filtré est contrôlé par une vanne manuelle qui permet de régler la pression et le débit en même temps.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Skoog, F. Holler, A. Nieman, Principes d'analyse Instrumentale France, De Boeck, Paris, 2003.
- [2] J. Lesec, G. Volet, J. Liq. Chromatogr., 13: 831, 1990.
- [3] J. Prud'Homme, R.E. Prud'Homme, Synthèse et Caractérisation des Macromolécules Canada, Montréal, partie B., 1981.
- [4] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, (chapitre 7), 1953
- [5] G. Champetier, L. Monnerie, Introduction à la Chimie Macromoléculaire Hermann, Paris., 1969.
- [6] G. Weill, C. Quivoron, Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire, (chapitre 5), 1970.
- [7] M. L. Huggins, J. Amer, Chem Soc., 64: 2716, 1942.
- [8] R. Simha, J. L. Zakin, J Colloid Sci., 17: 270, 1962.
- [9] U. Lohmander, A. Svensson, Makromol Chem., 65: 202, 1963.
- [10] U. Lohmander, R. Stromberg, Makromol Chem., 72: 143, 1964.
- [11] W. R. Moore, M. Murphy, J. Polym. Sci., 56: 519, 1962.
- [12] W. R. Moore, R. J. Hutchinson, J. App. Polym. Sci., 8: 2619, 1964.
- [13] W. Brown, D. Henley, J. Ohman, Makrmol Chem., 64: 49, 1964.
- [14] J.A. Manson, L.M. Cragg, J. Polym Sci., 33: 193, 1958.
- [15] T.A. Orofino, F. Wenger, J. Phys Chem., 67: 566, 1963.
- [16] W. Kalpagam, M.R. Rao, J. Polym Sci. A1., 233, 1963.
- [17] a- E.O. Kraemar. Ind Eng Chem., 30: 1200, 1938.
b- D.J. Mead, R.M. Fuoss. J. Amer Chem Soc., 64: 277, 1942.
- [18] W. Heller, J. Colloid Sci., 9: 547, 1954.
- [19] H. Staudinger, Die H'ochmolekulren Organischen Vestrndugen. Verlag. Julius Springer, Brelon., 1932.
- [20] H. Mark, Der Feste Korper, Hirzel, Leipzig., 103, 1938.
- [21] R. Houwink, J. Prakt Chem, 15: 157, 1940.
- [22] G. S. Manning, J. Chem Phys., 5: 924, 1969.
- [23] S. F. Sun. Physical Chemistry of Macromolecules. Second Edition, Wiley Interscience Publication., 2004.
- [24] E. Anufrieva, T. Brishtein, T. Nekrasova, U. Ptitsyn, T. Shevehva, J. Polym Sci, C.,16: 3519, 1968.

- [25] P. Dubin, U.P. Strauss, *Polyelectrolytes and their Applications*, E.d. Rembam, Selegny E, USA, New York., 1975.
- [26] M. Mandel, *Polyelectrolyte Revue*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, USA, 11 Wiley New York., 1988.
- [27] J. Wittmer, A. Johner, J.F. Joanny, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*,86: 85, 1994.
- [28] J. T. Overbeek , *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 57: 252, 1948.
- [29] G. Milazzo, C. Furlani, H. Hilbert, M. Lederer, E. Levart, *Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes*, Dunod, Paris., 1969.
- [30] B. Cabane, R. Duplessix, *J. Physique* 48:651, 1987.



CHAPITRE III
COPOLYMERISATION ADIABATIQUE
DES MONOMERES ACRYLAMIDE ET
4-VINYLPYRIDINE EN SOLUTION
AQUEUSE

III.1. Introduction

Les polyacrylamides présentent des grandes importances techniques et académiques, leurs plus grandes applications industrielles sont dues à leur solubilité dans l'eau. Les usages les plus importants de ces polymères sont des flocculants des minéraux, additifs en papier, agents épaississants, utilisés dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires et la récupération assistée du pétrole [1, 2].

Le terme polyacrylamide est réservé pour les homopolymères non ioniques de l'acrylamide. Le polyacrylamide solide complètement sec est blanc, non toxique, contrairement à son propre monomère. Commercialement, le polyacrylamide est disponible comme poudre de forme sphérique. Ces produits peuvent contenir des petites quantités d'additifs ce qui aident la stabilité et la dissolution de ce polymère dans l'eau. La présence de groupements amides ($-\text{CONH}_2$) dans les chaînes de polyacrylamide leur confère la solubilité dans l'eau et dans quelques autres solvants polaires, comme le glycérol, l'éthylène glycol et le formamide [3]. Il est généralement soluble dans la plupart des solutions salées.

Le poly(4-vinylpyridine) (**P4VP**) a des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. Il est soluble dans les alcools, les acides,... Il est utilisé comme agent de rétention des métaux [4] et dans la préparation des microgels [5]. La stabilité de dispersions de ces microgels se produit principalement à partir des groupes pyridines ionisés, résultant des charges positives à la surface [6].

Ce chapitre décrit la synthèse et la caractérisation des copolymères qui sont les poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) [**Poly(AM-co-4VP)**]. Un autre intérêt est de pouvoir étudier les conséquences de l'existence de deux sites polaires.

III.2. Synthèse des copolymères

III.2.1. Produit et matériels

- L'acrylamide (**AM**) utilisé est fourni par la société Chemika. Sa masse molaire est de 71,08 g/mole. Il est utilisé sans aucune autre purification.

- La 4-vinylpyridine (**4VP**) est distillée sous vide sur de la potasse et à l'abri de la lumière. La distillation se fait en présence d'hydroquinone pour empêcher la polymérisation. Son usage doit être immédiat. C'est un composé qui perd très facilement sa transparence au profit d'une coloration jaune, même à très basses températures (-18 °C). La 4VP est nocive et ses vapeurs irritent la peau, les yeux et les voies respiratoires.

- Le persulfate d'ammonium (APS) est utilisé comme amorceur. Sa masse molaire est de 228,2 g/mole. Il est fourni par la société Aldrich.

- L'acétone et l'éthanol absolu sont utilisés comme non solvant du copolymère. Ils sont fournis par la société Aldrich.

- L'eau bidistillée est utilisée comme solvant, son pH est de l'ordre de 6.

- Le fer à souder d'une puissance de 60 Watt est utilisé pour amorcer la réaction.

- Un Dewar est utilisé comme réacteur spécial, son couvercle est perforé de façon qu'il permette d'émerger le fer à souder.

III.2.2. Mode opératoire

Dissoudre l'acrylamide (AM) dans l'eau bidistillée de façon à avoir une concentration massique bien défini (un petit chauffage si nécessaire). Verser cette solution dans le réacteur adiabatique. Ajouter un volume V bien défini de 4VP dans le réacteur. Ce dernier est muni d'un agitateur magnétique et d'un flux d'un gaz d'azote. Le barbotage d'azote dure 20 minutes. Il est impératif de bien dégazer l'ensemble afin d'éliminer l'oxygène dissous dans l'eau qui risque d'inhiber la réaction.

Dans un tube à hémolyse, préparer la solution aqueuse de l'amorceur persulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ selon la concentration voulue (pas de chauffage + barbotage d'azote). Verser cette solution d'amorceur dans notre réacteur + barbotage d'azote et une forte agitation pendant 20 minutes.

Amorcer la réaction par chauffage à l'aide d'un fer à souder. Lorsque la polymérisation commence, retirer le fer à souder et fermer le réacteur hermétiquement. La polymérisation dure quelques minutes. La réaction est exothermique.

A la fin de la polymérisation, le produit obtenu est généralement gélifié. Le traitement se fait par deux voies au choix:

- **Première voie:** traitement par le couple (solvant/non solvant) qui est (eau/acétone) ou (eau/éthanol). Les copolymères sont purifiés par double précipitation pour enlever toutes traces de monomère. Enfin, le précipité est séché sous vide dans un dessiccateur.

- **Deuxième voie:** découper le produit en petits morceaux. Plonger ces derniers dans un excès d'éthanol en appliquant une forte agitation pendant 48 heures. Le rôle d'éthanol est d'éliminer les molécules d'eau et de 4-vinylpyridine emprisonnées dans le copolymère. Lorsque les grains de produit obtenus sont secs et très solides, on procède au séchage à 70°C dans une étuve pendant 24 heures.

III.2.3. Mise au point du montage

Au vue des réactifs mis en jeu, différents paramètres peuvent être modifiés parmi lesquels la concentration de l'initiateur, le pourcentage en eau et le pourcentage des

monomères dans le mélange. Nous avons fait plusieurs essais en variant ces pourcentages afin de bien comprendre la copolymérisation adiabatique de l'acrylamide avec la 4-vinylpyridine.

Nous avons montré que le barbotage d'azote est nécessaire pour que la copolymérisation soit rapide, la forte puissance du fer à souder facilite l'amorçage de la copolymérisation et la bonne structure du Dewar sert à conserver la chaleur du mélange réactionnel et empêche l'échange thermique entre le milieu intérieur et le milieu extérieur, qui conduit à une conversion optimale.

Après la bonne maîtrise de la copolymérisation et la compréhension parfaite de sa démarche, on a préparé plusieurs séries de copolymères. Ces derniers sont notés (AM_x/4VP_y/A%)(X/Y) ou:

AM_x: x g de monomère d'acrylamide (AM)

4VP_y: y g de monomère de 4-vinylpyridine (4VP)

A%: pourcentage massique de l'amorceur par rapport au poids des monomères (AM_x + 4VP_y)

X: pourcentage massique des monomères (AM_x + 4VP_y) dans le mélange

Y: pourcentage massique de l'eau dans le mélange.

Exemple: (AM₁₄/4VP₁/A1%)(70/30).

Tableau III.1: quantités nécessaires pour la préparation de ce copolymère

réactifs	AM (Acrylamide)	4VP	H ₂ O	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
Pourcentage	93,3 %	6,7 %		1%
Pourcentage	70%		30%	–
Quantité utilisée	14g	1g	6,4g	0,15g
Quantité utilisée	15g		6,4g	0,15g

III.2.4. Résultats

Le tableau III.2 résume la description de ces essais et quelques propriétés des copolymères qui en résultent.

Tableau III.2 : Description des essais de la copolymérisation

numéro de séries	Copolymères	Comonomères / eau (p/p%)	AM/4VP (p/p%) initial	Amorceur/ comonomères (p/p%)	Taux de conversion %	M _w (GPC) (g/mole)	Précipitation (sol / non sol)
1	AM14/4VP1/A1%	70/30	93,3 / 6,7	1	98	2,5.10 ⁵	H ₂ O/EtOH ou Acetone
	AM14/4VP1/A0,8%	70/30	93,3 / 6,7	0,8	98	3,6.10 ⁵	
	AM14/4VP1/A0,4%	70/30	93,3 / 6,7	0,4	94	4.0.10 ⁵	
	AM14/4VP1/A0,2%	70/30	93,3 / 6,7	0,2	88	5,4.10 ⁵	
	AM14/4VP1/A0,1%	70/30	93,3 / 6,7	0,1	63,7	4,9.10 ⁵	
	AM14/4VP1/A0,05%	70/30	93,3 / 6,7	0,05	18,7	4,5.10 ⁵	
	AM14/4VP1/A0,2%	50/50	93,3 / 6,7	0,2	90	6,6.10 ⁵	H ₂ O/EtOH ou Acetone
	AM14/4VP1/A0,1%	50/50	93,3 / 6,7	0,1	89,3	1,5.10 ⁶	
	AM14/4VP1/A0,05%	50/50	93,3 / 6,7	0,05	21,5	1,2.10 ⁶	
2	AM14/4VP0,5/A0,2%	50/50	96,6 / 3,4	0,2	98	1,6.10 ⁶ 2.10 ⁶	H ₂ O/EtOH
	AM14/4VP0,5/A0,1%	50/50	96,6 / 3,4	0,1	97		
	AM14/4VP0,5/A0,05%	50/50	96,6 / 3,4	0,05	97		
3	AM14/4VP0,2/A0,1%	50/50	98,6 / 1,4	0,1	98		H ₂ O/EtOH Peu soluble
4	AM10/4VP5/A1%	70/30	66,7/33,3	1	90	2,5.10 ⁵	H ₂ O/Acetone
	AM10/4VP5/A0,1%	50/50	66,7/33,3	0,1	36		
5	AM5/4VP5/A0,2%	50/50	50 / 50	0,2	75	Pas de copolymère	EtOH/Ether
	AM5/4VP5/A0,1%	50/50	50 / 50	0,1	32		
	AM5/4VP5/A0,05%	50/50	50 / 50	0,05			
6	AM7/4VP10/A0,2%	50/50	41,2/58,8	0,2	38		EtOH/Ether
	AM7/4VP10/A0,1%	50/50	41,2/58,8	0,1	22		
7	AM5/4VP10/A0,2%	50/50	33,3/66,7	0,2	32,8		EtOH/Ether
	AM5/4VP10/A0,1%	50/50	33,3/66,7	0,1	18		
8	P4VP	50/50	0 / 100	0,2	15		EtOH/Ether
	P4VP	50/50	0 / 100	0,1	< 5		

III.3. Caractérisation structurale des copolymères

III.3.1. Spectroscopie RMN¹H

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker 400 MHz. Le solvant utilisé est un mélange de D₂O/DCl. L'ajout de quelques gouttes de DCl a pour but de faciliter la solubilisation du copolymère et que la solution devienne biréfringente. Pour mieux expliquer la structure du copolymère, nous allons représenter deux spectres RMN ¹H pour deux séries différentes de copolymères.

III.3.1.1 Première série

La figure III.1 représente le Spectre RMN ^1H du copolymère (AM14/4VP1/A0,1%) (70/30) dans un mélange de solvant $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$.

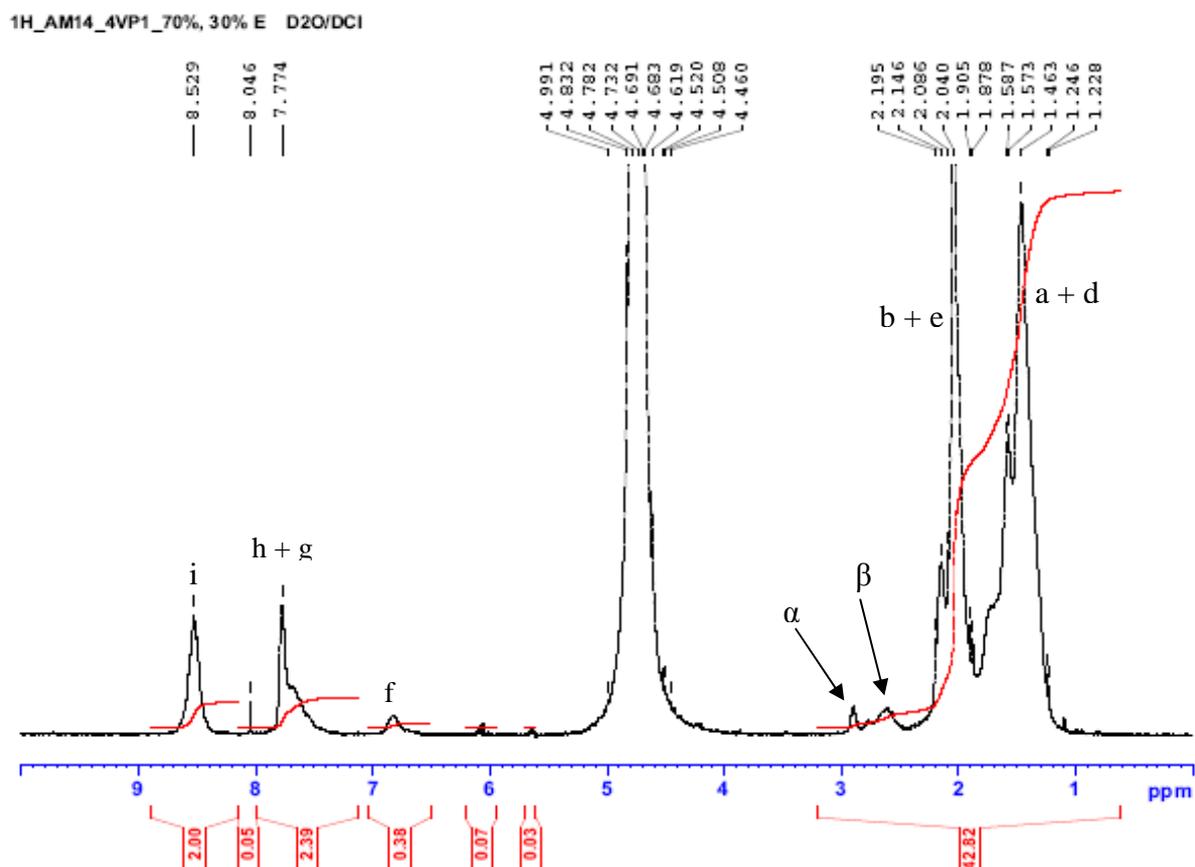


Figure III.1: Spectre RMN ^1H du copolymère (AM14/4VP1/A0,1%) (70/30) dans $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$.

Le but de cette étude RMN ^1H est de confirmer la structure du copolymère. Nous avons noté les carbones d'un indice représentatif. On remarque la présence de plusieurs pics. Ils sont attribués aux différents protons, ce qui confirme la présence des monomères 4-vinylpyridine et d'acrylamide.

Ces résultats sont regroupés dans le tableau III.3.

Le spectre se compose de :

1- Un premier pic large de déplacements chimiques entre 1,23 – 1,59 ppm qui est attribué aux protons $-\text{CH}_2-$ du squelette copolymère, c.a.d les protons du $-\text{CH}_2-$ des diades AM-AM[7] et des diades AM- 4VP non quaternisées ($\text{H}_a + \text{H}_d$) [8, 9].

Tableau III.3: Caractéristiques RMN ^1H du copolymère (AM14/4VP1/A0,1%) (70/30).

Structures des diades	δ (ppm)	Attributions
	entre 1,23 – 1,59	$\text{H}_a + \text{H}_d$
	entre 1,88 – 2,19	$\text{H}_b + \text{H}_e$
	2,6	H_β
	2,9	H_α
	6,85	H_f aromatique du cycle pyridinique non quaternisés
	entre 7,7 – 7,8	H_h aromatique du cycle pyridinique quaternisés + H_g aromatique du cycle pyridinique non quaternisés
	8,53	H_i aromatique du cycle pyridinique quaternisés

2- Un deuxième pic large de déplacements chimiques entre 1,88 – 2,19 ppm qui est attribué aux protons –CH– du copolymère, c.a.d de l'acrylamide (AM) et du 4-vinylpyridine (4VP) quaternisé et non quaternisé ($\text{H}_b + \text{H}_e$) [7-9].

3- à 2,6 ppm, on observe un pic (β) qu'on attribue aux protons du –CH₂– des diades 4VPN⁺ – AM, en sachant que 4VPN⁺ correspond à la 4VP quaternisé.

4- à 2,9 ppm, on observe un pic (α) qu'on attribue aux protons du –CH₂– des diades 4VPN⁺ – 4VPN⁺ [8].

5- Un pic entre 4,41– 4,72 ppm qui correspond aux protons du solvant D₂O/DCl.

6- Pour les protons aromatiques, on en distingue quatre types. L'utilisation du solvant D₂O/DCl conduit à une quaternisation des cycles et par conséquent leurs protons seront deblindés. En effet, les protons des cycles aromatiques non quaternisés seront moins deblindés [10, 11]. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus dans notre laboratoire [8] sur l'influence de l'acide chlorhydrique sur le déplacement des protons aromatiques du P4VP dans le mélange (eau deutérée - méthanol (50%)), figure III.2.

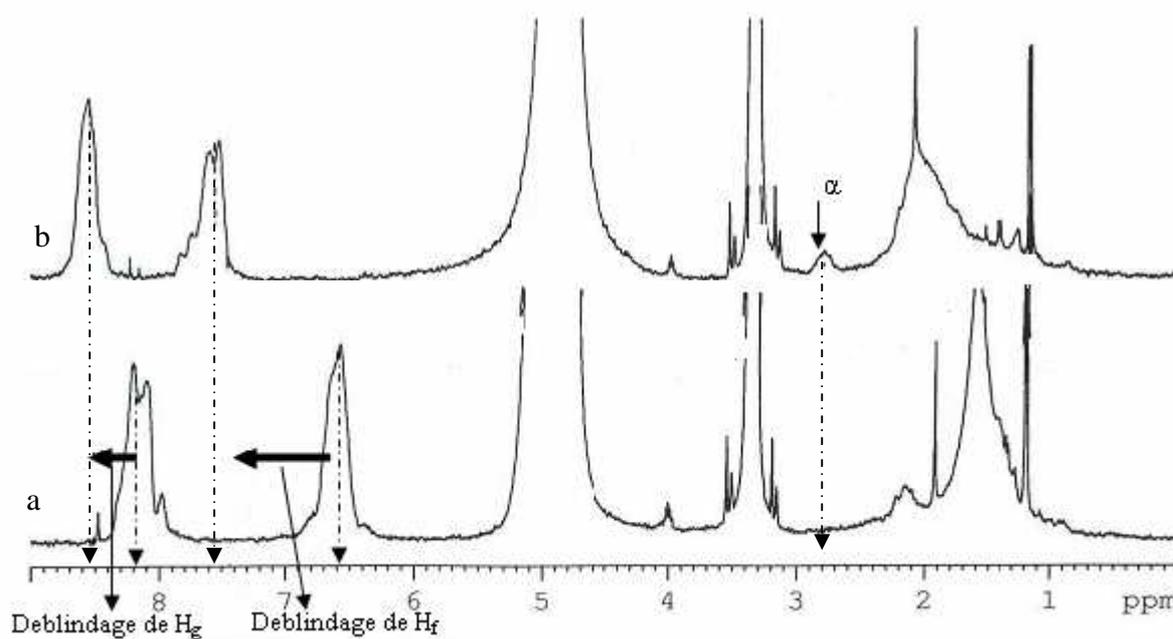


Figure III.2: Spectres RMN¹H du P4VP ($2,88 \cdot 10^{-3}$ M) en présence de HCl dans le mélange eau deutérée - méthanol (50 %) [8]
a: non quaternisé; b: totalement quaternisé

III.3.1.2. Quatrième série

La figure III.3 représente le spectre RMN ¹H du copolymère (AM10/4VP5/A1%) (70/30) dans le mélange de solvant D₂O/DCl.

Le spectre de la figure III.3 comporte les mêmes signaux que celui de la figure III.1. Ce spectre de la figure III.2 confirme la structure du copolymère précédent (AM10/4VP5/A1%) contenant un pourcentage plus important de 4-vinylpyridine. Toutefois, On retrouve les mêmes déplacements chimiques que précédemment avec des intégrations relatives aux monomères de 4-vinylpyridine plus élevés.

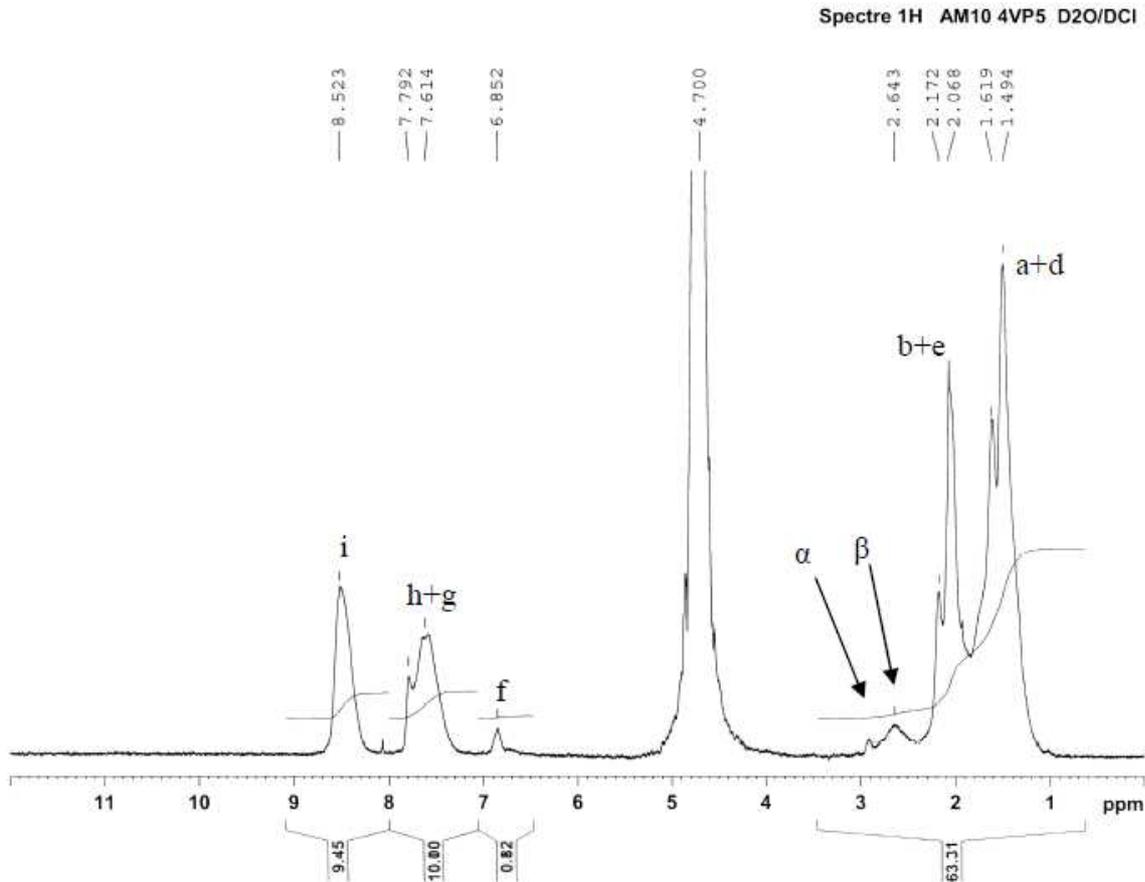


Figure III.3: Spectre RMN ^1H du copolymère (AM10/4VP5/A1%) (70/30) dans $\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$.

Ce spectre montre aussi que les protons β qui sont attribués au groupe méthylène – CH_2 – des diades 4VP quaternisé – AM, leur intensité est plus importante que celles des protons α attribués aux – CH_2 – des diades [4VP quaternisé – 4VP quaternisé].

III.3.2. Spectroscopie RMN ^{13}C

La figure III 4.a représente le Spectre RMN ^{13}C de copolymère (AM14/4VP1/A0.1%) (70/30) et la figure III 4.b représente celui de polyacrylamide (PAM) dans le solvant D_2O .

En comparant les deux spectres, on remarque:

- 1- Le pic à $\delta = 179,63$ ppm est attribué au carbone de la fonction carbonyle de l'acrylamide.
- 2- Les pics pour $41,42 < \delta < 42,08$ ppm et $33,73 < \delta < 35,83$ sont attribuées aux carbones de l'acrylamide de la chaîne carboné.

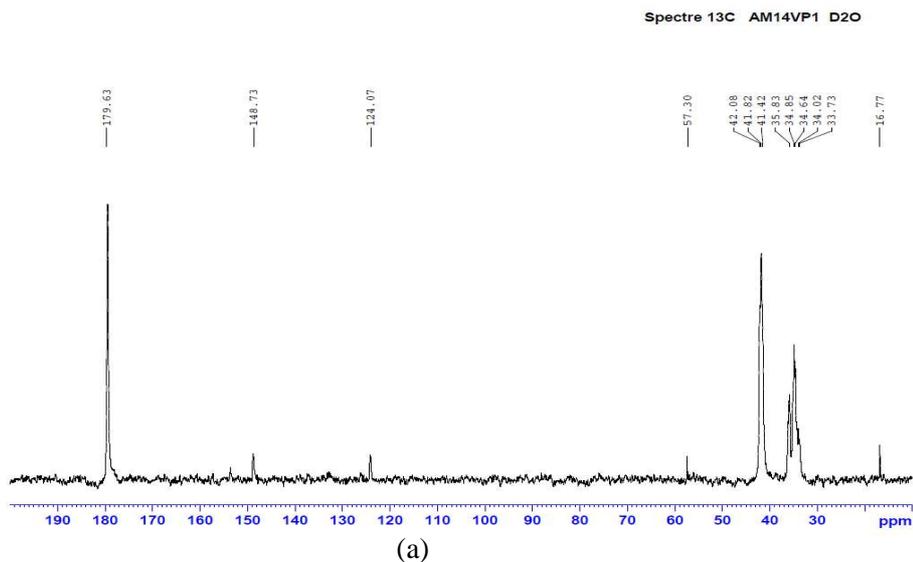


Figure III.4.a: Spectre RMN¹³C du copolymère (AM14/4VP1/A0.1%)(70/30) dans D₂O

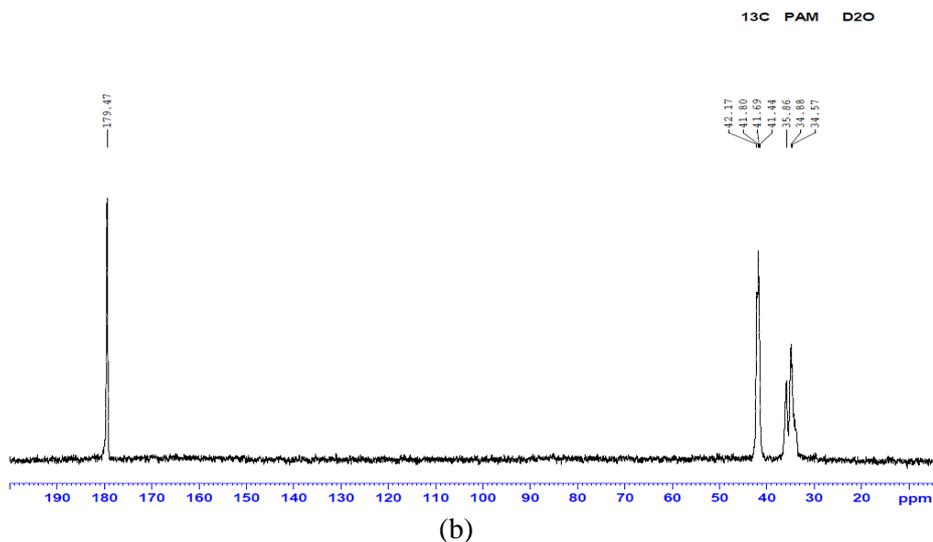
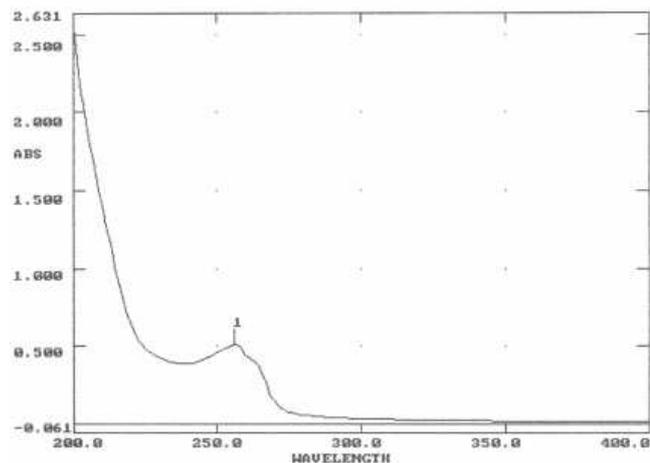


Figure III.4.b: Spectre RMN¹³C de polyacrylamide (PAM) dans D₂O

- 3- Dans le spectre du copolymère, deux nouveaux pics apparaissent pour $\delta = 148,73$ ppm et $\delta = 124,07$ ppm qui sont attribués aux carbones du cycle aromatique du 4-vinylpyridine [12, 13].

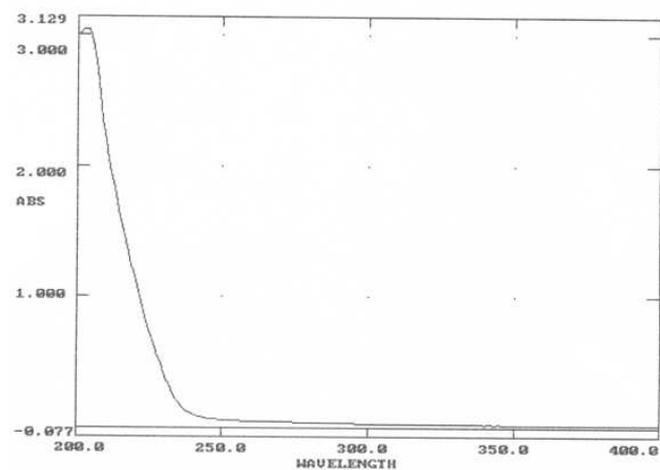
III.3.3. Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante en utilisant des cellules en verre, de traversée optique de 1 cm. Le solvant de référence est l'eau bidistillée. La figure III 5.a représente le spectre UV-visible de copolymère (AM14/4VP1/A0.1%) (70/30) et la figure III 5.b représente celui de polyacrylamide (PAM) dans l'eau bidistillée.



(a)

Figure III 5.a: Spectre UV-visible du copolymère (AM14/4VP1/A0.1%)(70/30) dans l'eau bidistillée



(b)

Figure III 5.b: Spectre UV-visible de polyacrylamide (PAM) dans l'eau bidistillée

La présence du 4-vinylpyridine dans le copolymère Poly(AM-co-4VP) est confirmé par l'apparition d'une bande d'absorption à 256nm qui est reliée à la bande (π --- π^*) de la 4VP, ce qui est en accord avec les résultats de Bernard et al [14]. Cependant les monomères d'acrylamide ne présentent aucune absorption dans cette région.

III.3.4. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

Les masses macromoléculaires en poids (M_w), en nombre (M_n) et l'indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$) sont déterminés par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant un équipement Waters Alliance 2690 dans le solvant NaNO_3 (0.1 M).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III. 4: Résultats de la chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

numéro de séries	Copolymères	Comonomères / eau (p/p%)	Taux de conversion %	M _w (GPC) (g/mole)	M _n (GPC) (g/mole)	Ip	Précipitation (sol / non sol)
1	AM14/4VP1/A1% AM14/4VP1/A0,2% AM14/4VP1/A0,1%	70/30 70/30 70/30	98 88 63,7	2,5.10 ⁵ 5,4.10 ⁵ 4,9.10 ⁵	4,6.10 ⁴ ----- 2,5.10 ⁵	5,4 2,5 1,97	H ₂ O/EtOH or Acetone
	AM14/4VP1/A0,2% AM14/4VP1/A0,1% AM14/4VP1/A0,1%	50/50 50/50 50/50	90 89,3 90	6,6.10 ⁵ 1,4.10 ⁶ 1,5.10 ⁶	----- 6,5.10 ⁵ 8,7.10 ⁵	1,9 2,17 1,72	H ₂ O/EtOH or Acetone
	AM14/4VP1/A0,1%	30/70	50	9,5.10 ⁵	5,2.10 ⁵	1,83	H ₂ O/EtOH or Acetone
2	AM14/4VP0,5/A0,1%	50/50	98	1,6.10 ⁶			H ₂ O/EtOH
3	AM14/4VP0,2/A0,1%	50/50	98				H ₂ O/EtOH Peu soluble
4	AM10/4VP5/A1%	70/30	90	2,6.10 ⁵	8,5.10 ⁴	3	Eau/ Acetone
5	AM5/4VP5/A0,2%	50/50	75				EtOH/Ether

III.3.5. Viscosimétrie

L'étude viscosimétrique de ces copolymères en solution aqueuse a été réalisée à l'aide d'un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde. Elle montre un comportement très important à étudier séparément et en détail. Dans cette partie, on s'intéresse à comparer les masses macromoléculaires. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Résultats obtenus par viscosimétrie

numéro de séries	Copolymères	Comonomères / eau (p/p%)	Taux de conversion %	M _w (GPC) (g/mole)	M _v en absence du NaCl (g/mole)	M _v en présence du NaCl (g/mole)	Précipitation (sol / non sol)
1	AM14/4VP1/A1% AM14/4VP1/A0,8% AM14/4VP1/A0,4% AM14/4VP1/A0,2% AM14/4VP1/A0,1%	70/30 70/30 70/30 70/30 70/30	98 98 94 88 63,7	2,5.10 ⁵ 3,6.10 ⁵ 4.10 ⁵ 5,4.10 ⁵ 4,9.10 ⁵	4.10 ⁵ 4,2.10 ⁵ 4,5.10 ⁵ 5,4.10 ⁵ 5.10 ⁵	1,6.10 ⁵ 2,8.10 ⁵ 3,1.10 ⁵ 4,2.10 ⁵ 4.10 ⁵	H ₂ O/EtOH or Acetone
	AM14/4VP1/A0,2% AM14/4VP1/A0,1%	50/50 50/50	90 90	6,6.10 ⁵ 1,5.10 ⁶	8,8.10 ⁵ 1,2.10 ⁶	6,6.10 ⁵ 7,7.10 ⁵	H ₂ O/EtOH or Acetone
	AM14/4VP1/A0,2% AM14/4VP1/A0,1%	30/70 30/70	60 50	5.10 ⁵ 9,5.10 ⁵	2.10 ⁵ 2,2.10 ⁵	3.10 ⁵ 5,8.10 ⁵	H ₂ O/EtOH or Acetone
2	AM14/4VP0,5/A0,1% AM14/4VP0,5/A0,05%	50/50 50/50	98 97	1,6.10 ⁶ 2.10 ⁶	1,2.10 ⁶ 1,5.10 ⁶	8,4.10 ⁵ 1,1.10 ⁶	H ₂ O/ EtOH
	AM10/4VP5/A1%	70/30	90	2,6.10 ⁵	1,9.10 ⁵	1,4.10 ⁵	H ₂ O/Acetone

III.4. Discussion des résultats

III.4.1. Résultats du tableau III.2

A partir des résultats obtenus dans ce tableau, on peut en déduire plusieurs effets

III.4.1.1. Effet du pourcentage en amorceur sur le taux de conversion

La figure III.6 représente la variation de taux de conversion réactionnel de AM14/4VP1 (la première série) en fonction du pourcentage en amorceur

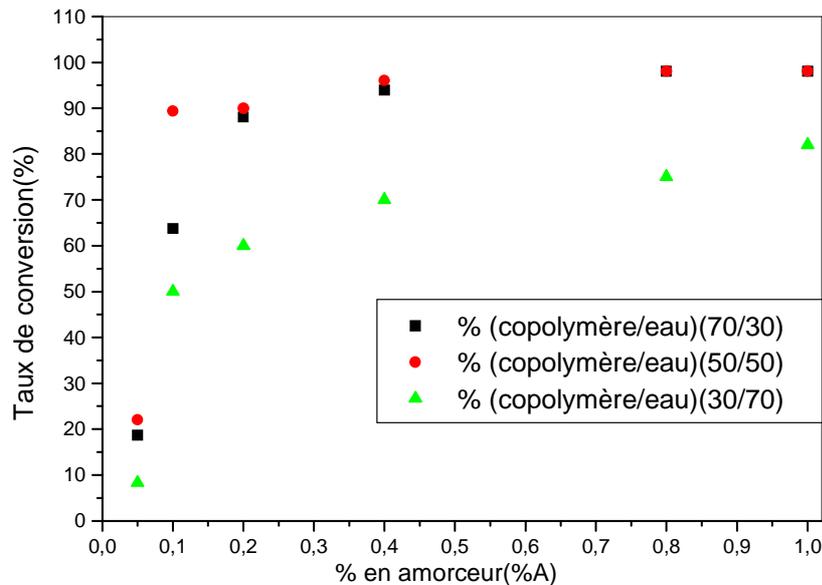


Figure III.6: Variation de taux de conversion réactionnel de AM14/4VP1 en fonction du pourcentage en amorceur

On remarque que les courbes ont la même allure. En effet, plus le pourcentage massique de l'amorceur augmente, plus le taux de conversion augmente. Cependant pour des quantités en amorceur $A\% \leq 0,05$ %, le taux de conversion n'est pas significatif. On peut dire dans ce cas que la quantité de l'amorceur est insuffisante pour effectuer cette copolymérisation. Pour des concentrations en amorceur $A\% \geq 0,1$ %, le taux de conversion est élevé et la réaction de copolymérisation peut être effectuée dans ces conditions.

III.4.1.2. Effet du pourcentage en eau sur le taux de conversion

On peut aussi observer sur la même figure III.6, que le pourcentage en eau influe sur la copolymérisation. Plus ce pourcentage en eau augmente, plus le taux de conversion diminue pour la même quantité en amorceur. Sur le plan expérimental, lorsque ce pourcentage en eau dépasse la valeur de 50% la réaction devient plus lente et le taux de conversion diminue. En effet, cette réaction devient rapide lorsque le pourcentage en eau est inférieur ou égal à 50% et on peut atteindre des taux de conversions très élevés.

III.4.1.3. Effet du pourcentage de 4-vinylpyridine sur la copolymérisation

La figure III.7 représente la variation du taux de conversion de la réaction en fonction du pourcentage 4-vinylpyridine dans le mélange.

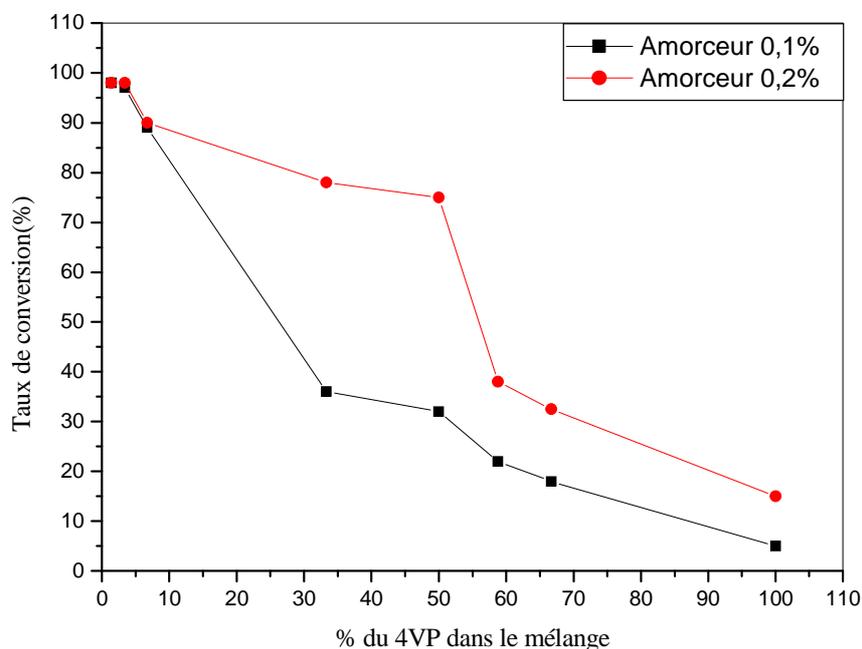


Figure III.7: Variation de taux de conversion réactionnel en fonction du pourcentage en 4VP dans le mélange (copolymère/eau)(50/50)

La figure III.7 montre que, plus on diminue le pourcentage du 4-vinylpyridine dans le mélange, plus le taux de conversion de la réaction augmente pour la même quantité en amorceur. Ce résultat est en bon accord avec des résultats obtenus dans notre laboratoire [15] sur la polymérisation de l'acrylamide seul par la même technique de polymérisation adiabatique utilisée dans ce travail. Ils ont montré qu'on peut diminuer la quantité d'amorceur à 0,004% et atteindre un taux de conversion de l'ordre de 99%.

Plus le pourcentage en 4-vinylpyridine augmente dans le mélange réactionnel, plus le taux de conversion devient de plus en plus très faible (cas de la quatrième jusqu'au septième séries du tableau III.2). Pour un pourcentage de 100% en 4VP le taux de conversion n'est plus significatif. La 4-vinylpyridine se polymérise très mal en adiabatique malgré son coefficient de réactivité élevé. Pour améliorer le taux de conversion dans le cas des mélanges concentrés en 4-vinylpyridine, il faut augmenter de plus en plus le pourcentage en amorceur et par conséquent la masse macromoléculaire du copolymère obtenu diminue.

III.4.2. Dosage des comonomères par RMN ¹H et UV-visible

A partir des spectres RMN ¹H et UV-visible, nous calculons le pourcentage (%) de 4-vinylpyridine et de l'acrylamide dans les chaînes des copolymères poly(AM-co-4VP). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Résultats de dosage par RMN ¹H et UV-visible

numéro de séries	Copolymères	comonomères / eau (p/p%)	AM/4VP p/p% initial	Taux de conversion %	AM/4VP p/p% par (¹ H NMR) final	AM/4VP p/p% par (UV) final
1	AM14/4VP1/A1%	70/30	93,3 / 6,7	98	93,7 / 6,3	93,4 / 6,6
	AM14/4VP1/A0,8%	70/30	93,3 / 6,7	98		93,6 / 6,4
	AM14/4VP1/A0,4%	70/30	93,3 / 6,7	94		93,5 / 6,5
	AM14/4VP1/A0,2%	70/30	93,3 / 6,7	88		90 / 10
	AM14/4VP1/A0,1%	70/30	93,3 / 6,7	63,7		88,6 / 11,4
	AM14/4VP1/A0,2% AM14/4VP1/A0,1%	50/50 50/50	93,3 / 6,7 93,3 / 6,7	90 89,3	91,6 / 8,4	91,5 / 8,5 91,7 / 8,3
	AM14/4VP1/A0,2%	30/70	93,3 / 6,7	60		89,5 / 9,5
2	AM14/4VP0,5/A0,2%	50/50	96,6 / 3,4	98	94,3 / 5,7	95,6 / 4,4
	AM14/4VP0,5/A0,1%	50/50	96,6 / 3,4	97		94,2 / 5,8
	AM14/4VP0,5/A0,05%	50/50	96,6 / 3,4	97		94,4 / 5,6
3	AM14/4VP0,2/A0,1%	50/50	98,6 / 1,4	98		98 / 2
4	AM10/4VP5/A1%	70/30	66,7/33,3	90	75,6/24,4	75,9 / 24,1
5	AM5/4VP5/A0,2%	50/50	50 / 50	75	67,8 / 32,2	67,5 / 32,5

Le tableau III.6 résume les résultats obtenus par RMN ¹H et UV-visible en variant la quantité de l'amorceur et celle de l'eau dans la copolymérisation. De ces résultats, on peut déduire deux effets:

III.4.2.1. Effet du pourcentage en eau sur la structure du copolymère

On voit bien que le pourcentage en eau dans la copolymérisation influe sur la structure du copolymère. Cela peut être expliqué par les résultats de la RMN ¹H et l'UV-visible qui montrent que le pourcentage des monomères 4-vinylpyridines et acrylamides différent dans le copolymère de la même série (série 1). En effet, plus le pourcentage en eau augmente, les monomères d'acrylamide deviennent plus réactifs que celle du 4-vinylpyridine et par conséquent le pourcentage d'acrylamide augmente dans le copolymère. Dans le cas de AM14/4VP1/A0,1%, le pourcentage d'acrylamide passe de 88,1% à 91,6%.

III.4.2.2. Effet du pourcentage en amorceur sur la structure du copolymère

On remarque bien que, plus le pourcentage en amorceur diminue dans la même série, plus l'acrylamide devient moins réactif. Son pourcentage diminue dans le copolymère, cela peut être expliqué par les coefficients de réactivité de 4VP qui sont plus élevés que celle de l'acrylamide.

III.4.3. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

De ces résultats on peut déduire deux effets:

III.4.3.1. Effet du pourcentage en eau sur la masse macromoléculaire en du copolymère

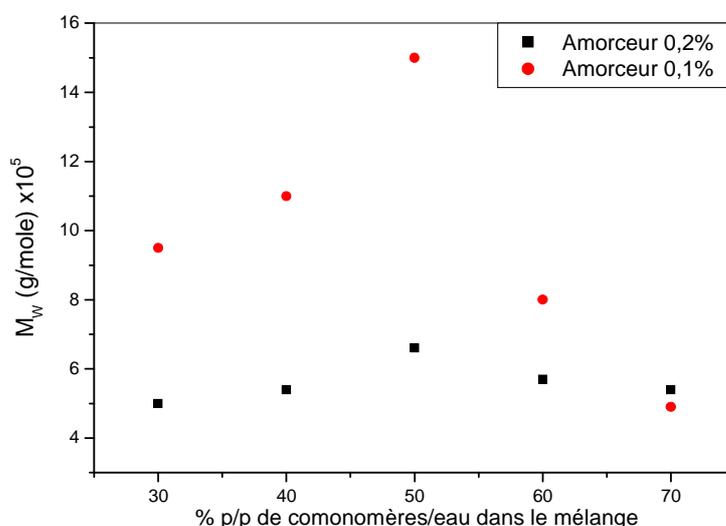


Figure III.8: Variation de la masse macromoléculaire en poids du copolymère AM14/4VP1 en fonction du pourcentage massique des (comonomères / eau) dans le mélange pour différents pourcentages en amorceur

La figure III.8 représente la variation de la masse macromoléculaire en poids du copolymère AM14/4VP1 en fonction du pourcentage en eau dans le mélange réactionnel pour différents pourcentages en amorceur

Les courbes représentatives ont la même allure. Ces résultats de la figure montrent que le pourcentage en eau influe sur la masse macromoléculaire en poids du copolymère obtenu. Cette masse macromoléculaire présente deux domaines de variation en fonction du pourcentage massique des (comonomères / eau) dans le mélange réactionnel. Une augmentation au début pour atteindre un maximum pour le pourcentage (comonomères / eau) égal à (50/50) pour les différents pourcentages en amorceur. En effet, elle atteint sa valeur maximum ($M_w = 1,5 \cdot 10^6$ g/mole) pour un pourcentage de 0,1% en amorceur. Ce maximum est suivie par une chute de la masse macromoléculaire en fonction du pourcentage (comonomères / eau).

III.4.3.2. Effet du pourcentage en amorceur sur la masse macromoléculaire du copolymère

La figure III.9 montre l'effet du pourcentage en amorceur sur la masse macromoléculaire en poids.

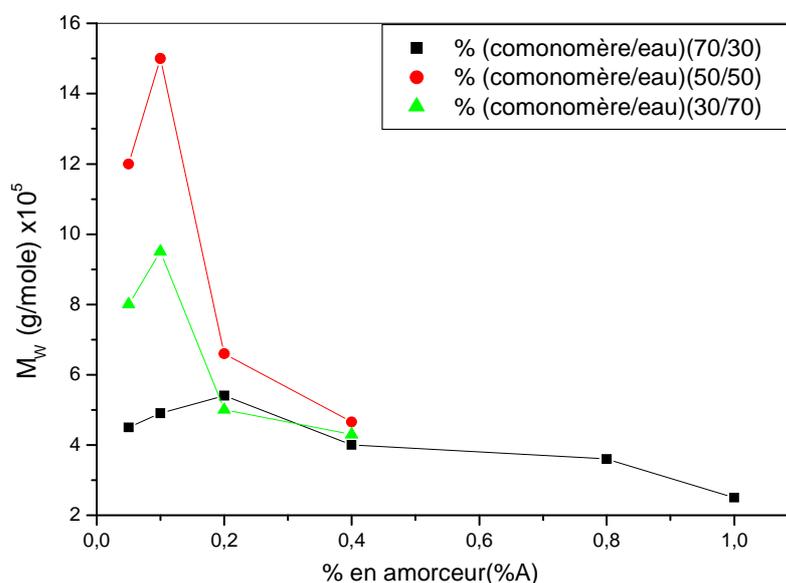


Figure III.9: Variation de la masse macromoléculaire en poids du copolymère AM14/4VP1 en fonction des pourcentages en amorceur pour différents pourcentages massiques en comonomères / eau dans le mélange

Les courbes représentatives ont la même allure pour les trois cas. Le pourcentage en amorceur présente un maximum pour des valeurs A% bien définies. Pour des mélanges concentrés en comonomères (cas de 70/30), le maximum est obtenu pour un pourcentage en amorceur de 0,2%. Pour des mélanges moins concentrés ou dilués en comonomères (cas de 50/50 et 30/70), ce maximum est obtenu pour un pourcentage en amorceur de 0,1%. Au delà de ces pourcentages en amorceur, la masse macromoléculaire en poids chute. En effet, la masse macromoléculaire la plus élevée obtenue est de ($M_w = 1,5 \cdot 10^6$ g/mole) pour un pourcentage de 0,1% en amorceur et 50/50 en comonomères/eau. Les valeurs de M_w obtenues par cette méthode de copolymérisation ont des ordres de grandeurs plus élevés que ceux obtenus par une autre méthode [16].

III.4.3.3. Effet du pourcentage en amorceur sur l'indice de polydispersité

Les résultats du tableau III.4 montrent aussi que plus le pourcentage en amorceur augmente, plus l'indice de polydispersité I_p augmente dans la même série. Cela peut être expliqué, plus la quantité de l'amorceur augmente, la formation des radicaux est favorisée et par conséquent on obtient un polymère de plus en plus polydisperse. En effet la valeur de I_p passe de 5,4 à 1,97 lorsque le pourcentage en amorceur passe de 1% à 0,1%. Cependant le

pourcentage en eau n'a pas une grande influence sur la valeur de I_p . I_p prend des valeurs presque constantes lorsque le pourcentage comonomères/eau passe de 70/30 à 30/70 et pour la même quantité en amorceur.

III.4. 4. Résultats viscosimétriques

Les résultats obtenus par viscosimétrie sont représentés sur la figure III.10.

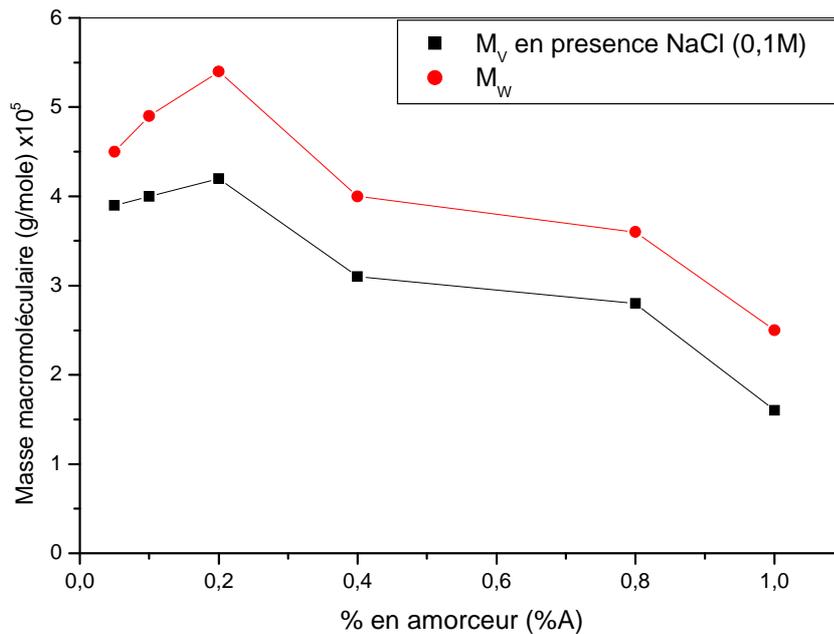


Figure III.10: Variation de la masse macromoléculaire de copolymère AM14/4VP1 (70/30) en fonction du pourcentage en amorceur

La figure III.10 représente la variation de la masse macromoléculaire en poids (M_w) et viscosimétrique (M_v) en présence du sel (NaCl 0,1M) du copolymère AM14/4VP1 (70/30) en fonction du pourcentage en amorceur. On remarque que les courbes représentatives de M_w et M_v en présence de sel NaCl ont la même allure. En outre, La masse macromoléculaire en poids et la masse viscosimétrique en présence du sel sont en très bon accord. L'écart moyen entre les deux courbes est de l'ordre de 9×10^4 g/mole.

Cela veut dire que: $M_w \approx M_v + 9 \times 10^4$ g/mole.

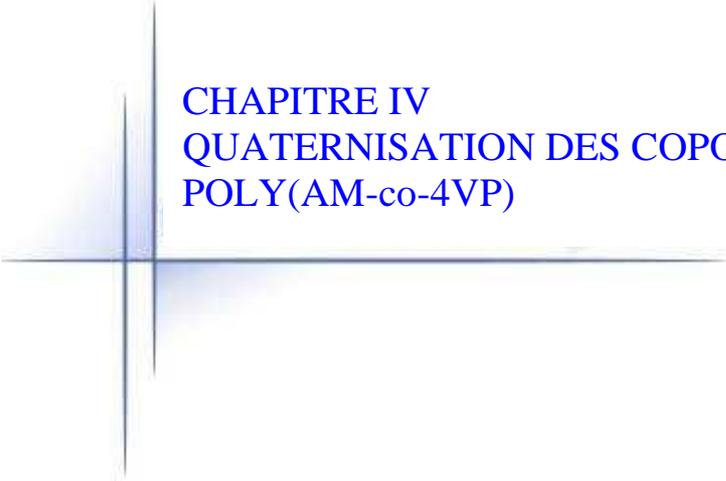
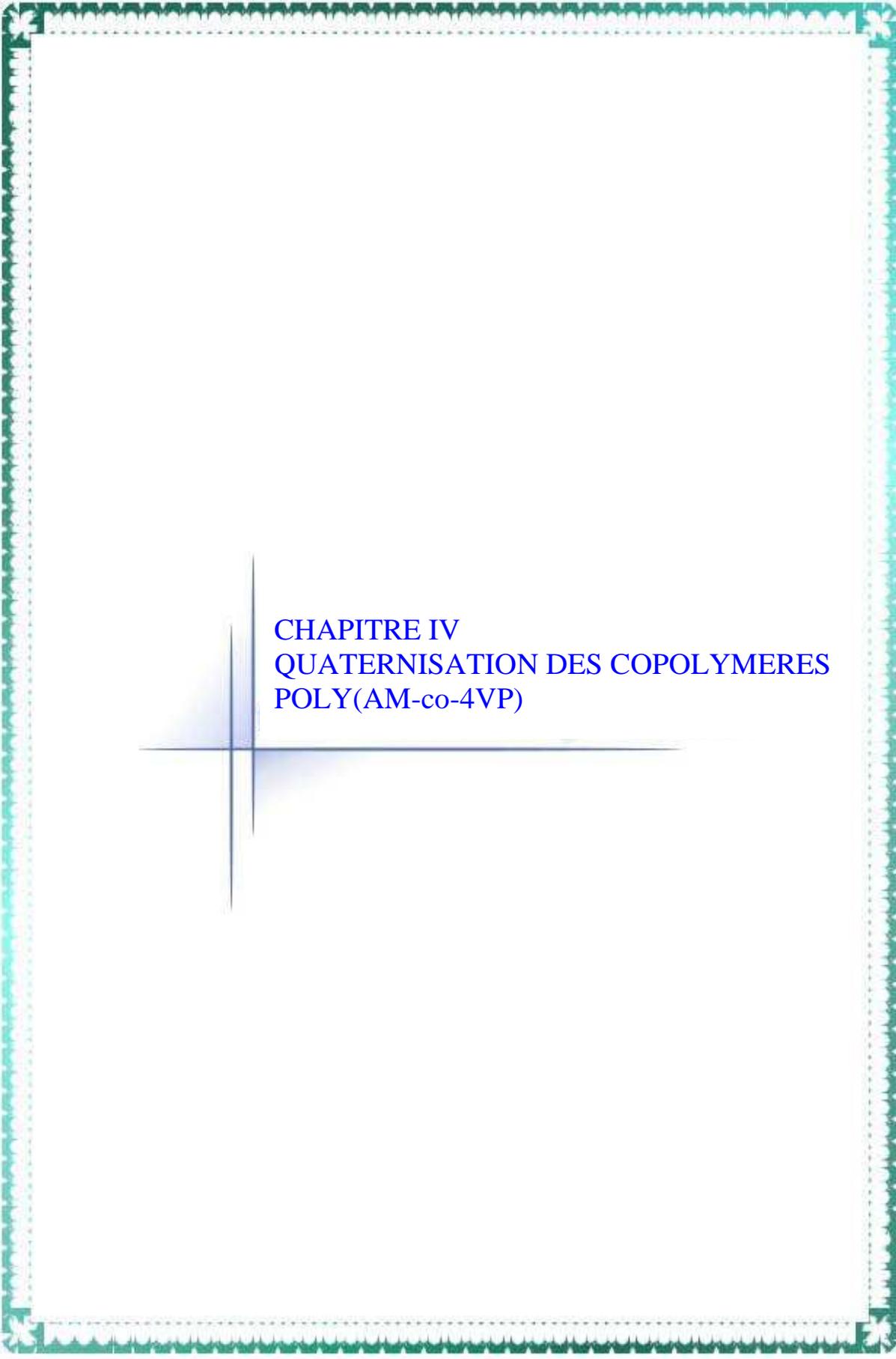
III.5. CONCLUSION

Après une riche étude bibliographique qui nous a fourni des outils aussi importants qu'indispensables sur les polyacrylamides, les P4VP et les copolymères à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine, nous nous sommes intéressés à élaborer une nouvelle technique de

copolymérisation. Ainsi, nous avons obtenu par cette nouvelle technique de copolymérisation une série de copolymères à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine poly(AM-co-4VP) utilisant la voie radicalaire qui dépend du rapport eau /monomères en solutions aqueuses. Ces copolymères ont été synthétisés et parfaitement caractérisés par RMN¹H, RMN¹³C et UV-visible. Les masses macromoléculaires moyennes ont été déterminées par viscosimétrie et par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les résultats obtenus montrent que le taux de conversion réactionnel dépend du pourcentage massique en amorceur, en eau et en 4-vinylpyridine. En effet, pour des quantités en amorceur $A\% \leq 0,05\%$ le taux de conversion n'est plus significatif (la copolymérisation ne peut pas être effectuée dans ces conditions). Ces trois variables (pourcentage en amorceur, en eau et 4-vinylpyridine) influent aussi sur la masse macromoléculaire en poids (M_w) et sur l'indice de polydispersité des copolymères obtenus. Les valeurs de M_w obtenues par cette méthode de copolymérisation ont des ordres de grandeurs plus élevés que ceux obtenus par une autre méthode.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. N. Kapoor, D. P. Mathur, *Fert. News*, 28(4): 40, 1983.
- [2] E. Pfefferkorn, *J. Colloid Interface Sci.*, 216(2): 197, 1999.
- [3] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- [4] A. Mansri, K. I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, *Desalination.*, 245: 95, 2009.
- [5] Q.D. Chen, S. Xinghai, H.C.Gao, *Colloids and surfaces A. physico. Chem. Eng. Aspects.*, 275: 45, 2006.
- [6] Q.D. Chen, X. H. Shen, H.C. Gao, *Chin J. Polym. Sci.*, 23: 635, 2005.
- [7] B. Grassl, G. Clisson, A. Khoukh, L.Billon, *Eur. Polym. J.*, 44: 50, 2008.
- [8] Résultat non publié.
- [9] Z. Gui, J. Qian, Q. An, H. Xu, Q. Zhao, *Eur. polym. J.*, 45:1403, 2009.
- [10] S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, B. Hammouti, *Res Chem Intermed.*, 4: 0547, 2012.
- [11] K. Benmansour, K. Medjahed, L. Tennouga, A. Mansri, *Eur. Polym.J.*, 39: 1443, 2003
- [12] A. H. Soum, T.E. Hogen-Esch, *Macromolecules*, 18: 690, 1985.
- [13] A. Petit, M. T. Cung, J. Neel, *Eur. Polym. J.*, 23: 507, 1987.
- [14] Y. Bernard, D. Coleman, R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77: 5472, 1955.
- [15] Résultat non publié.
- [16] G. Baojiao, L. Yuexian, J. Hongfang, *J. Poly. Int.*, 52: 1468, 2003.



CHAPITRE IV
QUATERNISATION DES COPOLYMERES
POLY(AM-co-4VP)

IV.1. Introduction

La classe des poly(4-vinylpyridine)(s) modifiés chimiquement par greffage de nouveaux substituants introduit de nouvelles propriétés chimiques dans ces macromolécules. Ces polymères sont obtenus soit par quaternisation du poly(4-vinylpyridine) par des halogénures d'alkyles ou la polymérisation du monomère 4-vinylpyridine quaternisé. Plusieurs paramètres tels que la nature du solvant, la taille de l'agent alkylant, le rapport [agent alkylant]/[P4VP] influent sur la cinétique de quaternisation du P4VP.

Strauss et al.[1] ont essayé de quaterniser la poly(4-vinylpyridine) (P4VP) par les groupements n-dodécyle. Ils ont remarqué que le pourcentage de quaternisation ne dépasse pas 46,7%.

La quaternisation du poly(4-vinylpyridine) a permis également de jouer sur la balance hydrophile/hydrophobe de ces polyamphiphiles [2, 3]. Les copolymères à base de poly(4-vinylpyridine) et le 1-bromohexadécane ont été préparés à différents taux de quaternisation. Ils ont été immobilisés sur la bentonite et appliqués à la rétention des polluants organiques [4].

Pour les copolymères à base de vinylpyridine, on peut citer aussi 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 [5, 6]. 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 [5].

Pour les copolymères à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine, Damas et al. [7] 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 de 2,2'-Azobis-isobutyronitrile (AIBN) ou de 2,2'-Azobis(2,4-diméthylvaléronitrile (ADVN). Ensuite, la quaternisation par le bromure de méthyle 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.

L'objectif principal de cette quaternisation est d'obtenir des copolymères quaternisés par différentes chaînes alkyles (C_3H_7Br), ($C_6H_{13}Br$) et ($C_8H_{17}Br$)

- Effectuer une comparaison entre les copolymères quaternisés et non quaternisés.
- Etudier l'effet de la taille de l'alkyle

- Etudier le pourcentage de la quaternisation par rapport au pourcentage du 4-vinylpyridine dans le copolymère.

Pour déterminer le pourcentage de quaternisation des différents copolymères préparés, nous avons utilisé la conductimétrie comme technique expérimentale.

IV.2. Synthèse des copolymères quaternisés

IV.2.1. Produits utilisés

IV.2.1.1. Les copolymères AM/4VP de différentes structures (*voir partie synthèse*).

IV.2.1.2. Les alkyles bromés

Les alkyles bromés utilisés sont le bromopropane, bromohexane et le bromooctane.

➤ **Le bromopropane** C_3H_7Br , (Aldrich),

$M = 122,99$ g/mole, $T_{eb} = 71$ °C, $d = 1,353$. C'est un liquide limpide incolore, immiscible avec l'eau (0,25g/100 ml à 20°C), miscible avec l'éther et les alcools.

➤ **Le bromohexane** $C_6H_{13}Br$, (Aldrich),

$M = 165,10$ g/mole, $T_{eb} = 154 - 156$ °C, $d = 1,176$. C'est un liquide limpide irritant incolore à peu jaunâtre, immiscible avec l'eau, miscible avec l'éther et les alcools.

➤ **Le bromooctane** $C_8H_{17}Br$, (Aldrich),

$M = 193,16$ g/mole, $T_{eb} = 201$ °C, $d = 1,118$. C'est un liquide limpide incolore, immiscible avec l'eau, miscible avec l'éther et les alcools.

IV.2.1.3. Les solvants

Les solvants utilisés sont l'eau bidistillée, l'éthanol, l'éther, acétone, DMSO et chloroforme.

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

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

➤ **Ether diéthylique** $C_4H_{10}O$, $M = 74,12$ g.mol⁻¹, $T_{eb} = 35$ °C, $d = 0,71$.

C'est un liquide incolore très volatil, d'odeur caractéristique. Non miscible avec l'eau et DMSO.

➤ **Acetone** C_3H_6O , $M = 58,08$ g/mole, $T_{eb} = 56,05$ °C, $d = 0,791$.

C'est un liquide incolore d'odeur caractéristique, miscible.

➤ **DMSO (diméthylsulfoxyde)** C_2H_6OS , $M = 78,13$ g/mole, $T_{eb} = 190,85$ °C, $d = 1,1$.

C'est un liquide hygroscopique, incolore, miscible avec l'eau.

➤ **Chloroforme (trichlorométhane)** $CHCl_3$, $M = 119,38$ g/mole, $T_{eb} = 62$ °C, $d = 1,48$.

C'est un liquide hautement volatil, clair, incolore, à odeur étherée caractéristique. non miscible avec l'eau.

IV.2.1.4. Le nitrate d'argent AgNO_3 , $T_f = 212\text{ }^\circ\text{C}$. Il est sous forme de cristaux, très solubles dans l'eau, il est très sensible aux poussières ambiantes.

IV.2.2. Mode opératoire

Dans un ballon, on dissout une quantité du copolymère P(AM-co-4VP) dans 50ml d'eau bidistillée (ou l'éthanol suivant le couple solvant / non solvant). Dans un autre récipient, on dissout un excès en nombre de mole de quaternisant (1-bromoalcane) dans un minimum volume d'éthanol. Avec une pipette pasteur on ajoute la solution de quaternisant sur la solution du copolymère sous agitation. Le mélange est barboté avec l'azote (N_2) pendant 30min. Le mélange est porté à reflux à 70°C sous agitation magnétique pendant 80h. Le solvant est chassé, le produit restant est précipité dans un excès d'acétone (ou d'éther). Le copolymère quaternisé est récupéré par filtration, séché à $60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24h.

IV.3. Etude conductimétrique de la quaternisation des copolymères par les alkyles bromés

IV.3.1. Réaction chimique

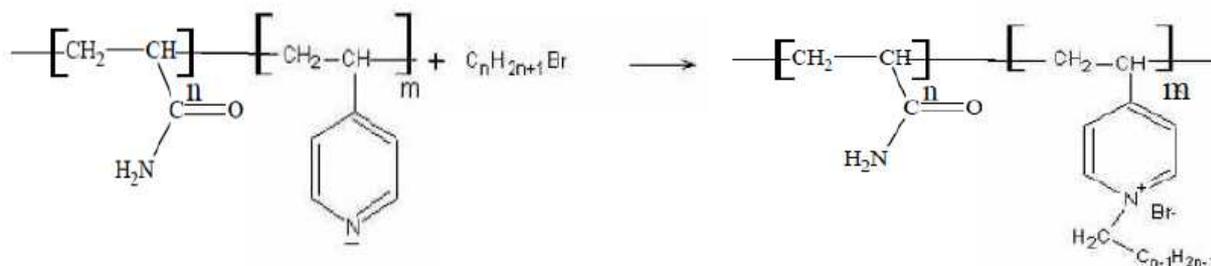


Figure IV.1 : Quaternisation des copolymères par les alkyles bromés

IV.4. Résultats et discussion

Dans cette partie du travail, nous avons effectué des essais de quaternisation du copolymère avec les bromoalcane ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ et $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$).

IV.4.1. Précipitation de copolymère quaternisé

Le copolymère quaternisé dans ce cas est le AM14/4VP1C6Br/A0,1%(50/50) issu de la quaternisation du copolymère AM14/4VP1/A0,1% (50/50) avec le 1-bromohexane ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$).

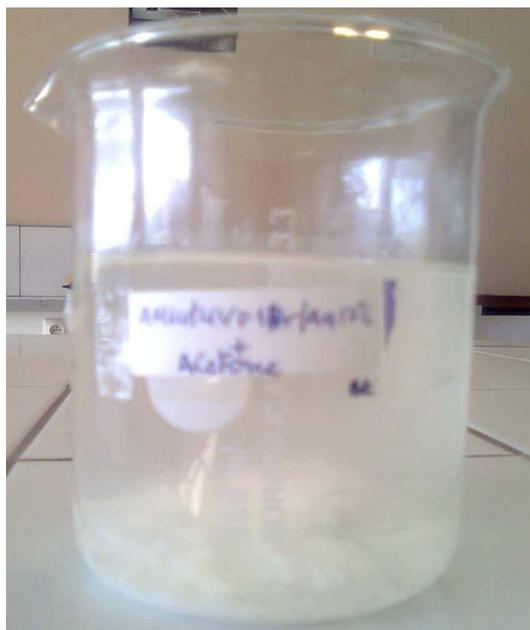


Figure IV.2: Précipitation du copolymère quaternisé dans l'acétone



Figure IV.3: Le copolymère quaternisé après séchage

Le produit obtenu est un film mince blanc cassable (comme une chambre à air d'un oeuf).

IV.4.2. Solubilité

Le tableau IV.1 résume les test du solubilité du copolymère quaternisé AM14/4VP1C6Br/A0,1% (50/50) obtenu.

Tableau IV.1: Solubilité du copolymère AM14/4VP1C6Br/ A0,1%(50/50)

Solvants	éthanol	éther	Toluène	DMF	eau	HCl(0,1M)	chloroforme	DMSO	Dicloro-Methane
À froid	ins	ins	ins	ins	ins	Ins	ins	ins	ins
A chaud	ins	ins	ins	ins	Suspension +grains	Suspension +grains	Suspension instable	ins	ins

On remarque bien que le copolymère quaternisé AM14/4VP1C6Br/A0,1%(50/50) obtenu est insoluble dans ces solvants. Pour enlever cette ambiguïté, soit on diminue la longueur de la chaîne carboné de quaternisant (c-a-d on prend le C₃H₅Br) ou on augmente le pourcentage de 4-vinylpyridine dans le copolymère à quaterniser.

Le tableau IV.2 regroupe les conditions expérimentales et les résultats obtenus par quaternisation des copolymères par différents bromures d'alkyle.

Tableau IV.2: Conditions expérimentales et résultats obtenus par quaternisation des différents copolymères par les bromures d'alkyle.

Copolymère	Quaternisant	Copolymère quaternisé	Solvant du copolymère	Précipitation du copolymère quaternisé	Solubilité du Copolymère quaternisé
AM14/4VP1/A0.1% (50/50)	C ₆ H ₁₃ Br	AM14/4VP1C6Br/A0.1% (50/50)	Eau	Acétone	Voir TableauIV.1
AM14/4VP1/A0.1% (50/50)	C ₃ H ₇ Br	AM14/4VP1C3Br/A0.1% (50/50)	Eau	Méthanol	Eau
AM10/4VP5/A1% (70/30)	C ₃ H ₇ Br	AM10/4VP5C3Br/A1% (50/50)	Eau	Méthanol	Eau
AM5/4VP5/A0.2% (50/50)	C ₃ H ₇ Br	AM5/4VP5C3Br/A0.2% (50/50)	Ethanol	Éther	Eau
AM5/4VP5/A0.2% (50/50)	C ₈ H ₁₇ Br	AM5/4VP5C8Br/A0.2% (50/50)	Ethanol	Éther	Ethanol, DMSO

On remarque que les copolymères quaternisés sont hydrosolubles ou solubles dans d'autres solvants.

IV.4.3. Détermination du taux de quaternisation par conductimétrie

Plusieurs méthodes sont susceptibles de nous renseigner sur les concentrations et les motifs quaternisés [4, 8-12]. Nous avons choisi le dosage des ions Br^- par conductimétrie en utilisant une solution de nitrate d'argent de molarité 10^{-4} M.

IV.4.3.1. Dosage du copolymère quaternisé AM14/4VP1C3Br/A0.1%(50/50)

On dissout 0,1 g du copolymère quaternisé AM14/4VP1C3Br/A0.1%(50/50) dans 50ml d'eau bidistillée qui sera dosé par le nitrate d'argent à l'aide d'une burette. Le volume équivalent de la solution d' AgNO_3 permet de calculer la concentration en ions bromures et par conséquent le taux maximum de quaternisation.

La figure IV.4 représente la courbe du titrage conductimétrique des ions bromures du copolymère AM14/4VP1C3Br/A0.1%(50/50).

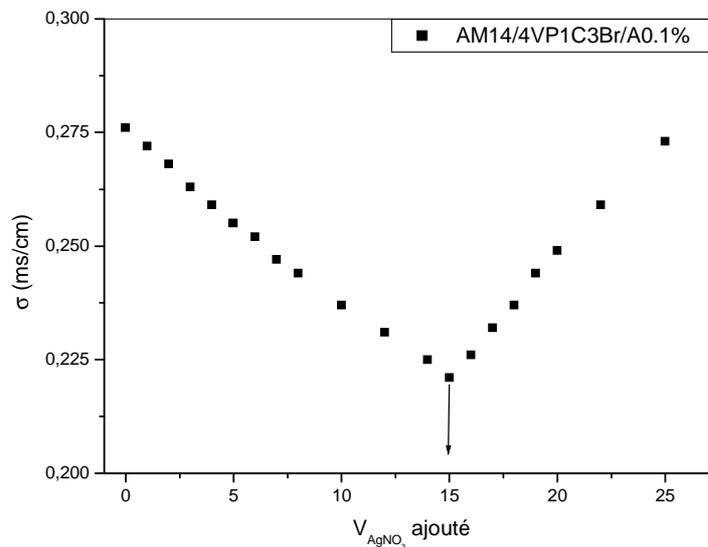


Figure IV.4: Courbe du titrage conductimétrique du copolymère quaternisé AM14/4VP1C3Br/A0.1%(50/50)

IV.4.3.2. Calcul du taux de la quaternisation

$$V_{\text{eq}} = 15 \text{ ml}$$

C_{AgNO_3} : Concentration d' AgNO_3 égal à 10^{-4} M.

D'où le nombre de mole de Br^- est égal au nombre de mole de AgNO_3 .

$$n_{\text{Br}^-} = V_{\text{eq}} C_{\text{AgNO}_3}$$

AN:

$$\begin{aligned} n_{\text{Br}^-} &= 15 \times 10^{-3} \times 10^{-4} \\ &= 1,5 \times 10^{-6} \text{ mole} \end{aligned}$$

Calcul de la masse de P4VP quaternisée m_q

$$m_q = n_{Br} \times 228 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

A.N : $m_q = 1,5 \times 10^{-6} \times 228$

$$m_q = 3,42 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Calcul de masse de P4VP non quaternisée

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

Sachant que le pourcentage massique du 4VP dans le copolymère est de l'ordre de 9%. D'où la masse initiale = (masse de copolymère) × (% du 4VP)

A.N : $0,1 \times 9/100 = 9 \times 10^{-3} \text{ g}$

A.N : $m_{nq} = 9 \times 10^{-3} - 3,42 \times 10^{-4}$

$$m_{nq} = 8,66 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Calcul de nombre de mole de P4VP non quaternisée n_{nq}

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

A.N: $n_{nq} = 8,66 \times 10^{-3} / 105$

$$n_{nq} = 8,25 \times 10^{-5} \text{ mole}$$

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

A.N: T% = 1,8 %

Le tableau IV.3 regroupe les quaternisants et les taux de quaternisation des différents copolymères.

Tableau IV.3: Volumes équivalents et taux de quaternisation déterminés par conductimétrie des différents copolymères

Copolymères quaternisés	Quaternisant	AM/4VP p/p% dans le copolymère	Taux de quaternisation %
AM14/4VP1C6Br/A0.1% (50/50)	C ₆ H ₁₃ Br	91,5/8,5	—
AM14/4VP1C3Br/A0.1% (50/50)	C ₃ H ₇ Br	91,5/8,5	1,8
AM10/4VP5C3Br/A1% (70/30)	C ₃ H ₇ Br	75,6/24,4	1,5
AM5/4VP5C3Br/A0.2% (50/50)	C ₃ H ₇ Br	67,8 / 32,2	12,2
AM5/4VP5C8Br/A0.2% (50/50)	C ₈ H ₁₇ Br	67,8 / 32,2	1,8

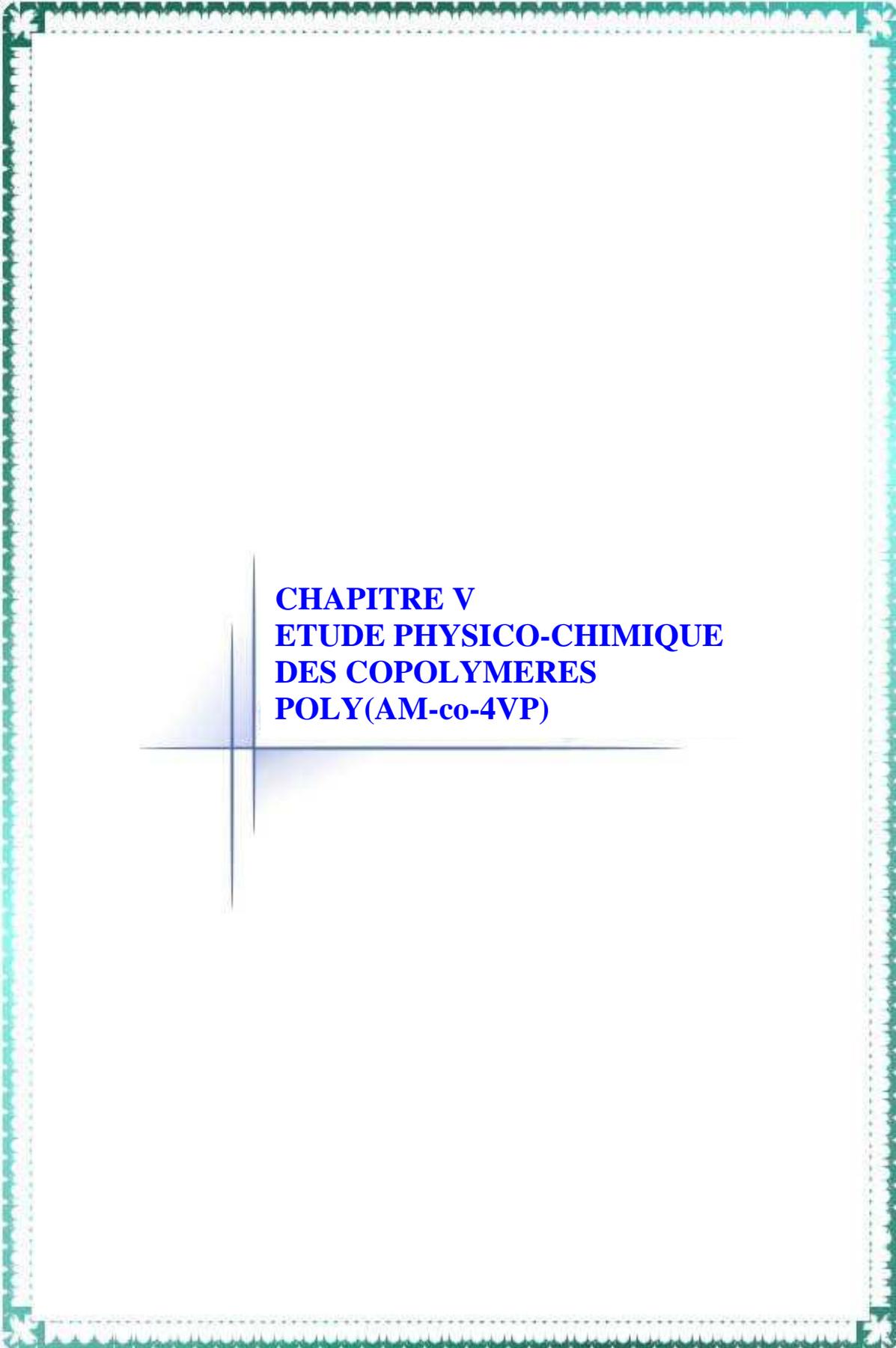
Le tableau IV.3 montre que le taux de quaternisation reste toujours faible dans le cas où le pourcentage en 4-vinylpyridine est inférieur à celui de l'acrylamide dans le copolymère. Un tel effet peut être expliqué par le fait que les motifs de 4-vinylpyridine (4VP) dans le copolymère sont entourés et enveloppés. Cela nous entraîne à supposer que la chaîne du copolymère dans ce cas est une pelote ce qui est en accord avec les résultats viscosimétriques (voir Chap.V). Plus le pourcentage en 4VP augmente, plus le taux de quaternisation augmente. Les copolymères quaternisés obtenus à partir de C_3H_7Br sont hydrosolubles. En effet, lorsque la chaîne de quaternisant est longue, le pourcentage de quaternisation diminue dans le même copolymère.

IV.5. CONCLUSION

Les copolymères obtenus sont quaternisés pour produire un polyacrylamide cationique contenant la 4-vinylpyridine quaternisée (site pyridinium avec des chaînes alkyles hydrophobes). Le taux de quaternisation dépend du pourcentage en 4-vinylpyridine dans le copolymère. Lorsque le pourcentage en 4-vinylpyridine est inférieur à celui de l'acrylamide dans le copolymère, le taux de quaternisation reste toujours faible. Dans le cas du quaternisant C_3H_7Br (courte chaîne hydrophobe), les copolymères quaternisés obtenus sont hydrosolubles. En effet, lorsque le quaternisant est le $C_6H_{13}Br$ ou le $C_8H_{17}Br$, les copolymères obtenus pose un problème de solubilité. En général, cette quaternisation reste une tentative à développer prochainement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Z. Gui, J. Qian, Q. An, H. Xu, Q. Zhao, *Eur. polym. J.*, 45:1403, 2009.
- [2] U. P. Strauss, N. L. Gershfeld, *J. Phys. Chem.*, 58: 747, 1954.
- [3] U. P. Strauss, N. L. Gershfeld, *J. Phys. Chem.*, 60: 577, 1956.
- [4] Résultat non publié.
- [5] K. Ishizu, Y. Kashi, T. Fukutomi, T. Kakuri, *Macromole. Chem.*, 183: 3099, 1982.
- [6] F. C. Schwab, I. J. Heilweil, *Industrial and Engi.Chem. Prod.*, 23: 435, 1984.
- [7] C. Damas, A. Brembilla, , P. Lochon, *J. Polym.*, 102: 233, 1996.
- [8] H. Mandon, Thèse de Doctorat. France, Strasbourg; 1994.
- [9] E. Boucher, C. Mollett, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 78: 75, 1982.
- [10] C. R. Noller, R. Dinsmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54: 7253, 1952.
- [11] M. Metelko, M. Zupan, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 27: 289, 1990.
- [12] E. Choukchou-Braham, Z. Djamaà, A. Mansri, *J. Macromole. Sci. Part A.*, 49: 1084, 2012.



CHAPITRE V
ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE
DES COPOLYMERES
POLY(AM-co-4VP)

V.1. INTRODUCTION

Pour étudier le comportement de ces copolymères ainsi que la nature et la structure des organisations qu'ils génèrent, nous avons jugé nécessaire de mettre en oeuvre diverses techniques expérimentales.

- La conductimétrie
- La tensiométrie
- La viscosimétrie
- La potentiométrie

Une nouvelle technique de copolymérisation a conduit à une nouvelle catégorie de copolymères. La synthèse puis la caractérisation détaillée de ces derniers formant des séries a fait l'objet du chapitre III. Il s'agit maintenant de déterminer le type de propriétés, dans quelle étendue et comment ces propriétés évoluent avec la structure très modulaire de cette catégorie de copolymères. Ces variables sont le pourcentage en eau, de 4-vinylpyridine et de l'amorceur.

Les copolymères qui feront principalement l'objet de ces investigations sont rassemblés dans le tableau V.1. Ces derniers ont un taux de conversion supérieure ou égal (\geq) à 50% et sont solubles dans l'eau.

Tableau V.1: Copolymères étudiés pour leurs propriétés en solution

Numéro de séries	Copolymères	comonomères / eau (p/p%)	AM/4VP (p/p%) initial	Amorceur/comonomères (p/p%)	Taux de conversion %	Précipitation (sol / non sol)
1	AM14/4VP1/A1%	70/30	93,3 / 6,7	1	98	H ₂ O/EtOH ou Acetone
	AM14/4VP1/A0,2%	70/30	93,3 / 6,7	0,2	88	
	AM14/4VP1/A0,1%	70/30	93,3 / 6,7	0,1	63,7	
1	AM14/4VP1/A0,2%	50/50	93,3 / 6,7	0,2	90	H ₂ O/EtOH ou Acetone
	AM14/4VP1/A0,1%	50/50	93,3 / 6,7	0,1	89,3	
1	AM14/4VP1/A0,2%	30/70	93,3 / 6,7	0,2	60	H ₂ O/EtOH ou Acetone
	AM14/4VP1/A0,1%	30/70	93,3 / 6,7	0,1	50	
2	AM14/4VP0,5/A0,2%	50/50	96,6 / 3,4	0,2	98	H ₂ O/ EtOH
	AM14/4VP0,5/A0,1%	50/50	96,6 / 3,4	0,1	97	
	AM14/4VP0,5/A0,05%	50/50	96,6 / 3,4	0,05	97	
3	AM14/4VP0,2/A0,1%	50/50	98,6 / 1,4	0,1	98	H ₂ O/ EtOH Peu soluble
4	AM10/4VP5/A1%	70/30	66,7/33,3	1	90	H ₂ O/ Acetone

Dans un premier temps, une étude conductimétrique sera réalisée pour aider à vérifier la neutralité de ces copolymères. L'étude des propriétés tensioactives de cette classe de copolymères sera destinée à déterminer le type de ces derniers lorsqu'ils sont mis en présence de l'eau. Ensuite, une large étude viscosimétrique sera réalisée pour compléter les observations faites par les autres techniques et viendra éventuellement pour appuyer les conclusions émises précédemment. En fin une étude potentiométrique sera nécessaire pour comparer dans la mesure du possible avec les résultats trouvés précédemment.

V.2. Dosage conductimétrique du taux d'hydrolyse

V.2.1. Introduction

La conductivité ionique s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique. Le but principal de cette étude est de vérifier la neutralité des copolymères obtenus par cette méthode de copolymérisation et de déterminer le pourcentage massique des constituants des copolymères. Le titrage conductimétrique des solutions du copolymère est un titrage qui se fait soit par un acide fort ou une base forte.

A l'aide du tracé de la conductivité en fonction du volume du titrant, on peut déterminer le contenu du copolymère en groupes acrylates [1]. Cette méthode consiste à doser les fonctions carboxylates de chaque copolymère par un acide fort (HCl 10^{-2} M) [2]. Elle a été aussi utilisée pour la détermination de taux d'hydrolyse dans le cas du polyacrylamide seul obtenu par la même technique de polymérisation adiabatique utilisée dans ce travail [3].

Dans notre copolymère, on peut effectuer aussi le titrage conductimétrique par une base forte en mesurant la conductivité.

V.2.2. Préparation des solutions

Dans un premier titrage (titrage par un acide fort), on dissout une petite quantité ($m = 0,025$ g) de copolymère dans 50 ml d'une solution de NaOH 10^{-2} M qui sera dosé par un acide fort HCl 10^{-2} M. Dans le deuxième titrage (titrage par une base forte), on dissout la même quantité ($m = 0,025$ g) de copolymère dans 50 ml d'une solution d'acide fort (HCl 10^{-2} M) qui sera dosée par une base forte NaOH 10^{-2} M.

Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Radiometer, Meter Lab, CDM 210. Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à $(25 \pm 0,1)$ °C à l'aide d'un thermostat à circulation.

V.2.3. Résultats et discussions

V.2.3.1. Titration par un acide fort

La figure V.1 représente respectivement les courbes de dosage conductimétrique des copolymères AM14/4VP1/A0,1% (50/50) et AM10/4VP5/A1% (70/30) dissous dans NaOH 10^{-2} M, par HCl 10^{-2} M.

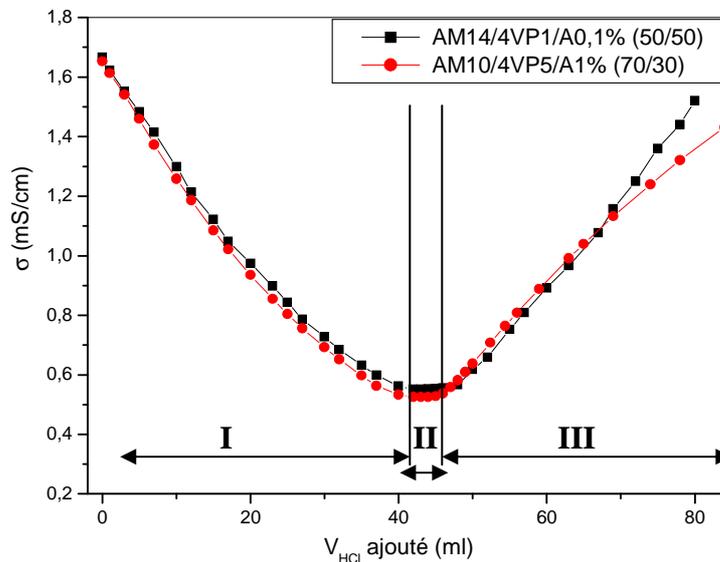


Figure V.1: Dosage conductimétrique des copolymères dissous dans NaOH 10^{-2} M par HCl 10^{-2} M à 25°C .

On remarque dans les deux cas étudiés la présence de trois domaines de variation de la conductivité :

Au début (domaine I), une chute importante de la conductivité totale du milieu. Elle correspond à la diminution de la contribution de la conductivité des ions OH^- en excès neutralisés par les ions H^+ . La conductivité atteint une valeur minimale pour un volume V_{HCl} ajouté, dans ce cas tous les ions OH^- sont protonés. On observe par la suite un petit plateau (domaine II) qui peut être relié à la protonation des fonctions carboxylates (RCOO^-) par les ions H^+ de l'acide HCl ou à la quaternisation du 4VP par les ions H^+ . Au-delà de ce volume (V_{HCl} ajouté), on observe une augmentation brutale de la conductivité qui correspond à l'excès des H^+ introduits par HCl dans le milieu (domaine III).

Pour relier ce plateau, On effectue les calculs suivants:

- **Pour le copolymère AM14/4VP1/A0,1% (50/50)**

Le pourcentage massique de l'acrylamide et de 4-vinylpyridine (AM/4VP) dans ce copolymère déterminé par RMN et UV-visible est de 91,5/8,5 et on a utilisé 0,025g du copolymère.

D'où: $m_{4VP} = 0,025 \times 8,5 \% = 0,002 \text{ g}$; $n_{4VP} = 2 \times 10^{-5} \text{ mole}$

et $m_{AM} = 0,025 \times 91,5 \% = 0,023 \text{ g}$; $n_{AM} = 3,22 \times 10^{-4} \text{ mole}$

- Pour quaterniser toute la 4VP qui existe dans le copolymère il faut 2 ml d'HCl 10^{-2} M .
($n = C \times V$; $V = 2 \text{ ml}$ ou avec $\alpha = [\text{HCl}]/[4VP] = 1$).

- Calcul de taux d'hydrolyse de l'acrylamide dans le copolymère

$$n_{AA} = (V_2 - V_1) \times 10^{-3} \times C_{\text{HCl}}$$

$$n_{AA} = 5 \times 10^{-3} \times 10^{-2}$$

$$n_{AA} = 5 \times 10^{-5} \text{ mole}$$

$$n_{AM} = \frac{m - (M_{AA} \times n_{AA})}{M_{AM}}$$

$$n_{AM} = \frac{0,023 - (72 \times 5 \times 10^{-5})}{71}$$

$$n_{AM} = 2,72 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

$$\%_{AA} = \frac{n_{AA}}{n_T}$$

$$\%_{AA} = \frac{5 \times 10^{-5}}{2,72 \times 10^{-4} + 5 \times 10^{-5}}$$

$$\%_{AA} = 15,5\%$$

Le taux d'hydrolyse dans ce cas est de 15,5 %.

- **Pour le copolymère AM10/4VP5 /A1% (70/30)**

Le pourcentage massique de l'acrylamide et de 4-vinylpyridine (AM/4VP) dans ce copolymère déterminé par RMN et UV-visible est de 76/24 et on a utilisé 0,025 g du copolymère.

D'où: $m_{4VP} = 0,025 \times 24 \% = 0,006 \text{ g}$; $n_{4VP} = 5,7 \times 10^{-5} \text{ mole}$

et $m_{AM} = 0,025 \times 76 \% = 0,019 \text{ g}$; $n_{AM} = 2,68 \times 10^{-4} \text{ mole}$

- Pour quaterniser tout la 4VP qui existe dans le copolymère il faut 5,7ml d'HCl 10^{-2} M .
($n = C \times V$; $V = 5,7 \text{ ml}$ ou avec $\alpha = [\text{HCl}]/[4VP] = 1$).

- Calcul de taux d'hydrolyse de l'acrylamide dans le copolymère

$$n_{AA} = (V_2 - V_1) \times 10^{-3} \times C_{\text{HCl}}$$

$$n_{AA} = 1,5 \times 10^{-3} \times 10^{-2}$$

$$n_{AA} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mole}$$

$$n_{AM} = \frac{m - (M_{AA} \times n_{AA})}{M_{AM}}$$

$$n_{AM} = \frac{0,019 - (72 \times 1,5 \times 10^{-5})}{71}$$

$$n_{AM} = 2,52 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

$$\%_{AA} = \frac{n_{AA}}{n_T}$$

$$\%_{AA} = \frac{1,5 \times 10^{-5}}{2,52 \times 10^{-4} + 1,5 \times 10^{-5}}$$

$$\%_{AA} = 5,6\%$$

Le taux d'hydrolyse dans ce cas est de 5,6 %.

En comparant les deux résultats on peut en déduire

- Le plateau n'est pas relié à une quaternisation du 4VP, si non la largeur dans le cas de AM10/4VP5 sera trois fois plus grande que dans le cas de AM14/4VP1.
- Le plateau est relié à l'hydrolyse de l'acrylamide parceque sa largeur dans le cas de AM14/4VP1 est supérieure à celle dans le cas de AM10/4VP5 et par conséquent le taux d'hydrolyse est supérieure.
- Dans les deux cas le taux d'hydrolyse reste faible.

Les pourcentages massiques des deux copolymères sont regroupés dans le tableau V.2:

Tableau V.2: Pourcentage massique des constituants des copolymères

Copolymères	AM/4VP p/p% initial	AM p% final	AA et acrylate p% final	4VP p% final
AM14/4VP1/A0,1% (50/50)	93,3 / 6,7	76,0	15,5	8,5
AM10/4VP5/A1% (70/30)	66,7/33,3	70,4	5,6	24

V.2.3.2. Titrage par une base forte

Pour le titrage par une base forte, on effectue le sens inverse au premier dosage. L'ajout de HCl aux copolymères provoque une protonation des fonctions carboxylates (RCOO^-) et une quaternisation du 4-vinylpyridine (4VP) par les ions H^+ de l'acide.

La figure V.2. représente respectivement les courbes du dosage conductimétrique des copolymères AM14/4VP1/A0,1% (50/50) et AM10/4VP5/A1% (70/30) dissous dans HCl 10^{-2} M, par NaOH 10^{-2} M.

On remarque dans les deux cas étudiés la présence de trois domaines de variation de la conductivité :

Au début (domaine I), une chute importante de la conductivité totale du milieu. Elle correspond à la diminution de la contribution de la conductivité des ions H^+ en excès neutralisés par les ions OH^- . La conductivité atteint une valeur minimale pour un volume V_{NaOH} ajouté, dans ce cas tous les ions H^+ sont neutralisés.

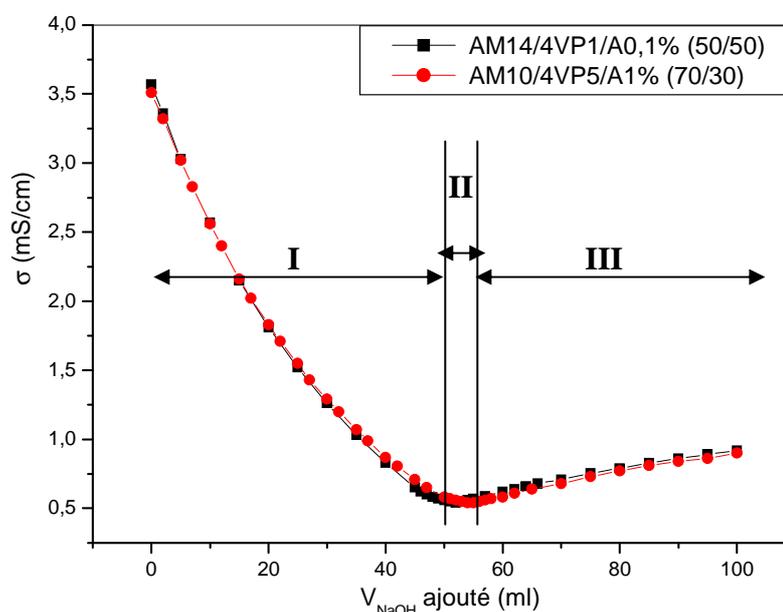


Figure V.2: Dosage conductimétrique des copolymères dissous dans HCl 10^{-2} M par NaOH 10^{-2} M à $25^{\circ}C$.

Un deuxième domaine (domaine II), il est relié aux fonctions (-COOH) qui réagit avec les ions OH^- .

Un troisième domaine (domaine III), on observe une faible augmentation de la conductivité qui correspond à la déquaternisation du 4VP par les ions OH^- .

V.2.4. Conductivité des copolymères

La figure.V.3 représente la variation de la conductivité d'un copolymère de la première série comparée à celle d'un polyacrylamide partiellement hydrolysé (AD37) en fonction de la concentration C_p en solution aqueuse.

On constate que les valeurs de la conductivité du copolymère AM14/4VP1/A0.1% sont très faibles par rapport à celle du polymère AD37.

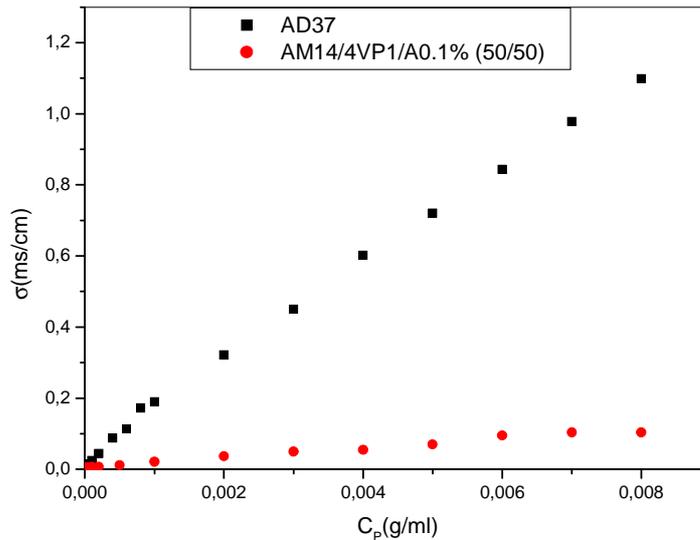


Figure V.3: Variation de la conductivité des copolymères en fonction de la concentration à 25°C

La conductivité de ce copolymère est environ dix fois moins que celle de l'AD37, on peut dire que le copolymère AM14/4VP1/A0.1% est très faiblement chargé ce qui est en accord avec les résultats déduite précédemment.

V.2.5. Conclusion

Les résultats de la conductimétrie montrent que cette méthode de copolymérisation conduit à une hydrolyse des fonctions amines de l'acrylamide avec un faible pourcentage. Ce dernier est relié au pourcentage de l'acrylamide dans le copolymère. En général, les copolymères obtenus sont faiblement chargés.

V.3. Etude Tensiométrique

V.3.1. Introduction

L'étude tensiométrique traite les phénomènes d'adsorption d'une substance donnée aux interfaces liquide/gaz, liquide/liquide et liquide/solide sachant que la substance étudiée est soluble dans l'une des phases. Les mesures de tension superficielle et interfaciale fournissent des données importantes pour expliquer l'organisation des molécules. La tension superficielle diminue régulièrement à mesure que la concentration en agent tensioactif augmente. Ceci est dû à l'adsorption des monomères d'agent tensioactif à l'interface liquide-gaz (eau-air). Cette diminution atteint un point limiteur, puis se stabilise à partir d'une concentration appelée "concentration micellaire critique" notée "CMC". Au delà de la CMC, l'interface eau/air est saturée, l'agent tensioactif commence à former des agrégats (micelles)

dans la solution. Selon la nature du soluté, les variations de la tension de surface γ en fonction de la concentration "C" peuvent être de divers types comme le montre la figure V.4.

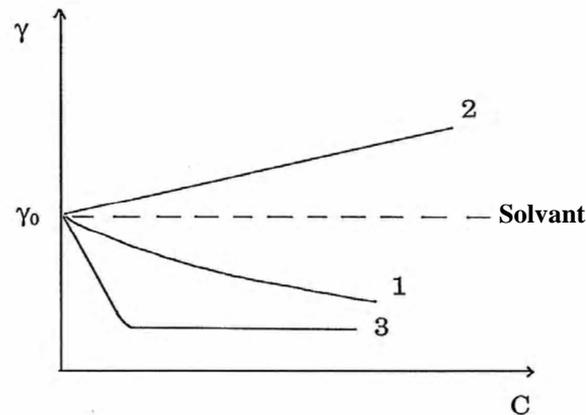


Figure V.4: Evolution de la tension superficielle d'une solution avec la concentration en soluté pour différents types de composés dissous [4]

La courbe **1** est caractéristique de la plupart des composés organiques non ioniques, la courbe **2** est caractéristique des électrolytes inorganiques, tandis que l'allure de la courbe **3** est propre aux molécules de tensioactifs simples où la présence d'une rupture de pente est liée à la formation de micelles [4].

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 [5] 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 existe cependant des cas particuliers où le polysavon manifeste un caractère tensioactif marqué comme le poly bromure de (3-pentadécyl- 1 -vinylimidazolium) ($\Delta\gamma = 6 \text{ mN/m}$) [6].

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 [7]. 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 [8].

Dans cette partie du chapitre V consacrée à l'étude tensiométrique, on présentera dans un premier temps les résultats relatifs à un copolymère de la première série (AM14 /4VP1) qui seront comparés à ceux d'un tensioactif simple. Cette partie sera clôturée par une étude de la tension de surface en fonction de degré de neutralisation α .

V.3.2. préparation des solutions

Le solvant utilisé est l'eau bidistillée de pH de l'ordre de 6. Les solutions qui servent à effectuer les mesures sont préparées 24 heures en avance et sont préalablement dépoussiérées. Le tensiomètre utilisé est digital de type Gibertini TSD. Les lames en verre sont lavées après chaque mesure avec l'eau distillée dégraissées avec l'acétone et séchées avec un séchoir. Pour assurer la reproductibilité de nos résultats nous effectuons deux (2) déterminations. Nous procédons de la même manière avec les différentes solutions aqueuses du copolymère.

V.3.3. Résultats et discussions

V.3.3.1. Propriétés tensioactives du copolymère (AM14/4VP1)

La figure V.5 représente la variation de la tension de surface d'une solution aqueuse du copolymère AM14/4VP1/A0,1%(50/50) et du surfactant DPC en fonction de sa concentration en solution aqueuse à 25°C.

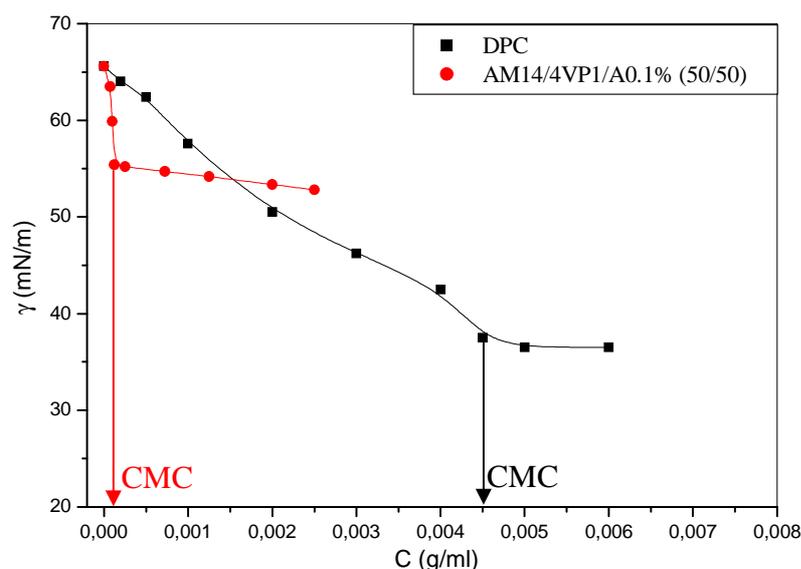


Figure V.5: Variation de la tension de surface du copolymère AM14/4VP1/A0,1%(50/50) et du surfactant DPC en fonction de sa concentration en solution aqueuse à 25°C

L'allure de la courbe du copolymère ressemble à celle d'un tensioactif. Au début, une chute brutale de la tension de surface par rapport à celle de l'eau sur l'intervalle de concentration $[0-1,3 \times 10^{-4} \text{ g/ml}]$. Au delà de cette concentration en polymère, on remarque l'apparition d'un palier c.a.d la diminution devient faible. La chute revient à l'adsorption de la partie hydrophobe à l'interface eau/air. Au dessus de la concentration $C_p = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$, on assiste à la formation des micelles après saturation de l'interface. Cette concentration est appelée concentration micellaire critique notée CMC. Elle est en bon accord avec les résultats de la littérature, la CMC des polymères prend les valeurs comprises dans l'intervalle suivant ($10^{-9} \leq \text{CMC} \leq 10^{-4} \text{ g/ml}$) [4]. A cet effet on peut dire que ce copolymère a un pouvoir de minimiser la tension superficielle de l'eau. On peut en déduire que le copolymère a un caractère d'un tensioactif. Dans notre cas le copolymère manifeste un caractère tensioactif ($\Delta\gamma = 8 \text{ mN/m}$). Sur le plan expérimentale on remarque bien que plus la concentration en copolymère augmente plus la quantité de la mousse augmente et persiste. En effet, après la CMC la tension superficielle continue à diminuer contrairement aux molécules tensioactifs (leurs tensions superficielles restent constante après la CMC) [4].

En comparant la courbe du copolymère avec celle d'un tensioactif simple cationique qui est le chlorure de N-dodecyl pyridinium (DPC), on remarque bien que la CMC du tensioactif est de l'ordre de 0,0045 g/ml. Elle est en bon accord avec nos résultats obtenus par viscosimétrie et conductimétrie [9] et les résultats de la littérature [10, 11]. Elle est relativement élevée à celle du copolymère. On note aussi que la réduction de la tension superficielle du copolymère est faible par rapport à celle du tensioactif simple.

V.3.3.3. Relation entre la tension de surface et α

La figure V.6 représente la variation de la tension de surface d'une solution aqueuse de copolymère AM14/4VP1/A0,1% (50/50) en fonction de degré de neutralisation α , pour une concentration fixe en copolymère $C_p = 2,5 \times 10^{-3} \text{ g/ml}$, sachant que $\alpha = \text{HCl} / [4\text{VP}]$.

On remarque la présence de deux domaines de variation en fonction du α .

- Premier domaine: $0 \leq \alpha \leq 0,6$

Diminution de la tension superficielle qui s'explique, au début pour $\alpha = 0$, la valeur de tension de surface est celle de l'eau. L'augmentation du α provoque en un premier temps la protonation des fonctions carboxylates (RCOO^-) par les ions H^+ de l'acide HCl pour former (RCOOH) insoluble dans l'eau qui s'ajoute à l'effet hydrophobe du 4-vinylpyridine présent dans le copolymère. Le copolymère migre vers la surface eau/air (adsorption) ce qui provoque

une diminution de la tension superficielle de l'eau. Pour $\alpha = 0,6$, la tension de surface est minimale, cela veut dire que l'adsorption du copolymère est maximale.

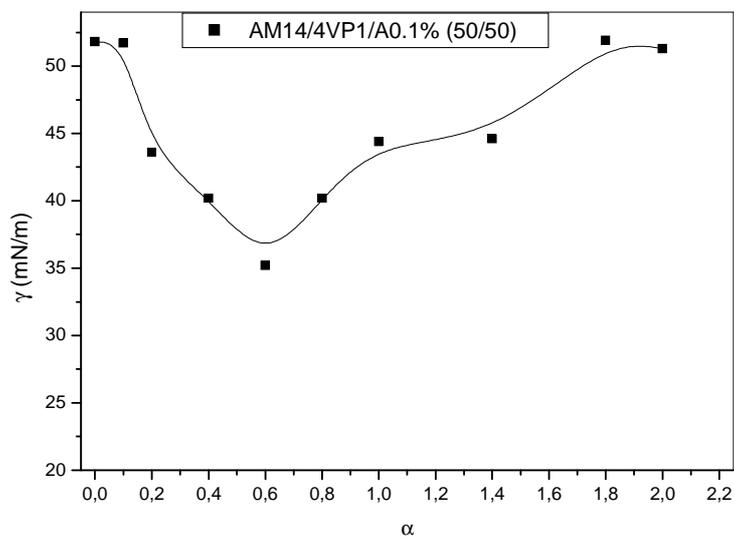


Figure V.6: Variation de tension de surface de copolymère (AM14/4VP1/A0.1%)(50/50) en fonction de α , pour $C_p=2,5 \cdot 10^{-3}$ g/ml.

- Deuxième domaine: $0,6 < \alpha < 2$

Augmentation de la tension superficielle qui s'explique par, l'augmentation du α provoque en un deuxième temps la quaternisation du 4-vinylpyridine présent dans le copolymère par les ions H^+ de l'acide HCl pour former un copolymère quaternisé (chargé) soluble dans l'eau. Le copolymère migre vers l'intérieur de l'eau (désorption) ce qui provoque une augmentation de la tension superficielle pour atteindre celle de l'eau pour $\alpha \geq 1,8$.

V.3.4. Conclusion

Les résultats tensiométriques montrent que le copolymère AM14/4VP1 manifeste un caractère tensioactif remarquable. La tension superficielle de la solution aqueuse du copolymère (AM14/4VP1/A0.1%)(50/50) dépend de la valeur de α . Le copolymère contient les fonctions carboxylates ($RCOO^-$). Ce dernier résultat confirme les résultats conductimétriques obtenus précédemment.

V.4. Etude Viscosimétrique

V.4.1. Introduction

L'étude viscosimétrique des solutions de polymères neutres ou chargés a fait l'objet de plusieurs études. Le poly (4-vinylpyridine) (P4VP) et les polyacrylamides (PAM) ont été étudiés depuis plusieurs décennies. Jordan et al [12] et Berkowitz et al [13] ont étudié la

viscosité du P4VP en solution à différentes températures et dans divers solvants. L'examen de travail réalisé sur l'étude viscosimétrique de ce système montre une discontinuité dans la variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse du P4VP [12, 13]. Mansri et al [14] ont étudié l'effet des paramètres viscosimétriques en fonction de la masse macromoléculaire viscosimétrique des P4VP. Tandis que, l'étude viscosimétrique des polyacrylamides a été aussi largement étudiée par plusieurs chercheurs. Nous citons quelques travaux de François et al [15], Grassl et al [16] et Mansri et al [17]. En outre Damas et al. [18, 19] 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'ADV. Ensuite, la quaternisation par le bromure de méthyle 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. L'étude viscosimétrique de ces copolymères met en évidence la présence de ces micro-domaines.

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. [20-22] 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.

En effet, l'étude viscosimétrique des copolymères poly (AM-co-4VP) a été mentionnée dans deux études [23, 24] sans donner les détails. Baojiao et al [23] ont synthétisé des poly (acrylamide-co-4-vinylpyridine) dans des solvants organiques utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) comme initiateur. Les copolymères obtenus ont des viscosités intrinsèques faibles et par conséquent des masses macromoléculaires moyennes faibles. GUI et al [24] ont synthétisé et caractérisé un copolymère zwitterionique à base d'acrylamide, de

4-vinylpyridine et de propylsulfobetaine (AMVPPS) dans la solution de NaCl à 30°C utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et le bisulfite de sodium ($NaHSO_3$) comme initiateur. Un comportement d'anti-polyélectrolyte a été observé par l'étude viscosimétrique de ce copolymère en milieu aqueux salé.

L'objectif principal de cette partie du travail est d'étudier le comportement de ces copolymères ainsi que la nature des organisations qu'ils génèrent.

V.4.2. préparation des solutions

Le solvant utilisé est l'eau bidistillée de pH de l'ordre de 6. On introduit une masse "m" de copolymère dans 100 ml d'eau bidistillée pour obtenir une concentration massique de la solution mère en g/ml. Les dilutions sont préparés dans l'eau bidistillée. Le sel (NaCl) est ajouté d'une solution mère de concentration 4 M. Les solutions et le solvant qui servent à effectuer les mesures sont préalablement dépoussiérés. La relation de Mark- Houwink utilisée est celle de polyacrylamide: $[\eta] = 4,9 \cdot 10^{-3} M^{0.8}$ ml/g donnée dans le Hand book [25]. Le viscosimètre utilisé doit être très propre, en particulier au niveau du capillaire et aucune poussière ne doit s'introduire dans ce dernier lors des manipulations de séchage, de rinçage et de dilution. Pour effectuer les mesures du temps d'écoulement, nous introduisons dans le viscosimètre environ 15 ml de solvant pur. L'équilibre thermique est atteint au bout de 10 mn, puis nous effectuons 4 à 5 déterminations du temps d'écoulement avec une reproductibilité de l'ordre du centième de seconde. Nous procédons de la même manière avec les différentes solutions aqueuses du copolymère.

V.4.3. Résultats et discussions

V.4.3.1. Détermination des masses moyennes viscosimétriques des copolymères

V.4.3.1.1. Première série (AM14/4VP1)

❖ (AM14/4VP1) (70/30)

Dans cette partie on fixe le pourcentage massique de l'eau qui est inférieure à celui des comonomères dans le mélange. On fait varier le pourcentage massique de l'amorceur. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes.

Les figures V.7 (a, b et c) représentent la variation de la viscosité réduite du copolymère AM14/4VP1 (70/30) en fonction de sa concentration en absence et en présence de sel NaCl pour différent pourcentage en amorceur à 25°C et à pH de milieu aqueux faiblement acide ($pH \approx 6$).

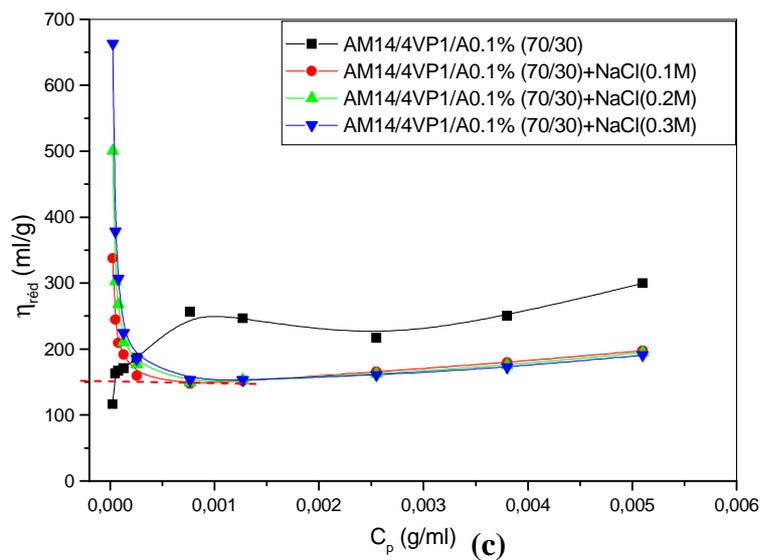
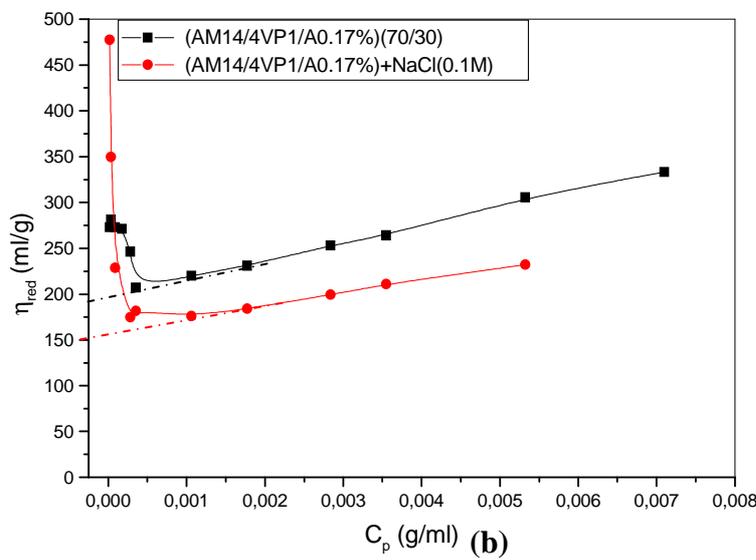
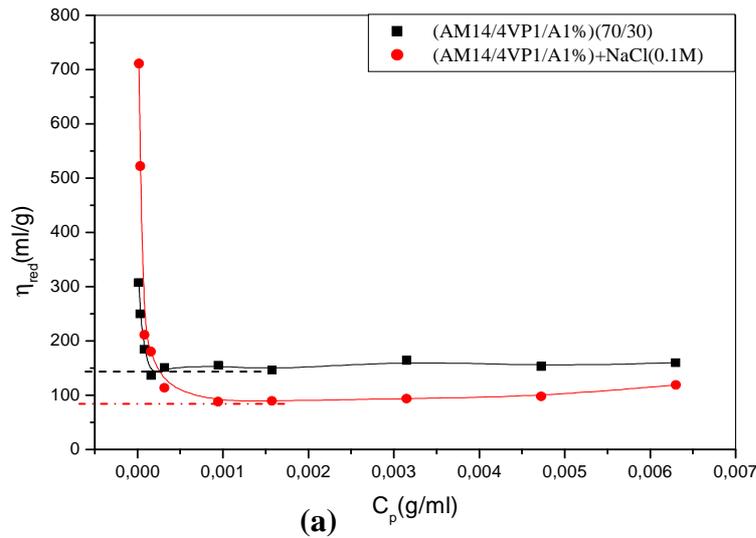


Figure V.7: Variation de la viscosité réduite du copolymère AM14/4VP1 (70/30) en fonction de sa concentration en absence et en présence du sel NaCl pour différents pourcentages en amorceur à 25°C
(a) A1% ; **(b)** A0,2% ; **(c)** A0,1%

Les valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$ sont déterminées par extrapolation de la partie linéaire des courbes, ainsi les valeurs de la masse viscosimétrique M_v sont calculées en utilisant la relation de Mark- Houwink [25].les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.3.

Tableau V.3: Valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$ et des masses viscosimétriques (M_v)

Copolymère	AM14/4VP1 (70/30)		
Pourcentage en Amorceur (A %)	1	0,2	0,1
$[\eta]$ en absence du sel (ml/g)	150	190	180
$M_v \times 10^{-5}$ en absence du sel (g/mole)	4	5,4	5
$[\eta]$ en présence du NaCl 0.1M	73	155	150
$M_v \times 10^{-5}$ en présence du NaCl 0.1M (g/mole)	1,6	4,2	4

❖ (AM14/4VP1) (50/50)

On augmente dans ce cas le pourcentage d'eau et on fait varier le pourcentage en 'amorceur. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures V.8 (a et b).

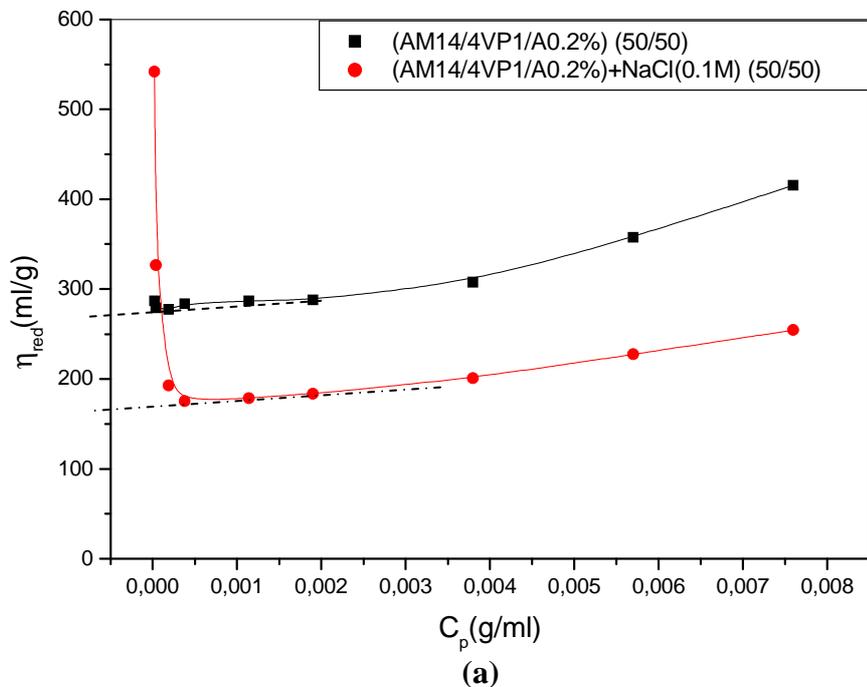


Figure V.8.a: Variation de la viscosité réduite du copolymère AM14/4VP1 (50/50) en fonction de sa concentration en absence et en présence du sel NaCl pour un pourcentage en amorceur de 0,2 % à 25°C

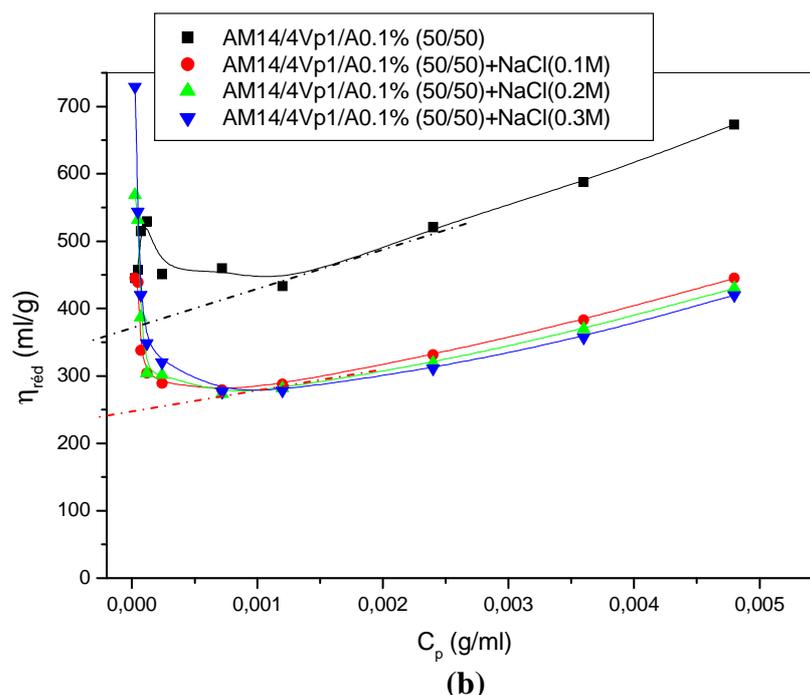


Figure V.8.b: Variation de la viscosité réduite du copolymère AM14/4VP1 (50/50) en fonction de sa concentration en absence et en présence du sel NaCl pour un pourcentage en amorceur de 0,1 % à 25°C

Les figures V.8 (a et b) représentent la variation de la viscosité réduite du copolymère AM14/4VP1 (50/50) en fonction de sa concentration en absence et en présence de sel NaCl pour différent pourcentage en amorceur à 25°C et à pH de milieu aqueux faiblement acide (pH ≈ 6). Les valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$ sont déterminées par extrapolation de la partie linéaire des courbes, ainsi les valeurs de la masse viscosimétrique M_v sont calculées en utilisant la relation de Mark- Houwink [25]. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.4.

Tableau V.4: Valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$ et des masses viscosimétriques (M_v)

Copolymère	AM14/4VP1 (50/50)	
	0,2	0,1
Pourcentage en Amorceur (A %)	0,2	0,1
$[\eta]$ en absence du sel (ml/g)	280	360
$M_v \times 10^{-5}$ en absence du sel (g/mole)	8,8	12
$[\eta]$ en présence du NaCl 0.1M	180	250
$M_v \times 10^{-5}$ en présence du NaCl 0.1M (g/mole)	5,1	7,7

❖ AM14/4VP1 (30/70):

On augmente dans ce cas le pourcentage d'eau une autre fois et on fixe le pourcentage en l'amorçeur. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.9.

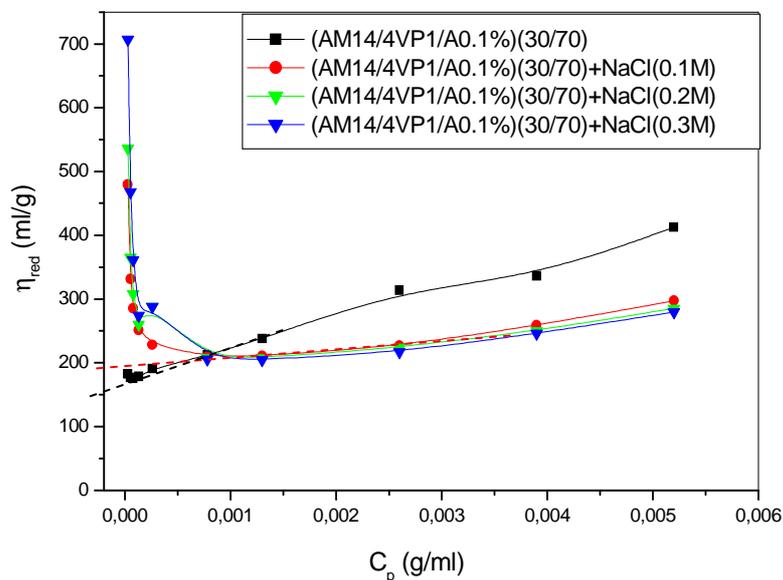


Figure V.9: Variation de la viscosité réduite du copolymère AM14/4VP1/A0,1% (30/70) en fonction de sa concentration en absence et en présence du sel NaCl à 25°C

La figure V.9 représente la variation de la viscosité réduite du copolymère AM14/4VP1 (30/70) en fonction de sa concentration en absence et en présence de sel NaCl pour le pourcentage en amorçeur de 0,1% à 25°C et à pH de milieu aqueux faiblement acide ($\text{pH} \approx 6$). Les valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$ sont déterminées par extrapolation de la partie linéaire des courbes, ainsi les valeurs de la masse viscosimétrique M_v sont calculées en utilisant la relation de Mark- Houwink [25]. les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.5.

Tableau V.5: Valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$ et des masses viscosimétriques (M_v)

Copolymère	AM14/4VP1 (30/70)
Pourcentage en Amorçeur (A %)	0,1
$[\eta]$ en absence du sel (ml/g)	155
$M_v \times 10^{-5}$ en absence du sel (g/mole)	2,4
$[\eta]$ en présence du NaCl 0.1M	200
$M_v \times 10^{-5}$ en présence du NaCl 0.1M (g/mole)	5,8

1- En absence du sel les copolymères montrent un comportement d'un polyélectrolyte très faiblement chargé dans les trois cas étudiés (AM14/4VP1 (70/30), AM14/4VP1 (50/50) et AM14/4VP1 (30/70)). On peut expliquer ce phénomène par l'effet d'hydrolyse et l'effet associatif des copolymères. Dans le régime dilué, les interactions hydrophobes sont favorisées avec l'augmentation de la concentration ce qui provoque une décontraction des chaînes et la viscosité réduite diminue. Au delà d'une certaine concentration l'allure de la courbe est celle d'un polymère neutre.

2- En présence du sel NaCl, on peut remarquer deux domaines de variations:

a- Pour des très faibles concentrations en copolymère ($C_P < 2,5 \times 10^{-4}$ g/ml), la viscosité réduite augmente avec l'augmentation de la concentration en sel dans le mélange, c'est un phénomène d'anti-polyélectrolyte [26-28]. Ce phénomène a été remarqué dans le cas des copolymères zwitterioniques et dans le cas de l'ajout du sel au polyacrylamide (PAM). Les auteurs attribuent ce phénomène dans le cas du PAM à la dissociation des ponts d'hydrogènes sous l'effet de l'ajout du sel [26]. Tandis que dans le cas des copolymères zwitterioniques, Les auteurs attribuent ce phénomène à l'écrantage des charges et par conséquent les interactions électrostatiques attractives entre les groupes cationiques et les groupes anioniques diminuent ce qui provoque une extension des chaînes du copolymère et la viscosité augmente [24, 27, 28]. Dans notre cas, On peut expliquer un tel phénomène par la présence des microdomaines dans le mélange. L'ajout du sel provoque une augmentation de ces microdomaines et par conséquent la viscosité réduite augmente. On est bien dans le régime dilué.

b- Pour des concentrations ($C_P > 2,5 \times 10^{-4}$ g/ml), l'ajout du sel provoque une diminution de la viscosité réduite. Le phénomène d'écrantage est prédominant dans ce cas. Cela peut être expliqué par l'écrantage des charges résiduelles N^+ de la pyridine entraînant l'apparition des interactions attractifs entre les cycles aromatique du 4-vinylpyridine. On peut supposer que la concentration ($C_P = 2,5 \times 10^{-4}$ g/ml) est la concentration de recouvrement C_P^* .

3- La masse viscosimétrique moyenne (M_v) dépend de la quantité de l'amorceur (A).

4- L'application de l'équation de Mark-Houwink du polyacrylamide dans ce cas a conduit aux valeurs de M_v qui seront comparées à celles de M_w (masse macromoléculaire en poids) déterminés par chromatographie à exclusion stérique (GPC). Les valeurs de M_w et M_v sont regroupées dans le tableau V.6, elles sont en bon accord.

Tableau V.6: Valeurs des masses moyennes macromoléculaires des copolymères

Copolymère	Pourcentage en Amorceur (A %)	$M_v \times 10^{-5}$ en absence du sel (g/mole)	$M_v \times 10^{-5}$ en présence du NaCl 0.1M (g/mole)	$M_w \times 10^{-5}$ (g/mole)
AM14/4VP1 (70/30)	0,1	5	4	4,9
	0,2	5,4	4,2	5,4
	0,4	4,5	3,1	4
	0,8	4,2	2,8	3,6
	1	4	1,6	2,5
AM14/4VP1 (50/50)	0,1	12	7,7	15
	0,2	8,8	6,6	9,6
AM14/4VP1 (30/70)	0,1	2,2	5,8	9,5
	0,2	2	3	5

La figure V.10 représente la variation de la masse macromoléculaire en poids (M_w) et viscosimétrique (M_v) en absence et en présence du sel (NaCl 0,1 M) de copolymère AM14/4VP1 (70/30) en fonction du pourcentage en amorceur.

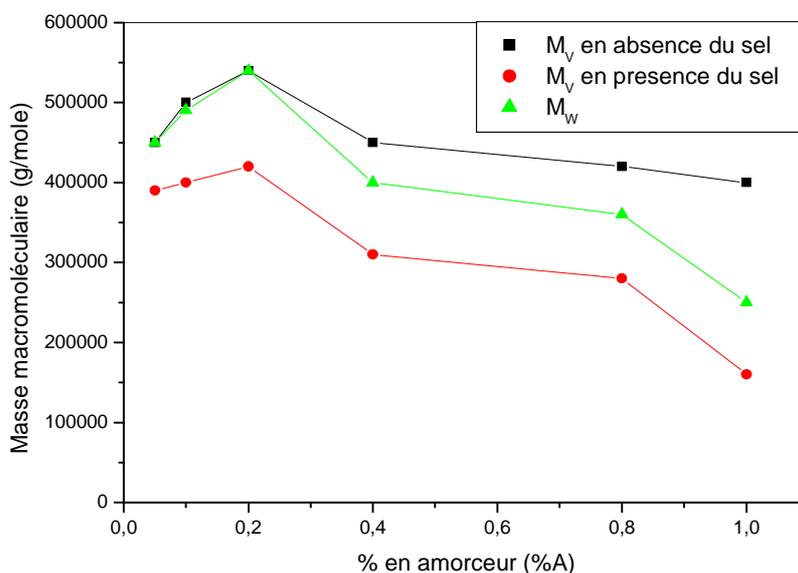


Figure V.10: Variation de la masse macromoléculaire de copolymère AM14/4VP1 (70/30) en fonction du pourcentage en amorceur

La figure V.10 montre que les courbes représentatives de M_w et M_v en présence du sel NaCl ont la même allure. En outre, La masse macromoléculaire en poids et la masse viscosimétrique en présence du sel sont en très bon accord.

L'écart moyen entre les deux courbes est de l'ordre de 9×10^4 g/mole. Cela veut dire que:

$$M_w \approx M_v + 9 \times 10^4 \text{ (g/mole)}.$$

Pour mieux expliciter ce phénomène et répondre à plusieurs questions, on effectue une étude viscosimétrique bien détaillée sur un copolymère de la première série toujours qui est (AM14/4VP1/A0,1%) (50/50) en présence de différentes concentrations en sel (NaCl) qui sera complété par une même étude viscosimétrique en présence de différentes concentrations en acide chlorhydrique (HCl). La figure V.11 représente la variation de la viscosité réduite du copolymère (AM14/4VP1/A0,1%) (50/50) en fonction de la concentration du NaCl ajouté pour différentes concentrations en copolymère à pH de milieu faiblement acide (pH \approx 6).

Nous remarquons que toutes les courbes ont la même allure. Une chute au début qui peut être expliqué par le phénomène d'écrantage des charges des fonctions carboxylates présente dans le copolymère. Une deuxième évolution qui apparaît et plus précisément une augmentation de la viscosité réduite surtout pour les faibles concentrations en copolymère.

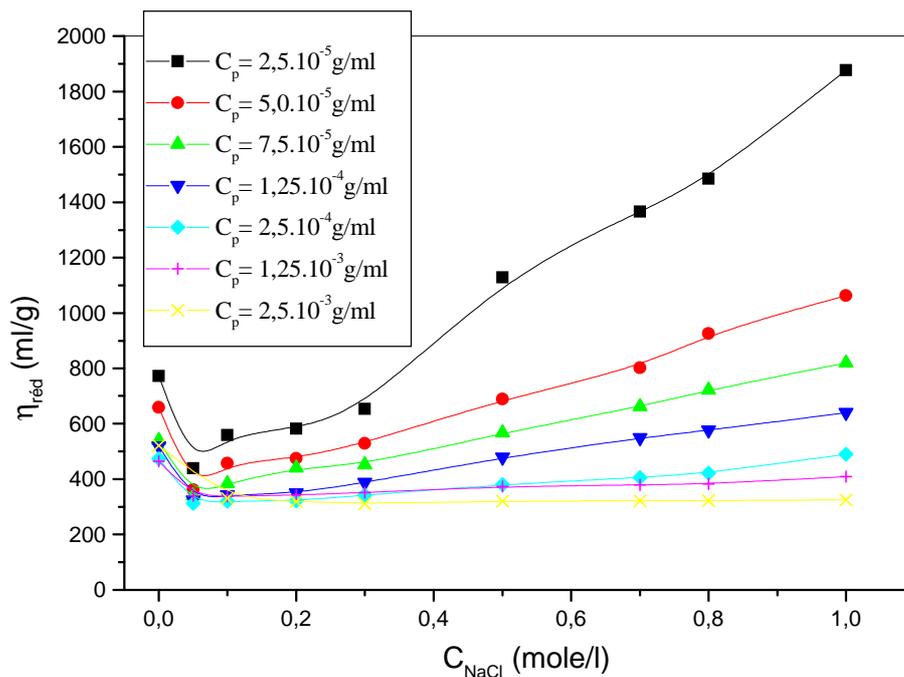


Figure V.11: Variation de la viscosité réduite de copolymère AM14/4VP1/A0,1% (50/50) en fonction de sel (NaCl) pour différentes concentrations en copolymère à 25°C

On peut expliquer un tel phénomène par la formation des microdomaines chargés à l'intérieure ce qui provoque une affiliation de l'eau et par conséquent une augmentation de volume de la chaîne (sa viscosité). Cette évolution diminue d'amplitude en augmentant la concentration du copolymère. Elle disparaît pour une concentration supérieure ou égale à $2,5 \times 10^{-4}$ g/ml, cette concentration ($C_p = 2,5 \times 10^{-4}$ g/ml) représente le C_p^* (concentration de

recouvrement ou d'enchevêtrement). Ce résultat confirme les résultats viscosimétriques précédentes.

Tandis que la figure V.12 représente la variation de la viscosité réduite de même copolymère AM14/4VP1/A0,1% (50/50) en fonction du degré de neutralisation α pour différentes concentrations en copolymère, sachant que $\alpha = \text{HCl}/[4\text{VP}]$.

Nous remarquons que les courbes ont deux allures différentes.

Pour les faibles concentrations en polymères $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml} \leq C_p \leq 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml}$, l'allure des courbes est presque linéaire avec une faible pente positive (faible augmentation).

Pour des concentrations $C_p \geq 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$, Une augmentation au début pour atteindre un maximum pour des valeurs bien précise de α . Ce maximum est déplacé vers les plus grandes valeurs de viscosité en augmentant la concentration du copolymère ce qui est en accord avec les résultats de Fuoss et coll [29].

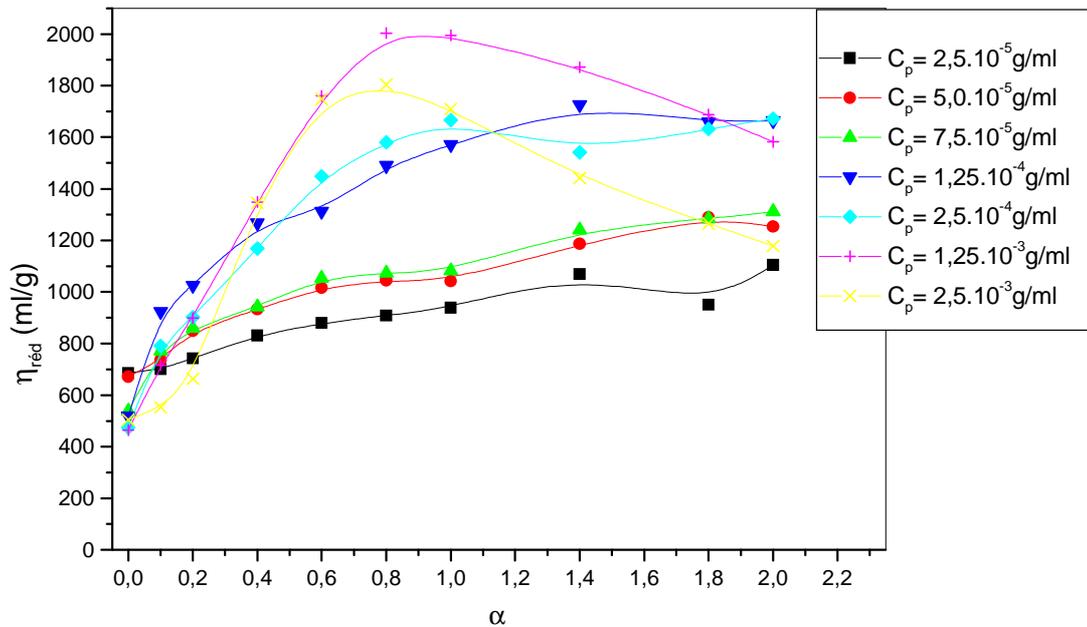


Figure V.12: Variation de la viscosité réduite du copolymère AM14/4VP1/A0,1% (50/50) en fonction de α pour différentes concentrations en copolymère à 25°C

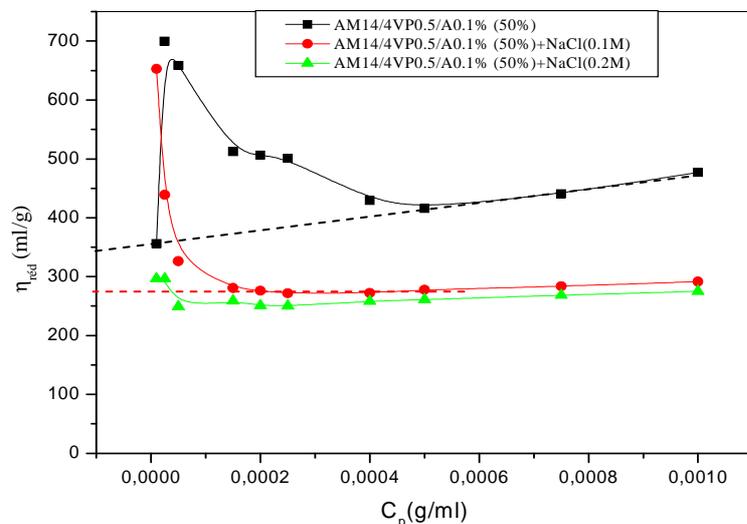
On peut expliquer ce phénomène comme suit, au départ, la structure du copolymère est compacte car les interactions hydrophobes y prédominent. Au fur et à mesure que α augmente, les répulsions électrostatiques entre les groupes pyridiniums augmentent et rentrent en compétition avec les interactions hydrophobes. Quand les répulsions ioniques ne sont plus négligeables, les chaînes commencent à s'étendre ce qui provoque une augmentation de la viscosité [30].

On peut supposer que cette concentration ($C_p = 2,5 \times 10^{-4}$ g/ml) est C_p^* ce qui est en accord avec la première supposition.

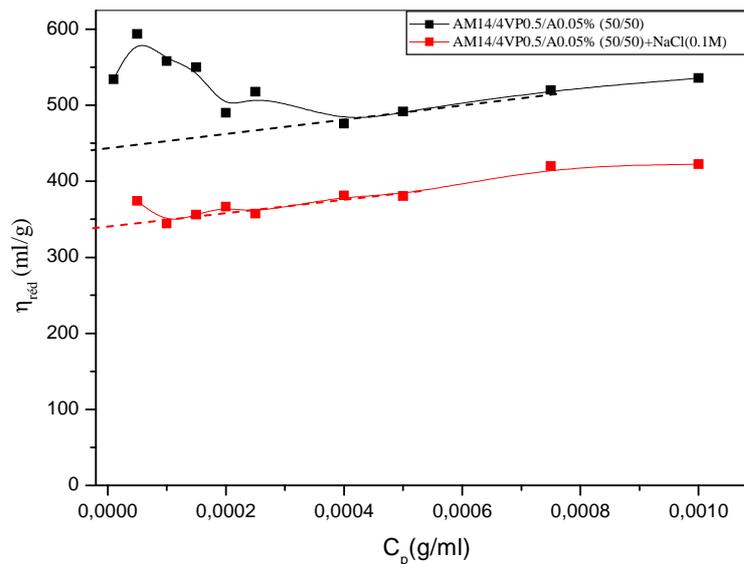
Au-delà du maximum, la viscosité réduite décroît et semble tendre vers une valeur dépendante de la concentration totale en copolymère.

V.4.3.1.2. Deuxième série (AM14/4VP0,5)

Dans cette partie on fixe le pourcentage massique du rapport comonomères/eau à 50/50 dans le mélange. On fait varier le pourcentage massique de l'amorceur. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures V.13 (a et b).



(a)



(b)

Figure V.13: Variation de la viscosité réduite de copolymère AM15/4VP0,5 (50/50) en fonction de sa concentration en absence et en présence du sel NaCl pour différents pourcentages en amorceur à 25°C
(a) A0,1% ; (b) A0,05%

Les figures V.13 (a et b) représentent la variation de la viscosité réduite du copolymère AM14/4VP0,5 (50/50) en fonction de sa concentration en absence et en présence de sel NaCl pour différents pourcentages en amorceur à 25°C et à pH de milieu aqueux faiblement acide (pH \approx 6). Les valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$ sont déterminées par extrapolation de la partie linéaire des courbes. Les valeurs de M_v sont calculés en appliquant l'équation de Mark- Houwink précédente qui seront comparées à celles de M_w (masse macromoléculaire en poids) déterminées par chromatographie à exclusion stérique (GPC). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.7.

Tableau V.7: Les valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$, des masses macromoléculaires moyennes viscosimétriques (M_v) et en poids (M_w)

Copolymère	AM14/4VP0,5 (50/50)	
	0,1	0,05
Pourcentage en Amorceur (A %)	0,1	0,05
$[\eta]$ en absence du sel (ml/g)	350	440
$M_v \times 10^{-5}$ en absence du sel (g/mole)	12	15
$[\eta]$ en présence du NaCl 0.1M	270	340
$M_v \times 10^{-5}$ en présence du NaCl 0.1M (g/mole)	8,4	11
$M_w \times 10^{-5}$ par GPC (g/mole)	16	20

Nous remarquons que le comportement d'anti-polyélectrolyte disparaît dans ce cas. Il apparaît un comportement de polyélectrolyte que ce soit en absence ou en présence du sel. L'ajout du sel NaCl provoque un écrantage des charges ce qui conduit à une contraction de la macromolécule et par conséquent un chute de la viscosité réduite. Cela peut être relié au faible pourcentage du 4-vinylpyridine dans ce copolymère. Les valeurs de M_w et M_v en présence de sel NaCl sont en bon accord.

V.4.3.1.3. Troisième série AM14/4VP0,2/A0,1% (50/50)

Dans cette partie, on essayera de solubiliser le copolymère AM14/4VP0,2

- 1- Dissoudre 0,1g du copolymère dans 100ml d'eau bidistillée (PH \approx 6), on remarque que le produit est peu soluble.
- 2- On dissout 0,5g de produit dans une solution acide (HCl 1M) pour cela on procède de la manière suivante :

- a- mettre le produit dans une fiole de 100ml
- b- On ajoute 9,1ml HCl (34%) + 5ml H₂O et on le laisse sous agitation pendant 24h. Il devient mou comme un gel.
- c- En ajustant le volume pour obtenir une solution acide (1M), on obtient un précipité blanc (tout le produit précipite). Ce dernier est appelé produit X.
- d- On pèse le produit X après séchage, on obtient 0,5g c a d on récupère le produit de début (mais il y'a des problèmes avec ce produit X).

La figure V.14. montre le phénomène de précipitation du produit X.



Figure V.14: Précipitation du produit X

Pour soulever ces problèmes on doit répondre à quelques questions

a- test de solubilité du produit X: Le tableau V.8 regroupe les résultats de la solubilisation de produit X dans différents solvants.

Tableau V.8: Solubilisation du produit X

Solvants	Eau	NaOH	HCl
pH	7	14	1-2
observations	insoluble	Insoluble	insoluble

b- comparaison du copolymère AM14/4VP0,2/A0,1% (50/50) avec le polyacrylamide
pour cela on procède de la manière suivante:

- On dissout 0,5g de polyacrylamide ($M_w \approx 10^6$ g/mole) dans une solution NaCl (1M). On remarque qu'il est soluble (pas de précipitation), tandis que notre copolymère est peu soluble dans la même solution.
- On dissout 0,5g de polyacrylamide ($M_w \approx 10^6$ g/mole) dans une solution HCl (1M)(mais avec la même méthode décrite précédemment avec le copolymère). On remarque qu'il gonfle et ne précipite pas. (pas de précipitation blanc comme le copolymère), figure V.15.



Figure V.15: test de solubilité de polyacrylamide dans une solution HCl (1M)

c- hydrolyse de copolymère AM14/4VP0,2/A0,1% (50/50)

On introduit 1g de ce copolymère dans 100ml d'une solution NaOH (1M). Porter le mélange à 60°C pendant 24heures. Le produit s'est précipité. On procède à une filtration et séchage à 70°C pendant 48heures.

On peut en déduire qu'il y'a copolymérisation, le produit X est un polyacrylamide qui contient la 4-vinylpyridine. On ne peut pas effectuer une étude viscosimétrique pour ce copolymère même pour des très faibles concentrations.

V.4.3.1.4. Quatrième série (AM10/4VP5)

Dans cette partie on s'intéresse au copolymère AM10/4VP5/A1% (70/30). On note que la solution aqueuse obtenue est peu turbide mais stable (turbidité stable). Si on ajoute 3 gouttes d'une solution HCl (1M), la solution devient biréfringente. On effectue une étude viscosimétrique, pour les solutions sans HCl car ce dernier modifie les valeurs de la viscosité intrinsèque. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.16.

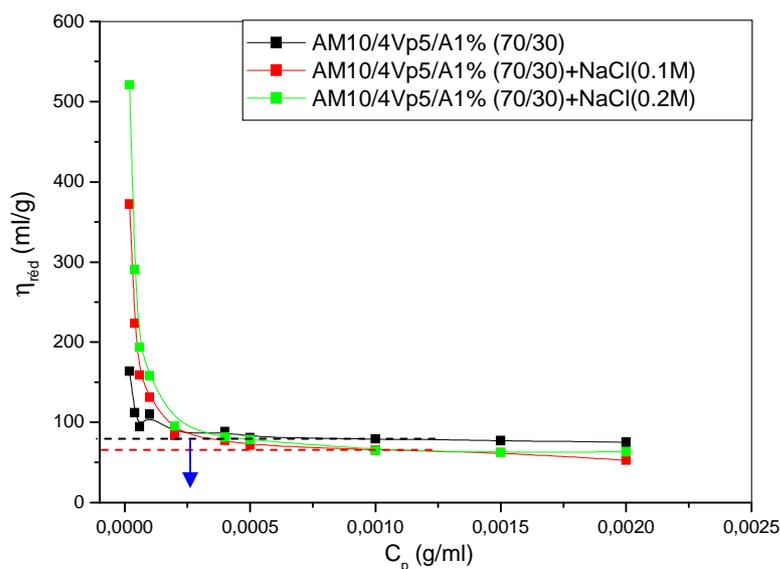


Figure V.16: Variation de la viscosité réduite du copolymère AM10/4VP5/A1% (70/30) en fonction de sa concentration en absence et en présence du sel NaCl à 25°C

La figure V.16 représente la variation de la viscosité réduite du copolymère AM10/4VP5/A1% (70/30) en fonction de sa concentration en absence et en présence de sel NaCl à 25°C et à pH de milieu aqueux faiblement acide ($\text{pH} \approx 6$). Les valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$ sont déterminées par extrapolation de la partie linéaire des courbes. Les valeurs de M_v sont calculés en appliquant l'équation de Mark- Houwink précédente qui seront comparées à celles de M_w (masse macromoléculaire en poids) déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (GPC). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.9.

Tableau V.9: Les valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$, des masses macromoléculaires moyennes viscosimétriques (M_v) et en poids (M_w)

Copolymère	AM10/4VP5 (70/30)
Pourcentage en Amorceur (A %)	1
$[\eta]$ en absence du sel (ml/g)	88
$M_v \times 10^{-5}$ en absence du sel (g/mole)	2,1
$[\eta]$ en présence du NaCl 0.1M	74
$M_v \times 10^{-5}$ en présence du NaCl 0.1M (g/mole)	1,7
$M_w \times 10^{-5}$ par GPC (g/mole)	2,6

On peut remarquer dans ce cas que les valeurs de M_w et M_v sont faibles par rapport à celles obtenus pour les copolymères de la première et la deuxième séries. Ces valeurs sont en bon accord et la relation $M_w \approx M_v + 9 \times 10^4$ g/mole obtenu précédemment reste applicable.

On peut aussi remarquer que, pour des très faibles concentrations en copolymère ($C_p \leq 2,5 \times 10^{-4}$ g/ml), plus la concentration en sel augmente dans le mélange plus la viscosité réduite augmente c à d le phénomène d'anti-polyélectrolyte apparaît dans ce cas. Pour des concentrations ($C_p > 2,5 \times 10^{-4}$ g/ml), l'ajout du sel provoque une diminution de la viscosité réduite. Le phénomène d'écrantage est prédominant dans ce cas. On peut dire que ce phénomène d'anti-polyélectrolyte est lié aux pourcentages massiques du 4-vinylpyridine dans le mélange comonomères/eau (voir tableau V.10).

Tableau V.10: Présence de phénomène d'anti-polyélectrolyte

Copolymères	AM/4VP p/p% par (¹ H NMR) final	AM/4VP p/p% par (UV) final	$M_v, \times 10^{-5}$ en présence du NaCl 0.1M (g/mole)	Présence de phénomène d'anti-Polyélectrolyte
AM10/4VP5/A1%	75,6/24,4	75,9/24,1	1,7	Oui
AM14/4VP1/A0,1%	91,6/8,4	91,7/8,3	7,7	Oui
AM14/4VP0,5/A0,1%	94,3/5,7	94,2/5,8	8,4	Non
AM14/4VP0,5/A0,05%	94,3/5,7	94,4/5,6	11	Non

V.4.4. Conclusion

L'étude viscosimétrique montre un caractère très important, c'est le phénomène d'anti-polyélectrolyte. Ce phénomène est exprimé par l'ajout du sel NaCl au copolymère provoque une augmentation de sa viscosité réduite. Les résultats obtenus montrent que le phénomène d'anti-polyélectrolyte est lié au pourcentage de 4-vinylpyridine dans le copolymère. Il est présent dans les solutions aqueuses diluées des copolymères poly(AM-co-4VP) contenant des pourcentages massiques en 4-vinylpyridine dépassant les 8 %. En plus, l'augmentation du pourcentage en 4-vinylpyridine dans le copolymère provoque une diminution de la masse viscosimétrique moyenne (M_v).

L'application de l'équation de Mark-Houwink de polyacrylamide conduit à des valeurs de la masse viscosimétrique moyenne (M_v) qui sont en bon accord avec la masse macromoléculaire en poids (M_w) obtenus par chromatographie d'exclusion stérique (GPC).

V.5. Etude potentiométrique

V.5.1. Introduction

Plusieurs études potentiométriques expérimentales ont été réalisées à des concentrations particulières. La variation du pKa avec la concentration en polymère a été généralement négligée. L'augmentation de la concentration cause un faible effet d'écran électrostatique. La dépendance de Ka sur la concentration en polymère (C_p) n'a pas été étudiée pour les deux domaines de concentrations $C_p < C_p^*$ et $C_p > C_p^*$ (ou C_p^* est la concentration d'enchevêtrement) [31]. A notre connaissance, l'effet de la concentration en polymère dans le domaine de transition n'a pas fait l'objet de beaucoup d'études dans la littérature. Heitz [32] a étudié l'effet de la concentration en polymère sur le comportement potentiométrique du poly(acide méthacrylique) et EL Brahim et al. [31] sur des copolymères (acide acrylique-acrylamide). Arnold et al. [33] ont montré que la courbe de titrage est indépendante de la masse macromoléculaire du polymère.

Mansri et al. [30] ont étudié l'effet de la taille du P4VP sur le comportement potentiométrique (pH et pKa) en fonction de α . Les fonctions pyridiniques entourées de groupes voisins quaternisés sont moins réactives. Ce phénomène d'auto retardation n'est pas observé dans le cas des molécules simples de monomères. 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 [32].

V.5.2. Effet du pH sur la viscosité d'une solution aqueuse de copolymère

On s'intéresse dans cette partie à un copolymère de la première série qui est AM14/4VP1/A0,1 (50/50). On effectue une étude viscosimétrique en fonction du pH du milieu aqueux utilisé (acide, neutre et basique). Les résultats obtenus sont regroupés sur les figures V.17 (a, b et c).

Les figures V.17 (a, b et c) représentent la variation de la viscosité réduite du copolymère AM14/4VP1/A0,1% (50/50) en fonction de sa concentration en absence et en présence de sel NaCl pour différents pH du milieu aqueux à 25°C. Les valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$ sont déterminées par extrapolation de la partie linéaire des courbes. Les valeurs de M_v sont calculés en appliquant l'équation de Mark- Houwink précédente [25] qui seront comparées à celles de M_w (masse macromoléculaire en poids) déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (GPC).

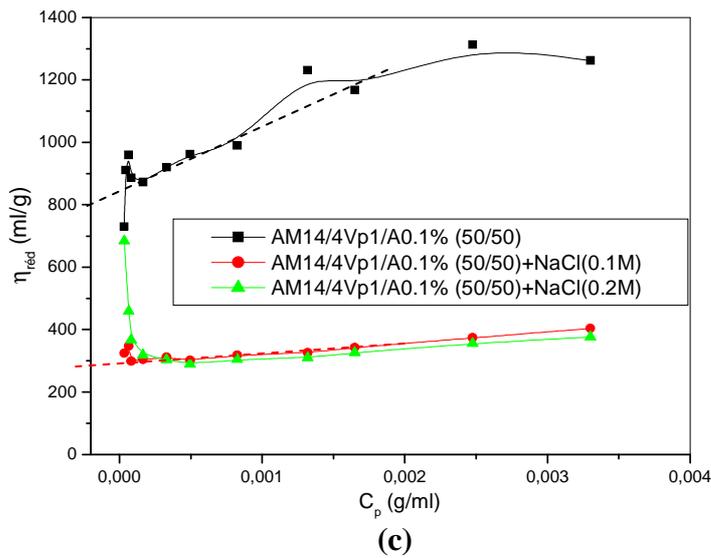
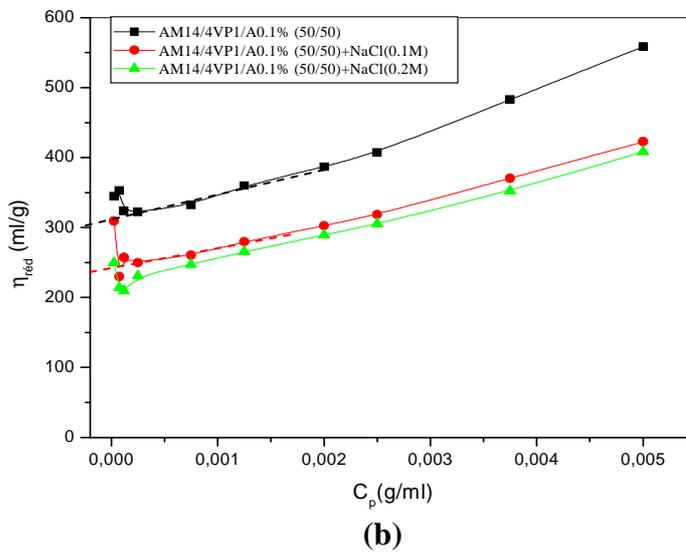
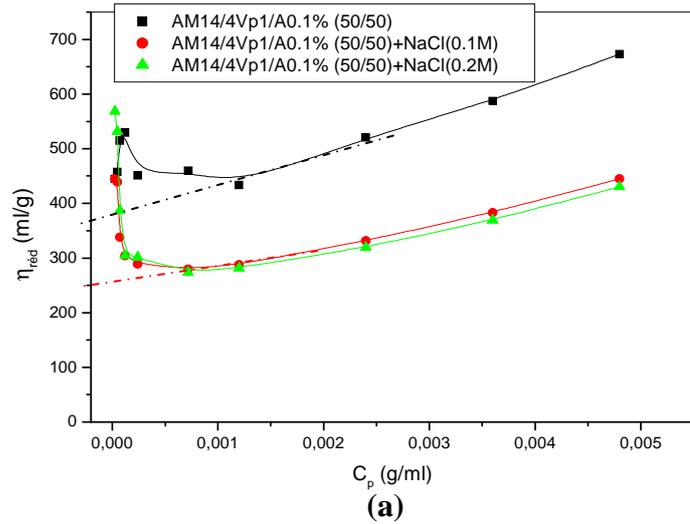


Figure V.17: Variation de la viscosité réduite du copolymère AM14/4VP1/A0,1% (50/50) en fonction de sa concentration en absence et en présence du sel NaCl à 25°C et à différents pH du milieu aqueux
a) acide ($\text{pH} \approx 6$) ; **b)** neutre ($\text{pH} = 7$) ; **c)** basique ($\text{pH} = 11$)

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.11.

Tableau V.11: Les valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$, des masses macromoléculaires moyennes viscosimétriques (M_v) et en poids (M_w)

Copolymère	AM14/4VP1/A0,1% (50/50)		
	pH du milieu aqueux	6 (acide)	7 (neutre)
$[\eta]$ en absence du sel (ml/g)	360	305	800
$M_v \times 10^{-5}$ en absence du sel (g/mole)	12	9,8	33
$[\eta]$ en présence du NaCl 0.1M	250	240	290
$M_v \times 10^{-5}$ en présence du NaCl 0.1M (g/mole)	7,7	7,3	9,2
$M_w \times 10^5$ par GPC (g/mole)	15	15	15

Nous remarquons que le comportement d'anti-polyélectrolyte est présent lorsque le pH du milieu aqueux est acide. En effet, lorsque le pH du milieu est basique ce phénomène apparaît mais pour les très faibles concentrations en copolymère avec une faible importance. L'ajout de sel (NaCl) provoque une augmentation de la viscosité réduite dans le régime dilué. Lorsque le pH du milieu est neutre, le phénomène d'anti-polyélectrolyte disparaît et l'ajout du sel NaCl provoque une diminution de la viscosité réduite en fonction de la concentration du copolymère. Le phénomène d'anti-polyélectrolyte est plus prononcé dans le cas des milieux aqueux acides, cela peut être expliqué par la présence des protons H^+ qui protonent les fonctions carboxylates et quaternisent les 4-vinylpyridines des copolymères. Le copolymère dans ce cas est zwitterionique. L'ajout du sel NaCl conduit à l'écrantage des charges et par conséquent les interactions électrostatiques attractives entre les groupes cationiques et groupes anioniques diminuent, ce qui provoque une extension des chaînes du copolymère et la viscosité augmente [27, 28].

On remarque aussi que les valeurs de la viscosité réduite sont influencées par le pH du milieu en absence et en présence du sel NaCl. Ces valeurs diminuent lorsque le pH du milieu passe de 6 (acide) à 7 (neutre). On peut expliquer un tel résultat par la diminution des charges (H^+) dans le mélange ce qui provoque une diminution de volume des microdomaines et une contraction des chaînes, la viscosité réduite diminue. Cependant, ces valeurs augmentent par rapport aux valeurs obtenues dans les deux cas précédent lorsque le pH du milieu devient basique (pH = 11). On peut expliquer un tel résultat par l'augmentation des charges dans le

mélange ce qui conduit à une augmentation de volume des microdomaines et l'extension des chaînes, la viscosité réduite augmente.

V.5.3. Relation entre le pH et α pour une solution aqueuse de copolymère

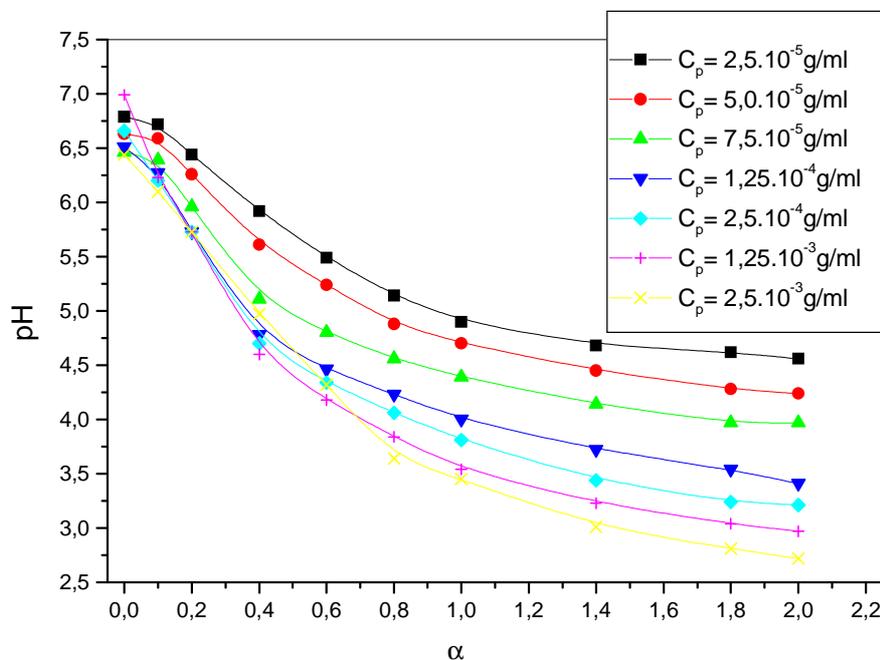


Figure V.18: Variation de pH de copolymère (AM14/4VP1/A0,1%)(50/50) en fonction de α pour différentes concentrations en copolymère à 25°C.

La figure V.18 décrit l'évolution du pH de copolymère (AM14/4VP1/A0,1%) (50 /50) lors de son dosage par une solution d'acide chlorhydrique pour différentes concentrations en copolymère.

Nous remarquons que les courbes ont presque la même allure. On assiste dans ce cas à une protonation des fonctions carboxylates et à une ionisation progressive (quaternisation) des unités 4-vinylpyridines par addition d'acide chlorhydrique. Les unités pyridines sont sensibles au pH et engendrent une extension de la chaîne en milieu acide. Les unités 4-vinylpyridines deviennent alors quaternisés (polyélectrolyte). La répulsion entre les charges amène à des changements des conformations des chaînes macromoléculaires et à une diminution du pKa [30]. Le pH diminue avec la concentration en polymère. Les solutions du copolymère deviennent de plus en plus acides après protonation.

V.5.4. Conclusion

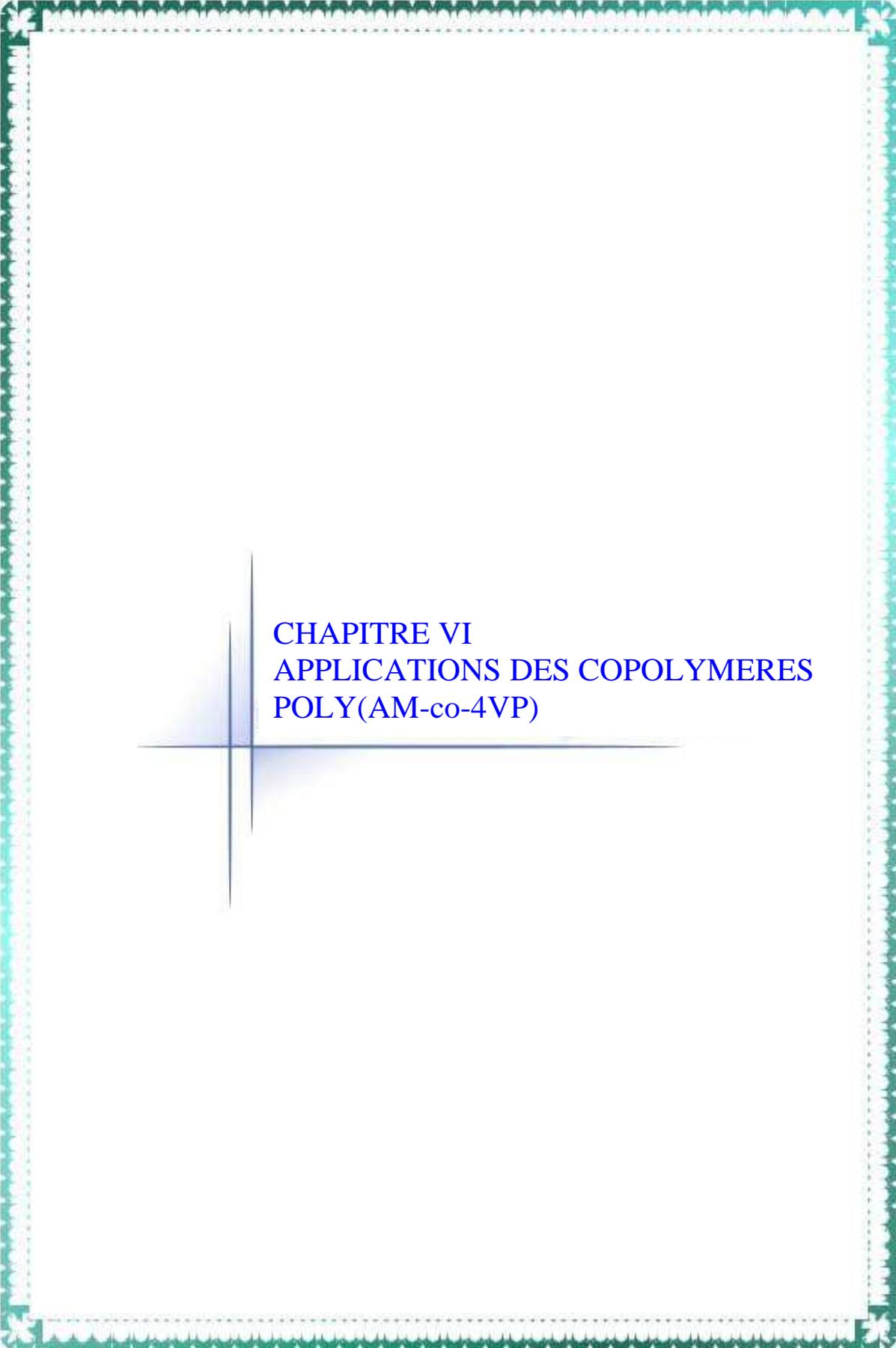
L'étude potentiométrique montre que les résultats obtenus précédemment dépendent du pH du milieu. Le phénomène d'anti-polyélectrolyte est aussi lié au pH du milieu. Le

comportement d'anti-polyélectrolyte est présent lorsque le pH du milieu aqueux est acide. En effet, lorsque le pH du milieu est basique ce phénomène apparaît mais pour les très faibles concentrations en copolymère avec une faible importance. les valeurs de la viscosité réduite sont influées par le pH du milieu en absence et en présence du sel NaCl.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Norris, F. Snell, C. Milton, Eds, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Wiley-Interscience, New York., 4: 160, 1967.
- [2] V. Labrot, PhD thesis. Université Bordeaux I; 2004.
- [3] Résultat non publié.
- [4] F. Bezzaoucha, Thèse de Doctorat. Sidi Bel Abbes, Algérie; 2008.
- [5] H. E. Jorgensen, U. P. Strauss, *Journal of Physical Chemistry.*, 65: 1873, 1961.
- [6] C. Leddet, A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, *Polym. Bull.*, 46: 75, 2001.
- [7] S. Garnier, A. Laschewsky, *Langmuir.*, 22: 4044, 2006.
- [8] D. Batt-Coutrot, D. M. Haddleton, A. P. Jarvis, R. L. Kelly, *Euro. Polym. J.*, 39: 2243, 2003.
- [9] A. Mansri, B. Bouras, L. Tennouga, G. Clisson B. Grassl. Bruno, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0961-7, 2012.
- [10] B. Simoncic, J. span, *Chem. Slov.*, 45: 143, 1998.
- [11] T. Mehrian, A. Keizer, A. Korteweg, J. Lyklema, *Col. Surf. A Physicochemical and Engineering Aspects.*, 71: 255, 1993.
- [12] D.O. Jordan, A. R. Mathieson, M. R. Porter, *J. Polym. Sci.*, 21: 463, 1956.
- [13] J. B. Berkowitz, M. Yamin, R. M. Fuoss, *J. Polym. Sci.*, 23: 69, 1958.
- [14] E. Choukchou-Braham, I. Benabadji, A. Mansri, J. François, *Eur. Polym. J.*, 39: 297, 2003.
- [15] J. Francois, D. N. Truong, G. Medjahdi, M. M. Mestdagh, *Polymer.*, 38: 6115, 1997.
- [16] Y. Feng, L. Billon, B. Grassel, G. Bastiat, O. Borisov, J. Francois, *J. Polymer.*, 46: 9283, 2005.
- [17] A.Mansri, L. Tennouga, J.Desbrières, *European Polymer Journal.*, 43, 2007.
- [18] C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon, F. Baros, M. L. Viriot, *Polymer.*, 36: 2095, 1995.
- [19] C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon, *Macromolecular Symposia.*, 102: 233, 1996.
- [20] A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, *Macromolecules.*, 32: 6069, 1999.
- [21] A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, *Eur. Polym. J.*, 37: 33, 2000.
- [22] A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, *J. Polymer.*, 42: 1441, 2001.
- [23] G. Baojiao, L. Yuexian, J. Hongfang, *J. Poly. Int.*, 52: 1468, 2003.
- [24] Z. Gui, J. Qian, Q. An, H. Xu, Q. Zhao, *Eur. Polym. J.*, 45:1403, 2009.
- [25] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Hand book*, 4th ed. Wiley-Interscience, New York., 1999.
- [26] G. Muller, J. P. Laine, J. C. Fenyo, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, 17:659, 1979.

- [27] A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Chem. Rev.*, 102: 4177, 2002.
- [28] S. Kudaibergenov, W. Jaeger, A. Laschewsky, *Adv. Polym. Sci.*, 201:157, 2006.
- [29] R. M. Fuoss, W. N. Maclay, *Journal of Polym. Sci.*, 6: 305, .
- [30] E. Chakchou Braham, *Thèse de Doctorat. Tlemcen, Algérie; 2007.*
- [31] K. El Brahmi, M. Rawiso, J. Francois, *Eur. Polym. J.* 129: 1531, 1993.
- [32] H. Caroline, *Thèse de Doctorat. Strasbourg, France; 1996.*
- [33] A. Arnold, J. Overbeek, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas Belg.*, 69: 1, 1950.



CHAPITRE VI
APPLICATIONS DES COPOLYMERES
POLY(AM-co-4VP)

VI.1. Inhibition de la corrosion

VI.1.1. Introduction

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel. Les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Afin de limiter la dégradation de ces métaux et alliages en service, des traitements de surface sont appliqués. L'association de différentes couches permet de protéger les matériaux contre la corrosion de manière durable. C'est pourquoi, les différents traitements de surface incluent des inhibiteurs de corrosion qui ont pour principale action de limiter les réactions de corrosion. Le choix des inhibiteurs dépend du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide. La majorité de ces inhibiteurs sont des composés organiques contenant le soufre, l'azote ou l'oxygène [1-8].

L'adsorption de ces molécules dépend de quelques propriétés physico-chimiques de l'inhibiteur tel que groupe fonctionnel, gêne stérique, aromaticité, densité électronique sur l'atome donneur d'électrons et la structure électronique des molécules [8-11].

Il est reconnu aussi que les inhibiteurs de type polymères hydrosolubles révèlent un intérêt particulier. Les polymères aminés présentent une importante efficacité inhibitrice pour le fer dans les solutions acides parcequ'ils contiennent des doublets libres qui peuvent interagir avec le fer [12]. Les polyacrylamides [13, 14], acides polyacryliques [15], poly(4-vinylpyridine) [16], poly(4-vinylpyridine bromure d'isopentyl) [17] et Poly(4-vinylpyridine bromure d'hexadecyl) [18] sont cités dans la littérature comme des bons inhibiteurs de la corrosion pour le fer dans les milieux acides.

Khalifa et al. [19] ont montré l'efficacité inhibitrice importante du poly(4-vinylpyridine) vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 (3 M). D'autre part, Y. Abed et al. [20,22] ont trouvés de bons résultats avec le même polymère et ses dérivés concernant l'inhibition de la corrosion du fer dans une solution H_2SO_4 (1 M).

Cependant, l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène appelé effet de synergie a été étudié, dans le cas de l'influence des ions iodure, par différents auteurs [13, 23-27]. Concernant l'effet inhibitrice des copolymères poly(acrylamide-co-4vinylpyridine) P(AM-co-4VP), une mention brief dans la littérature par Baojiao G et col.[28] dans le cas de P(AM-co-4VP) quaternisé. L'influence des ions iodure dans l'inhibition de la corrosion des métaux par le copolymère Poly(AM-co-4VP) n'est pas encore étudié.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence des ions iodure sur la corrosion d'un acier (fer armco) dans H_2SO_4 (1 M) en présence des copolymères

à base d'acrylamide et de 4VP synthétisés. Des mesures gravimétriques et électrochimiques ont été effectuées pour réaliser cette étude.

VI.1.2. Matériels et préparations des solutions

Lors de cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier (fer Armco) dont la composition chimique (%) est indiquée sur le tableau. VI.1 :

Tableau. VI.1: Composition chimique du fer Armco

%C	%Si	%Mn	%S	%Al	%Cu	%Fe
0,14	0,21	0,09	0,012	0,01	0,006	Reste

Le milieu corrosif est une solution d'acide sulfurique 1M, obtenue par dilution de l'acide concentré commerciale de H₂SO₄ à 98% (Prolabo) avec l'eau bidistillée.

La gamme de concentrations en inhibiteur utilisées est de 10² à 10⁻¹ g/ml.

VI.1.3. Application des copolymères poly(AM-co-4VP) comme inhibiteur du fer Armco dans un milieu acide H₂SO₄ (1M).

VI.1.3.1. Introduction

Avant d'entamer cette partie nous avons jugé nécessaire d'étudier l'effet de l'addition des copolymères (AM14/4VP1/A0,1%, AM10/4VP5/A0,1%, AM5/4VP5/A0,17%, AM7/4VP10/A0,1%, AM5/4VP10/A0,1%, HMPAM, PAM (hydrolysé 38%), AM5/4VP5C₃Br/A0,1%, AM7/4VP10C₃Br/A0,1%, AM5/4VP5CTs/A0,1%, AM7/4VP10CTs/A0,1%, AM5COONa/4VP5C₃Br/A0,1%, Mélange PAM+P4VP) à différentes concentrations, sur la corrosion du fer Armco dans la solution de H₂SO₄ (1M) par gravimétrie à une température donnée (18°C) après 4 heures d'immersion.

- ❖ refaire la même manipulation dans l'acide chlorhydrique HCl (1M).
- ❖ refaire la même manipulation dans l'acide nitrique HNO₃ (1M).

Dans cette méthode gravimétrique, la valeur de l'efficacité d'inhibition est déterminée par la relation suivante :

$$E_w \% = \left(1 - \frac{W_{Corr}}{W_{Corr}^{\circ}}\right) \times 100 \quad (1)$$

où W_{Corr}° et W_{Corr} sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau. VI.2.

Tableau VI.2: Efficacité inhibitrice obtenus à partir des mesures gravimétriques du fer Armco dans H₂SO₄ 1M, HCl 1M et HNO₃ 1M en absence et en présence des copolymères à différentes concentrations à 18°C. Sachant que W_{corr}^o(H₂SO₄)= 0,1686 (mg/h.cm²) et W_{corr}^o(HCl)= 0,0627 (mg/h.cm²)

Polymère	Solution	solubilité	C (g/ml)	t (h)	p/p% de AM/4VP	W _{corr} (mg/h.cm ²)	E _w %	Observation
AM14/4VP1/A0,1%	H ₂ SO ₄ (1M)	soluble	10 ⁻³	4	91,6 / 8,4	0,08405	50,15	
			10 ⁻⁵	4		0,11640	30,90	
AM10/4VP5/A1%	H ₂ SO ₄ (1M)	soluble	10 ⁻³	4	75,6 / 24,4	0,08095	52,04	
			10 ⁻⁵	4		0,11044	34,57	
AM5/4VP5/A0,2%	H ₂ SO ₄ (1M)	soluble	10 ⁻³	4	67,8 / 32,2	0,07620	54,75	
			10 ⁻⁵	4		0,08032	52,42	
AM7/4VP10/A0,2%	H ₂ SO ₄ (1M)	soluble	10 ⁻³	4		0,06532	61,26	
			10 ⁻⁵	4		0,07621	54,75	
AM5/4VP10/A0,2%	H ₂ SO ₄ (1M)	soluble	10 ⁻³	4		0,06275	62,80	Efficacité maximale
			10 ⁻⁵	4		0,07400	56,13	
HMPAM	H ₂ SO ₄ (1M)	soluble	10 ⁻³	4	100 / 0	0,06732	60,11	
			10 ⁻⁵	4		0,08470	50,16	
PAM (hydrolysé 38%)	H ₂ SO ₄ (1M)	soluble	10 ⁻³	4	100 / 0	0,13297	21,13	Efficacité minimale
			10 ⁻⁵	4		0,14776	12,31	
AM5/4VP5C ₈ Br/A0,1%	H ₂ SO ₄ (1M)	Insoluble						
AM7/4VP10C ₈ Br/A0,1%	H ₂ SO ₄ (1M)	Insoluble						
AM5COONa/4VP5C ₈ Br /A0,1%	H ₂ SO ₄ (1M)	Soluble	10 ⁻⁴	4		0,06742	60,01	
Mélange PAM+P4VP	H ₂ SO ₄ (1M)	soluble	10 ⁻⁴	4	50 / 50	0,07403	56,09	
			10 ⁻⁵	4		0,08143	51,70	
			10 ⁻⁶	4		0,08505	49,55	
AM5/4VP5/A0,2%	HCl (1M)	Soluble	10 ⁻³	4	72,5 / 27,2	0,04060	35,25	
AM5/4VP5/A0,2%	HNO ₃ (1M)	Soluble	10 ⁻³	0,5	72,5 / 27,2			La pièce est corrodée

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes:

- l'efficacité inhibitrice minimale dans le H_2SO_4 (1M) est celle du polyacrylamide hydrolysé (PAM hydrolysé 38%) avec un pourcentage de l'ordre de 12,31 % pour une concentration de 10^{-5} g/ml.
- L'ajout du P4VP au PAM fait augmenté la valeur de l'efficacité inhibitrice. Ce résultat montre que l'addition du P4VP réduit la dissolution du fer.
- L'efficacité inhibitrice des copolymères dans le H_2SO_4 (1M) augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de l'ordre de 63% à $1,1 \cdot 10^{-3}$ g/ml dans le cas de AM5/4VP10/A0,2%(50/50).
- En changeant l'acide sulfurique H_2SO_4 (1M) par HCl (1M) l'efficacité inhibitrice diminue dans le cas d' AM5/4VP5/A0,2%(50/50).
- Dans le cas de l'acide nitrique HNO_3 (1M), l'ajout du copolymère AM5/4VP5/A0,2% (50/50) favorise l'attaque du fer. La pièce d'essai est corrodée en une demi heures.

VI.1.3.2. Mode opératoire

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence du AM14/4VP1/A0,1% nommé (AM-4VP-9) et AM10/4VP5/A1% nommé (AM-4VP-24) en absence et en présence des iodures de potassium sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de fer Armco dans le milieu H_2SO_4 1M. Pour réaliser cette étude, nous avons fait appel aux mesures gravimétriques et aux méthodes électrochimiques, à savoir le tracé des courbes intensité-potentiel, la résistance de polarisation ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour élucider le mode d'action de ces inhibiteurs, nous avons aussi étudié l'effet du temps, de la température et calculé certaines valeurs thermodynamiques relatives aux processus d'adsorption tel que l'énergie d'activation (E_a).

VI.1.3.3. Résultats et discussions

VI.1.3.3.1. Le copolymère AM-4VP-9

VI.1.3.3.1.1. Mesures gravimétriques

➤ Effet de la concentration du copolymère AM-4VP-9

Le tableau VI. 3 regroupe les résultats de l'efficacité inhibitrice obtenus à partir des mesures gravimétriques du fer Armco dans une solution de H_2SO_4 1M en absence et en présence du copolymère AM-4VP-9 à différentes concentrations après 4 heures d'immersion à 18°C.

Les résultats montrent que plus la concentration en polymère augmente plus l'efficacité inhibitrice augmente. L'inhibition par le copolymère AM-4VP-9 peut être expliquée par l'adsorption du copolymère sur la surface du métal. Il peut s'adsorber par interaction entre les doublets libres d'atomes d'azote et d'oxygène avec la surface du métal ce qui provoque un déplacement des molécules d'eau de la surface du métal.

Tableau VI. 3: Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion de fer armco dans H₂SO₄ 1 M en absence et en présence du Copolymère AM-4VP-9 seul à différentes concentrations à 18°C.

C(AM-4VP-9) (mg l ⁻¹)	W _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E _w (%)
Blanc	0.1686	–
10 ⁻¹	0.1011	40,03
1	0.0927	45,00
10	0.0821	51,30
100	0.0671	60,20

Les composés ayant une forte densité électronique autour de l'atome d'azote ou de l'hétéroatome, présentent des propriétés protectrices très importantes. En effet, Le pouvoir inhibiteur des hétérocycles qui contiennent l'azote et les groupes fonctionnels électro-négatifs, dans la structure du copolymère a été prouvé par plusieurs études [8, 9, 11, 25, 26]. La concentration optimale pour atteindre une efficacité inhibitrice de 60,20% est 100 mg/l.

➤ *Effet de synergie entre AM-4VP-9 et les ions I*

Les résultats de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion de fer armco dans H₂SO₄ 1 M contenant le copolymère AM-4VP-9 à 10 et 10⁻¹mg.l⁻¹ en présence de KI à différentes concentrations obtenus par gravimétrie après 4 heures d'immersion à 18°C sont donnés dans le tableau VI. 4. (effet de synergie).

Les résultats obtenus dans le tableau VI. 4. sont illustrés par la figure VI. 1. L'analyse des résultats permet de constater que l'addition de KI s'accompagne d'une nette augmentation de l'efficacité inhibitrice. Ce résultat met en évidence l'effet de synergie entre le copolymère AM-4VP-9 et les ions I. Le maximum de synergie est observé pour une concentration précise de KI pour chaque cas. Toute augmentation ultérieure de la concentration de KI est accompagnée par une diminution de la valeur de l'efficacité inhibitrice. Ces résultats sont en accord avec la littérature [14, 24].

Tableau VI. 4: Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion de fer armco dans H₂SO₄ 1 M contenant le AM-4VP-9 à 10 et 10⁻¹mg.l⁻¹ en présence de KI à différentes concentrations.

C(AM-4VP-9) (mg l ⁻¹)	C(KI) (%)	W _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E _w (%)
10	0	0.0821	51.30
	0.005	0.0257	84.75
	0.008	0.0192	88.60
	0.010	0.0245	85.47
	0.012	0.0275	83.66
10 ⁻¹	0	0.1011	40.03
	0.005	0.0302	82.09
	0.008	0.0274	83.75
	0.010	0.0241	85.70
	0.012	0.0232	86.23
	0.015	0.0250	85.15
	0.020	0.0295	82.50

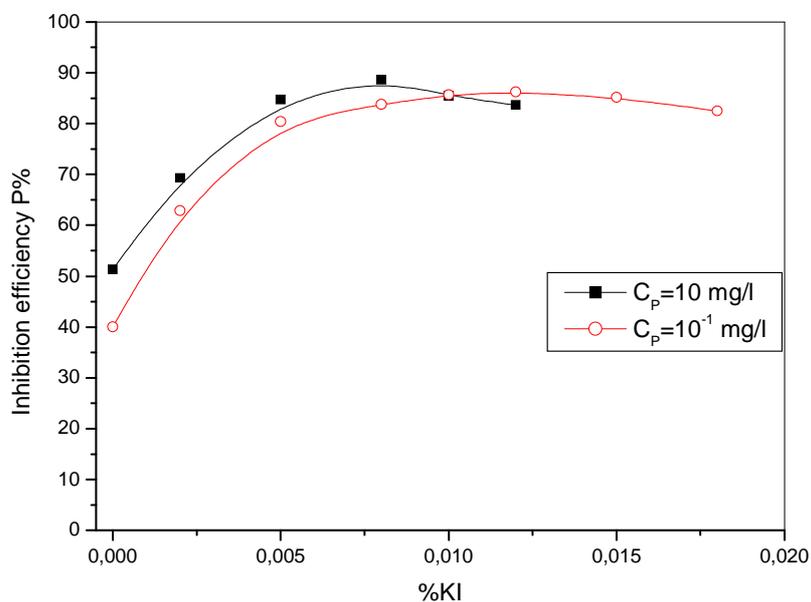


Figure VI.1: Variation de efficacité inhibitrice de fer armco dans H₂SO₄ 1 M contenant le copolymère AM-4VP-9 à 10 et 10⁻¹mg.l⁻¹ en présence de KI à différentes concentrations à 18°C

Pour la concentration élevée de AM-4VP-9 (C_p = 10 mg/l), nous observons deux domaines de variations. Le premier est une augmentation de l'effet de synergie qui atteint un

maximum (E_w (%) = 88.60 %) pour une faible concentration du KI (0,008 %). Au-delà de cette valeur, l'augmentant de la concentration du KI provoque une diminution de la valeur de l'efficacité inhibitrice.

En effet, pour la faible concentration en AM-4VP-9 ($C_P = 10^{-1}$ mg/l), on observe une augmentation de l'effet de synergie en fonction de la concentration de KI. La valeur de l'efficacité inhibitrice atteint la valeur maximale 86.23 % à 0,012 % de KI. Après cette valeur, on observe une légère diminution de cet effet de synergie, qui atteint 82,50 % pour une concentration de KI (0,020 %).

➤ **Effet du temps d'immersion**

Les résultats de l'efficacité inhibitrice de fer armco dans H_2SO_4 1 M contenant le copolymère AM-4VP-9 à 10 et 10^{-1} mg.l⁻¹ en présence de 0,008 % KI à différents temps d'immersion à 18°C obtenus par gravimétrie sont regroupés dans le tableau VI.5. Ils montrent que plus le temps d'immersion augmente plus l'efficacité inhibitrice augmente ce qui est en accord avec la littérature [23].

Tableau VI. 5: Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion de fer armco dans H_2SO_4 1 M en présence de AM-4VP-9 à différentes concentrations et de KI 0,008 % pour différents temps d'immersion

C(AM-4VP-9) (mg l ⁻¹)	Temps d'immersion (h)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E_w (%)
10	4	0.0192	88,60
	8	0.0139	91,75
	12	0.0129	92,35
	24	0.0120	93,85
10 ⁻¹	4	0.0274	83,75
	8	0.0204	87,89
	12	0.0191	88,65
	24	0.0185	89,05

VI.1.3.3.1.2. Courbes et résistances de polarisation

➤ **Influence de la concentration du AM-4VP-9**

La figure VI.2. représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de fer armco, en milieu H_2SO_4 désaéré sans et avec addition du AM-4VP-9 à différentes

concentrations. Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau VI.6.

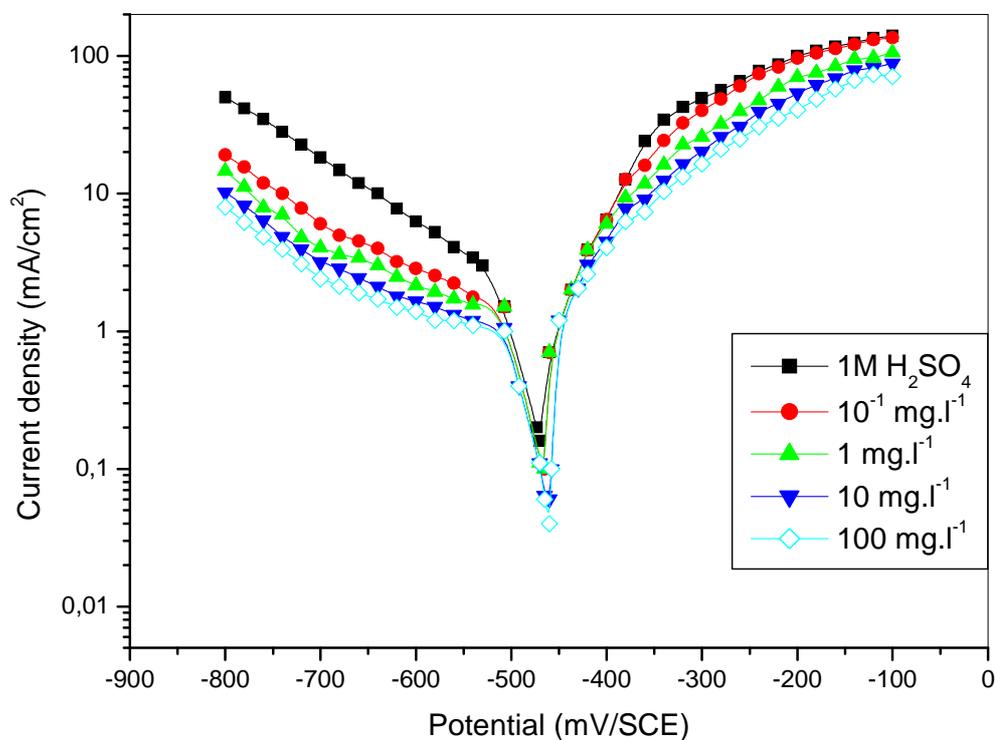


Figure VI.2 : Courbes de polarisation de fer armco dans H_2SO_4 1 M sans et avec addition du AM-4VP-9 à différentes concentrations.

Tableau VI.6: Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension et des mesures de résistance de polarisation de fer armco dans H_2SO_4 1 M sans et avec addition du AM-4VP-9 à différentes concentrations à $18^\circ C$.

C (mg l ⁻¹)	E _{corr} (mV /SCE)	b _c (mV dec ⁻¹)	I _{cor} (μA cm ⁻²)	E _i (%)	R _P (Ω cm ²)	E _R (%)
0	-465	235	1650	—	22	—
10 ⁻¹	-462	243	954	42.20	35	37.60
1	-460	250	864	47.65	40	45.13
10	-460	242	757	54.10	46	52.25
100	-461	248	616	62.68	56	60.78

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

$$E_i \% = \left(1 - \frac{I_{Corr}}{I_{Corr}^0}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

où I_{Corr} et I_{Corr}° sont respectivement les valeurs de densité de courant de corrosion avec et sans inhibiteur, déterminé par l'extrapolation des droites de TAFEL au potentiel de corrosion.

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes:

- L'action du AM-4VP-9 se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition du AM-4VP-9 réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ . Cela peut être expliqué par l'adsorption du copolymère sur la surface du métal [14, 23, 29].
- Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.
- L'ajout du AM-4VP-9 fait varier légèrement la valeur de la pente cathodique bc. Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction du proton n'est pratiquement pas affecté par l'addition de l'inhibiteur.
- L'efficacité inhibitrice du AM-4VP-9 augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de l'ordre de 63 % à 100 mg/L.
- Le potentiel de corrosion ne varie pas avec l'augmentation de la concentration du AM-4VP-9, sa valeur reste presque inchangeable.

Sur le tableau VI.6 nous avons reporté les valeurs de la résistance de polarisation R_p pour les différentes concentrations du AM-4VP-9. Nous remarquons que R_p augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur de $56 \Omega\text{cm}^2$ à 100 mg/L. Dans ce cas, l'efficacité d'inhibition ($E_R\%$) est déterminée à partir de

$$E_R \% = \left(1 - \frac{R_p}{R_p^{\circ}}\right).100 \quad (3)$$

où R_p et R_p° sont respectivement la résistance de polarisation avec et sans l'inhibiteur. Le taux d'inhibition maximal déterminé par cette méthode est de 60,78%.

En fin, on peut conclure que les valeurs de l'efficacité inhibitrice du copolymère AM-4VP-9 obtenues par les trois méthodes sont en bon accord.

➤ *Effet de synergie entre AM-4VP-9 et les ions I*

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène est appelé effet de synergie. Les ions halogénure et en particulier les ions iodure sont connus par cet effet de synergie. Les courbes de polarisations de fer armco, en milieu H_2SO_4 1 M en présence du AM-4VP-9, 10 mg/L et à différentes concentrations de KI sont similaires à celle en absence de KI. Nous notons que l'ajout de KI

déplace le potentiel de corrosion (E_{corr}) vers les valeurs positives. Il est important de noter dans ce contexte que sous l'influence de KI, le potentiel de corrosion (E_{corr}) est déplacé à droite (vers les valeurs positifs) par rapport à celui relatif au AM-4VP-9 seul, réduit la dissolution anodique du fer et la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier. L'addition de KI s'accompagne d'une nette diminution du courant de corrosion et d'une augmentation de la résistance de polarisation. Ce résultat met en évidence l'effet de synergie entre le AM-4VP-9 et les ions I⁻. Le maximum de synergie est observé pour une concentration de KI égale à 0.008 % et toute augmentation ultérieure de la concentration de KI est accompagnée par une diminution de la valeur de l'efficacité inhibitrice. Des observations similaires ont été reporté dans la littérature [14, 24, 30].

L'addition de KI produit une nette diminution des courants anodiques et cathodiques par rapport à celle de copolymère seul. Cette diminution est plus importante dans les courants cathodiques que celle dans les courants anodiques. La résistance de polarisation, le courant de corrosion de fer armco ainsi que l'efficacité inhibitrice sont déterminés dans H₂SO₄ 1 M en présence du AM-4VP-9, 10 mg/L et à différentes concentrations de KI. Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.7 dont l'analyse permet de constater que la valeur de courant de corrosion est réduit de 1650 $\mu\text{A cm}^{-2}$ dans l'acide sulfurique 1M à 757 $\mu\text{A cm}^{-2}$ en présence du copolymère AM-4VP-9. En présence du KI cette valeur est réduite d'avantage à 157 $\mu\text{A cm}^{-2}$. La combinaison du copolymère AM-4VP-9 avec KI diminue d'avantage le courant de corrosion, cela indique l'existence d'un effet de synergie entre AM-4VP-9 et KI.

Tableau VI.7 : Paramètres de polarisation de fer armco dans H₂SO₄ 1 M contenant le AM-4VP-9 à 10 mg.L⁻¹ en présence de KI à différentes concentrations à 18°C

C(KI) %	E_{corr} (mV /SCE)	b_c (mV dec ⁻¹)	I_{cor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_i (%)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	E_R (%)
Blanc	-465	235	1650	—	22	—
0	-460	242	757	54.10	46	52.25
0.005	-440	270	216	86.92	125	82.36
0.008	-432	250	157	90.47	158	86.10
0.010	-426	235	203	87.70	145	84.83
0.012	-422	233	241	85.40	123	82.10

VI.1.3.3.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

➤ Influence de la concentration du AM-4VP-9

La Figure VI.3 représente les diagrammes de Nyquist de fer armco dans H₂SO₄ en absence et en présence de l'inhibiteur AM-4VP-9.

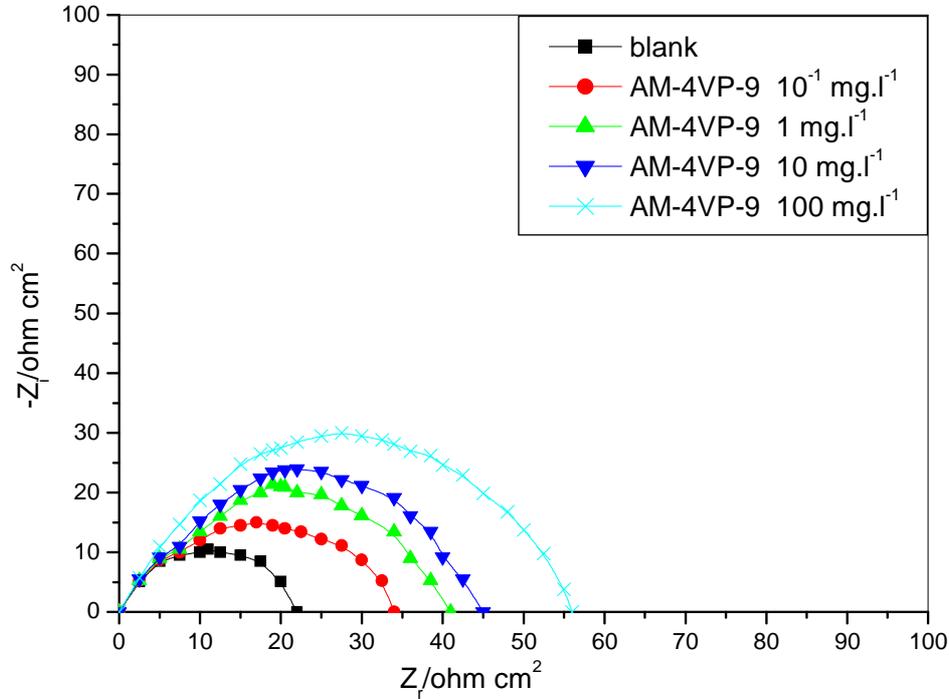


Figure VI. 3 : Diagrammes de Nyquist de fer armco en milieu H₂SO₄ 1 M sans et avec addition du AM-4VP-9 à différentes concentrations.

Nous remarquons, pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'un demi cercle qui montre que la corrosion de fer armco est contrôlée par la résistance de transfert de charge. A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge R_t et de la capacité de la double couche C_{dl} et par conséquent à l'efficacité inhibitrice du AM-4VP-9 dans les conditions opératoires utilisées. Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences [1-3,13]. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ($Z_{i, \max}$) à partir de l'équation:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_m \cdot R_t} \quad (4)$$

L'efficacité inhibitrice de corrosion de fer armco est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation:

$$E_{R_t} (\%) = \frac{R'_t - R_t}{R'_t} \times 100 \quad (5)$$

où R'_t et R_t représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur.

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de fer armco en milieu H_2SO_4 1 M avec et sans AM-4VP-9 sont regroupés dans le tableau VI.8 à partir duquel nous pouvons faire les remarques suivantes:

- La résistance de transfert de charge augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité du copolymère croît. La diminution de C_{dl} est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de fer armco qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode [14, 23].
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 61 % à 100 mg/L. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par les mesures de résistances de polarisation et des densités de courant de corrosion.

Tableau VI.8 : Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de fer armco en milieu H_2SO_4 1 M sans et avec ajout du AM-4VP-9.

C(AM-4VP-9) mg l ⁻¹	R_t (Ω cm ²)	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	E(%)
Blank	22	93	—
10 ⁻¹	34	72	35.70
1	41	54	46.20
10	45	41	51.75
100	56	33	61.13

➤ *Influence de KI*

La Figure qui représente les diagrammes de Nyquist de fer armco, au potentiel de corrosion, dans H_2SO_4 1 M en présence de AM-4VP-9 à 10 mg.l⁻¹ contenant différentes concentrations du KI est similaire à celle en absence du KI. Il faut noter que l'addition du KI

provoque une augmentation de R_t et une diminution de C_{dl} . Nous remarquons, par ailleurs, que ces variations sont plus accrues par rapport à celles observées dans le cas du AM-4VP-9 seul. Ce phénomène peut être expliqué par l'adsorption conjointe des anions I^- et du AM-4VP-9 à la surface de fer armco. Les caractéristiques électrochimiques (R_t et C_{dl}) ainsi que l'efficacité inhibitrice relatives à ces mesures sont regroupées dans le tableau VI.9.

Tableau VI.9 : Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de fer armco en milieu H_2SO_4 1 M en présence de AM-4VP-9 à 10 mg.l^{-1} et contenant de KI différentes concentrations à 18°C .

C(KI) %	R_t ($\Omega\text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	E(%)
Blank	22	93	—
0	45	41	51.75
0.005	114	34	80.65
0.008	158	26	86.10
0.010	172	23	87.20
0.012	190	21	88.45

Au vu des résultats du tableau VI.9, nous constatons également que l'addition de KI améliore l'efficacité inhibitrice du AM-4VP-9. En effet, le maximum du taux d'inhibition est de l'ordre de 88 % en présence de KI alors qu'il ne dépassait pas 61 % en son absence. Ainsi, l'effet de synergie entre le AM-4VP-9 et les ions I^- vient d'être confirmé par cette méthode transitoire.

➤ *Effet de temps*

L'addition du KI provoque une augmentation de R_t . Ce phénomène peut être expliqué par l'adsorption conjointe des anions I^- et du AM-4VP-9 à la surface de fer (effet de synergie). La Figure VI.4 représente les diagrammes de Nyquist de fer armco dans H_2SO_4 1 M en présence de AM-4VP-9 à 10 mg.l^{-1} et 0,008 % du KI pour différent temps d'immersion à 18°C .

Nous remarquons dans la Figure VI.4 que les diagrammes de Nyquist se présente sous forme des demi cercle. Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_t de fer armco en milieu H_2SO_4 1 M en présence de (10 mg.ml^{-1} AM-4VP-9 + 0,008 % KI) augmente avec le temps d'immersion.

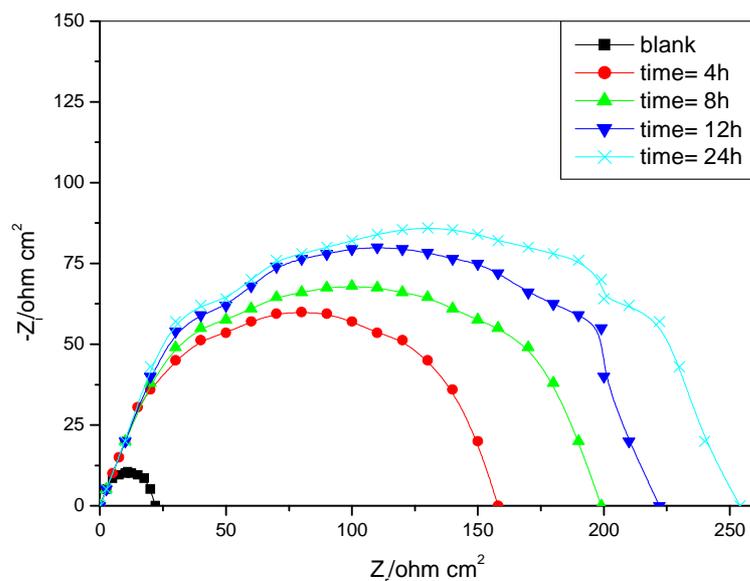


Figure VI. 4 : Effet du temps d’immersion sur les diagrammes de Nyquist de fer armco en milieu H_2SO_4 1 M en présence de $(10 \text{ mg.ml}^{-1} \text{ AM-4VP-9} + 0,008 \% \text{ KI})$ à 18°C .

Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_t ainsi que l’efficacité inhibitrice relatives à ces mesures sont regroupées dans le tableau VI.10.

Tableau VI.10: Effet du temps d’immersion sur l’efficacité inhibitrice de fer armco en milieu H_2SO_4 1 M en présence de $(10 \text{ mg.ml}^{-1} \text{ AM-4VP-9} + 0,008 \% \text{ KI})$ obtenue par les mesures des impédances électrochimiques

Temps d’immersion(h)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	E(%)
	158	86,10
8	199	88,94
12	222	90,10
24	254	91,35

Les valeurs de R_t et par conséquent l’efficacité inhibitrice est due au remplacement des molécules d’eau par les ions iodure et l’adsorption des molécules de copolymère AM-4VP-9 sur la surface du métal ce qui provoque une réduction des réactions de la dissolution [3, 23]. Plusieurs auteurs attribuent ce phénomène à la formation d’un film protecteur par les molécules de l’inhibiteur adsorbées et son épaisseur croît avec le temps d’immersion [31].

VI.1.3.3.1.4. Influence de la température

Les interactions entre la surface de l’électrode et la solution agressive en absence et en présence de l’inhibiteur peuvent être modifiées sous l’action de la température. Dans le but

d'élucider le mécanisme d'inhibition et de déterminer l'énergie d'activation, nous avons réalisé des mesures gravimétriques sur le fer armco dans H₂SO₄ 1 M en absence et en présence du copolymère AM-4VP-9 à 10 mg/L seul puis en combinaison avec KI à 0.008 %, à différentes températures comprises entre 291 et 323 °K pour un temps d'immersion de 2h. Les résultats obtenus dans ce cas sont regroupés dans le tableau VI.11. L'efficacité inhibitrice (E%) et la fraction de la surface recouverte (Θ) de l'inhibiteur en absence et en présence de KI sont calculé en utilisant les équations (1) et (6) [31,32].

$$\Theta = \frac{W_{corr}^{\circ} - W_{corr}}{W_{corr}^{\circ}} \quad (6)$$

où W_{Corr}° et W_{Corr} sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur, Θ est la fraction de la surface recouverte ou taux de recouvrement.

Nous constatons que, dans tous les cas, il y'a une augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de la température. Les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par cette méthode gravimétrique montre une augmentation en fonction de la température dans le domaine exploré.

Tableau VI.11: Influence de la température sur les paramètres de corrosion de fer armco dans H₂SO₄ 1 M sans et avec l'addition de AM-4VP-9 seul et en présence de KI.

Inhibiteur	Température(K)	W(mg/cm ² .h)	E _w %	Θ
Blanc	291	0.1686	—	—
	298	0.3329	—	—
	313	2.5665	—	—
	323	6.0103	—	—
AM-4VP-9 10mg.l ⁻¹	291	0.0821	51.3	0.513
	298	0.1653	50.4	0.504
	313	1.1600	54.8	0.548
	323	2.6385	56.1	0.561
AM-4VP-9 10mg.l ⁻¹ + KI 0.008%	291	0.0192	88.6	0.886
	298	0.0369	88.9	0.889
	313	0.1386	94.6	0.946
	323	0.2524	95.8	0.958

Ce résultat montre que la température favorise l'adsorption du copolymère sans et avec KI par rapport à la dissolution du fer armco. La température a pour effet de stabiliser le film adsorbé à la surface du métal. L'effet protecteur dépend de la température du milieu corrosif.

La Figure VI.5 illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous remarquons d'après la Figure VI.5 qu'en absence de l'inhibiteur et en présence du AM-4VP-9 et du mélange (AM-4VP-9 + KI), les courbes $\ln W_{\text{corr}} = f(1/T)$ suivent la loi d'Arrhénius:

$$\ln(W) = \frac{-E_a}{RT} + A \quad (7)$$

Où E_a est l'énergie d'activation et A une constante.

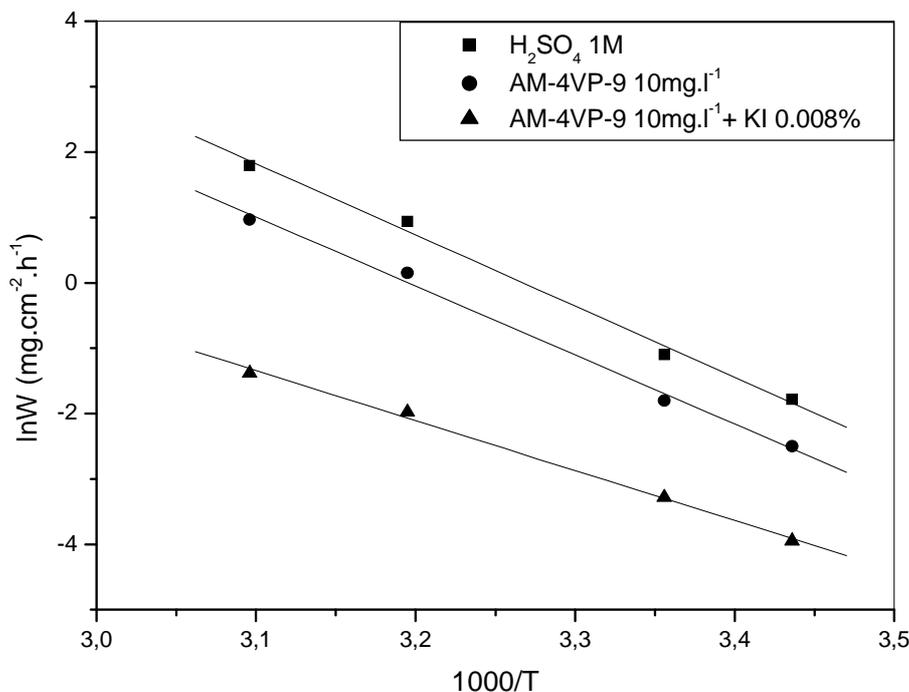


Figure VI.5 : Droites d'Arrhénius sans et avec addition du AM-4VP-9 et du mélange (AM-4VP-9+KI).

Les valeurs de l'énergie d'activation E_a obtenus dans ce cas sont regroupés dans le tableau VI.12.

Il est important de noter qu'en présence du copolymère AM-4VP-9 et (AM-4VP-9 + KI), l'énergie d'activation a chuté par rapport à celle observée dans H₂SO₄ seul. Ce

phénomène peut être attribué à la chimisorption des molécules de AM-4VP-9 et les ions iodure sur la surface du métal qui se consolide avec la température [33, 34].

Tableau VI.12 : Valeurs de l'énergie d'activation E_a de fer armco dans H_2SO_4 1 M sans et avec l'addition de AM-4VP-9 seul et en présence de KI.

Milieu	E_a (KJ mol ⁻¹)
H_2SO_4 1M	26,378
AM-4VP-9 10 mg l ⁻¹	25,541
AM-4VP-9 + KI 0,008%	18,494

En effet, Szauer et col. [35,36] attribue la diminution de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur à une chimisorption, tandis que le sens contraire est attribué à une physisorption.

VI.1.3.3.1.5. Isothermes d'adsorption

Pour tracer une isotherme, le taux de recouvrement Θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit être préalablement déterminé. L'adsorption des composés organiques peut s'effectuer par deux manières physisorption et chimisorption. Etant donné que, dans notre cas, le mécanisme de la décharge du proton est le même en absence et en présence des inhibiteurs, le copolymère AM-4VP-9 ou le mélange (AM-4VP-9 + KI) agissent par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal. Le taux de recouvrement Θ est évalué à partir de la relation (6). Les valeurs de Θ obtenus pour les différentes concentrations dans la gamme de température sont représentés par différents isothermes. Le meilleur fittage obtenu correspond à l'isotherme de Langmuir. Selon cet isotherme Θ est relié à la concentration C de l'inhibiteur par la relation:

$$\frac{C}{\Theta} = \frac{1}{K} + C \quad (8)$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption.

Sur la Figure VI.6, nous avons représenté l'évolution de C/Θ en fonction de la concentration du AM-4VP-9 en absence et en présence de KI à 0,008 %.

Nous remarquons, dans les deux cas, que les courbes $C/\Theta = f(C)$ se présentent sous forme des droites caractéristique de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

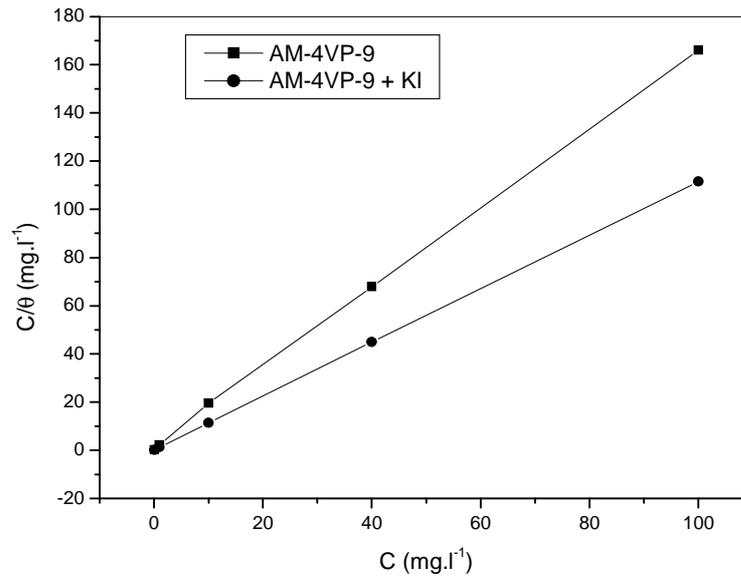


Figure VI.6: Modèles de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du AM-4VP-9 et du mélange (AM-4VP-9 + KI) sur la surface de fer armco dans H₂SO₄ 1 M.

VI.1.3.3.1.6. Conclusions

Nous avons étudié l'influence des ions I⁻ sur l'inhibition de la corrosion de fer armco en milieu H₂SO₄ 1 M par le copolymère AM-4VP-9. Les conclusions suivantes peuvent être dégagées:

- Le copolymère AM-4VP-9 s'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de fer armco. Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration.
- Des effets de synergie ont été observés entre le AM-4VP-9 et les ions I⁻. L'addition de KI à la solution fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du AM-4VP-9.
- L'étude de polarisation a montré que l'ajout du AM-4VP-9 seul ou en combinaison avec KI ne change pas le mécanisme de décharge des protons H⁺.
- L'efficacité inhibitrice du copolymère AM-4VP-9, seul et en présence de KI augmente avec le temps d'immersion
- L'adsorption du AM-4VP-9, seul et en présence de KI, à la surface de fer armco suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.
- La température a une influence positive sur l'efficacité inhibitrice du AM-4VP-9, seul et en présence de KI, elle stabilise le film protecteur.
- Les résultats déterminés par les différentes techniques sont en bon accord.

VI.1.3.3.2. Le copolymère AM-4VP-24

VI.1.3.3.2.1. Mesures gravimétriques

➤ Effet de la concentration du copolymère AM-4VP-24

Le tableau VI. 13 regroupe les résultats de l'efficacité inhibitrice obtenus à partir des mesures gravimétriques du fer Armco dans une solution de H₂SO₄ 1M en absence et en présence du copolymère AM-4VP-24 à différentes concentrations après 4 heures d'immersion à 18°C.

Les résultats montrent que plus la concentration en polymère augmente plus l'efficacité inhibitrice augmente. L'inhibition par le copolymère AM-4VP-24 peut être expliquée par l'adsorption du copolymère sur la surface du métal. Il peut s'adsorber par interaction entre les doublets libres d'atomes d'azote et d'oxygène avec la surface du métal ce qui provoque un déplacement des molécules d'eau de la surface du métal. On peut aussi remarquer que valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenue par gravimétrie de copolymère (AM-4VP-24) sont supérieures à celle de copolymère AM-4VP-9. On peut relier un tel effet au pourcentage élevé du 4-vinylpyridine dans le copolymère AM-4VP-24.

Tableau VI. 13: Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion de fer armco dans H₂SO₄ 1 M en absence et en présence du Copolymère AM-4VP-24 seul à différentes concentrations à 18°C.

C(AM-4VP-24) (mg l ⁻¹)	W _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E _w (%)
Blanc	0.1686	–
10 ⁻¹	0.0773	54.17
1	0.0686	59.30
5	0.0634	62.40
10	0.0570	66.20

La concentration optimale pour atteindre une efficacité inhibitrice de 66,20% est 10 mg/l.

➤ Effet de synergie entre AM-4VP-24 et les ions I

Les résultats de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion de fer armco dans H₂SO₄ 1 M contenant le copolymère AM-4VP-24 à 10 et 10⁻¹mg.l⁻¹ en présence de KI à différentes concentrations obtenus par gravimétrie après 4 heures d'immersion à 18°C sont donnés dans le tableau VI. 14.

Tableau VI. 14: Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion de fer armco dans H₂SO₄ 1 M contenant le AM-4VP-24 à 10 et 10⁻¹mg.l⁻¹ en présence de KI à différentes concentrations.

C(AM-4VP-24) (mg l ⁻¹)	C(KI) (%)	W _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E _w (%)
10	0	0.0570	66.20
	0.005	0.0210	87.54
	0.010	0.0162	90.37
	0.015	0.0213	87.36
10 ⁻¹	0	0.0773	54.17
	0.005	0.0274	83.75
	0.010	0.0228	86.47
	0.015	0.0181	89.26
	0.018	0.0294	82.54

Les résultats obtenus dans le tableau VI. 14. sont illustrés par la figure VI. 7.

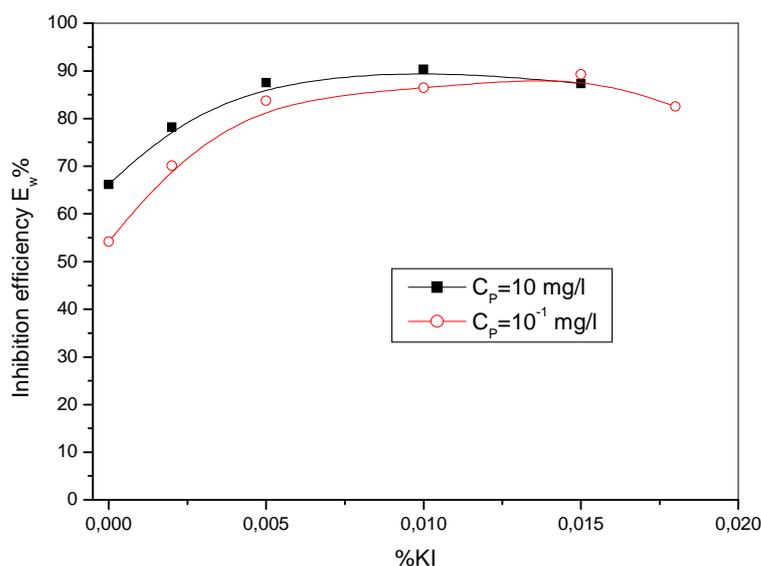


Figure VI.7: Variation de efficacité inhibitrice de fer armco dans H₂SO₄ 1 M contenant le copolymère AM-4VP-24 à 10 et 10⁻¹mg.l⁻¹ en présence de KI à différentes concentrations à 18°C

L'analyse des résultats permet de constater que l'addition de KI s'accompagne d'une nette augmentation de l'efficacité inhibitrice. Ce résultat met en évidence l'effet de synergie entre le copolymère AM-4VP-24 et les ions I⁻. Le maximum de synergie est observé pour une concentration précise de KI pour chaque cas. Toute augmentation ultérieure de la

concentration de KI est accompagnée par une diminution de la valeur de l'efficacité inhibitrice. Ces résultats sont en accord avec la littérature [14, 24].

Pour la concentration élevée de AM-4VP-24 ($C_p = 10 \text{ mg/l}$), nous observons au début, une augmentation de l'effet de synergie pour atteindre un maximum ($E_w (\%) = 90,37 \%$) pour une faible concentration du KI (0,01%). Au-delà de cette valeur, l'augmentant de la concentration du KI provoque une diminution de la valeur de l'efficacité inhibitrice. En effet, pour la faible concentration en AM-4VP-24 ($C_p = 10^{-1} \text{ mg/l}$), on observe une augmentation de l'effet de synergie en fonction de la concentration de KI. La valeur de l'efficacité inhibitrice atteint la valeur maximale 89,26 % à 0,015 % de KI. Après cette valeur, on observe une diminution de cet effet de synergie, qui atteint 82,54 % pour une concentration de KI (0,018 %). Nous notons que le maximum de synergie est atteint pour une concentration de KI supérieure à celle obtenue dans le cas de AM-4VP-9.

➤ *Effet du temps d'immersion*

Les résultats de l'efficacité inhibitrice de fer armco dans H_2SO_4 1 M contenant le copolymère AM-4VP-24 à 10 et $10^{-1} \text{ mg.l}^{-1}$ en présence de 0,01 % KI à différents temps d'immersion à 18°C obtenus par gravimétrie sont regroupés dans le tableau VI.15.

Tableau VI. 15: Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion de fer armco dans H_2SO_4 1 M en présence de AM-4VP-24 à différentes concentrations et de KI 0,01 % pour différents temps d'immersion

C(AM-4VP-24) (mg l^{-1})	Temps d'immersion (h)	W_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	$E_w (\%)$
10	4	0.0162	90.37
	8	0.0121	92.85
	12	0.0110	93.46
	24	0.0090	94.65
10^{-1}	4	0.0228	86.47
	8	0.0213	87.35
	12	0.0211	87.47
	24	0.0203	87.98

Ils montrent que plus le temps d'immersion augmente plus l'efficacité inhibitrice augmente ce qui est en accord avec la littérature [23]. En effet, l'augmentation de l'efficacité

inhibitrice est plus prononcée dans le cas de la forte concentration que celle de la faible concentration.

VI.1.3.3.2.2. Courbes et résistances de polarisation

➤ Influence de la concentration du AM-4VP-24

La figure VI.8. représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de fer armco, en milieu H_2SO_4 désaéré sans et avec addition du AM-4VP-24 à différentes concentrations. Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau VI.16.

L'augmentation de la concentration de copolymère AM-4VP-24 se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition du AM-4VP-24 réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ . Cela peut être expliqué par l'adsorption du copolymère sur la surface du métal [14, 23, 29].

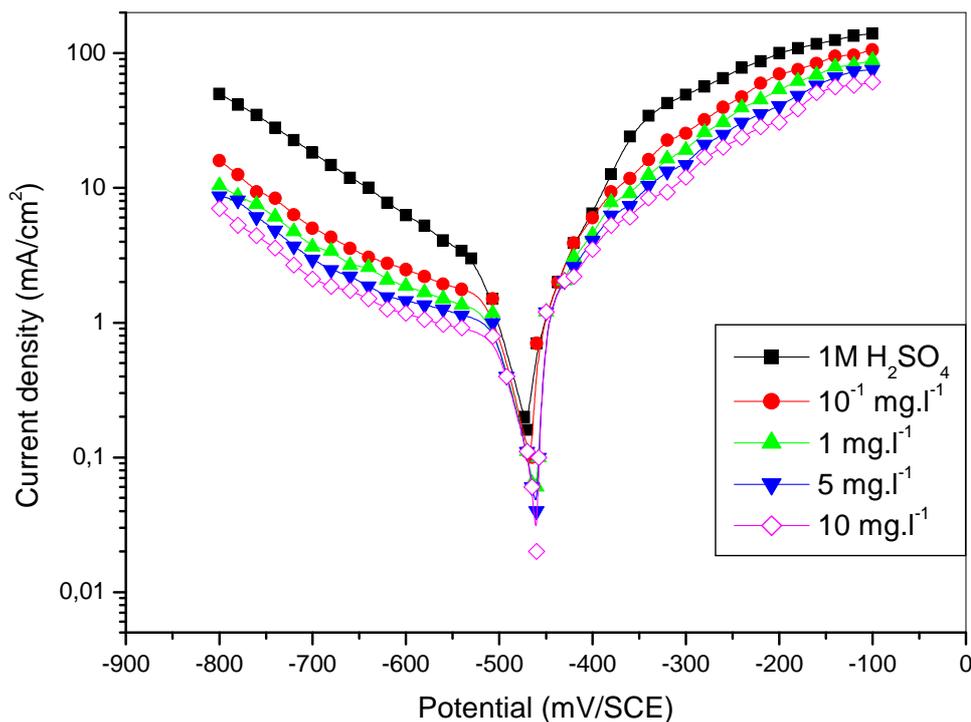


Figure VI. 8 : Courbes de polarisation de fer armco dans H_2SO_4 1 M sans et avec addition du AM-4VP-24 à différentes concentrations.

A partir des résultats obtenus dans le tableau IV. 16, nous notons que l'action inhibitrice est plus prononcée avec le copolymère AM-4VP-24 qu'avec le copolymère AM-4VP-9. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximum de 68,14% pour une concentration de 10 mg/l en polymère. Ces résultats confirment les résultats gravimétriques.

Tableau VI. 16: Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension et des mesures de résistance de polarisation de fer armco dans H₂SO₄ 1 M sans et avec addition du AM-4VP-24 à différentes concentrations à 18°C.

C (mg l ⁻¹)	E _{corr} (mV/SCE)	b _c (mV/dec)	I _{corr} (μA/cm)	E _I (%)	R _P (Ω cm ²)	E _R (%)
0	-465	235	1650	—	22	—
10 ⁻¹	-461	245	723	56.20	47	53.03
1	-460	253	636	61.55	54	59.13
5	-460	243	600	63.64	57	61.57
10	-461	248	526	68.14	64	65.85

Le potentiel de corrosion E_{corr} ne varie presque pas avec l'augmentation de la concentration du AM-4VP-24, sa valeur reste presque inchangeable.

Les courbes de Tafel obtenue indiquent que les réactions de l'évolution d'hydrogène sont contrôlés et l'addition de copolymère AM-4VP-24 n'affecte pas le mécanisme de ce processus [8, 37]. Les courbes de polarisation anodique en absence et en présence de l'inhibiteur montre que le mode d'inhibition dépend de potentiel d'électrode. Dans ce cas, le phénomène observé est décrit généralement comme une adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal se traduisant par la formation d'une couche à la surface de l'électrode [14–17].

En effet, la présence des attractions électrostatiques favorise l'adsorption de l'inhibiteur ce qui conduit à un blocage des sites cationiques. Les hétérocycles contenant l'azote, les groupes électronégative et les électrons π conjugués ont un très bon pouvoir inhibiteur pour le en milieu acide [8, 37-40].

➤ *Effet de synergie entre AM-4VP-24 et les ions I*

Les ions halogénure et en particulier les ions iodure sont connus par leur amélioration de l'efficacité inhibitrice, ce phénomène est appelé effet de synergie. Les courbes de polarisations de fer armco, en milieu H₂SO₄ 1 M en présence du AM-4VP-24, 10 mg/l et à différentes concentrations de KI sont représentés dans la figure VI.9.

A partir de la figure VI.9, Il est clair que l'ajout de KI déplace le potentiel de corrosion (E_{corr}) vers les valeurs positives et réduit la dissolution anodique du fer et la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier. L'addition de KI s'accompagne d'une nette diminution du courant de corrosion et d'une augmentation de la résistance de polarisation. Ce résultat met en évidence l'effet de synergie entre le AM-4VP-24 et les ions I. L'addition de KI produit une nette diminution des courants anodiques et cathodiques par rapport à celle de

copolymère seul. Cette diminution est plus importante dans les courants cathodiques que celle dans les courants anodiques.

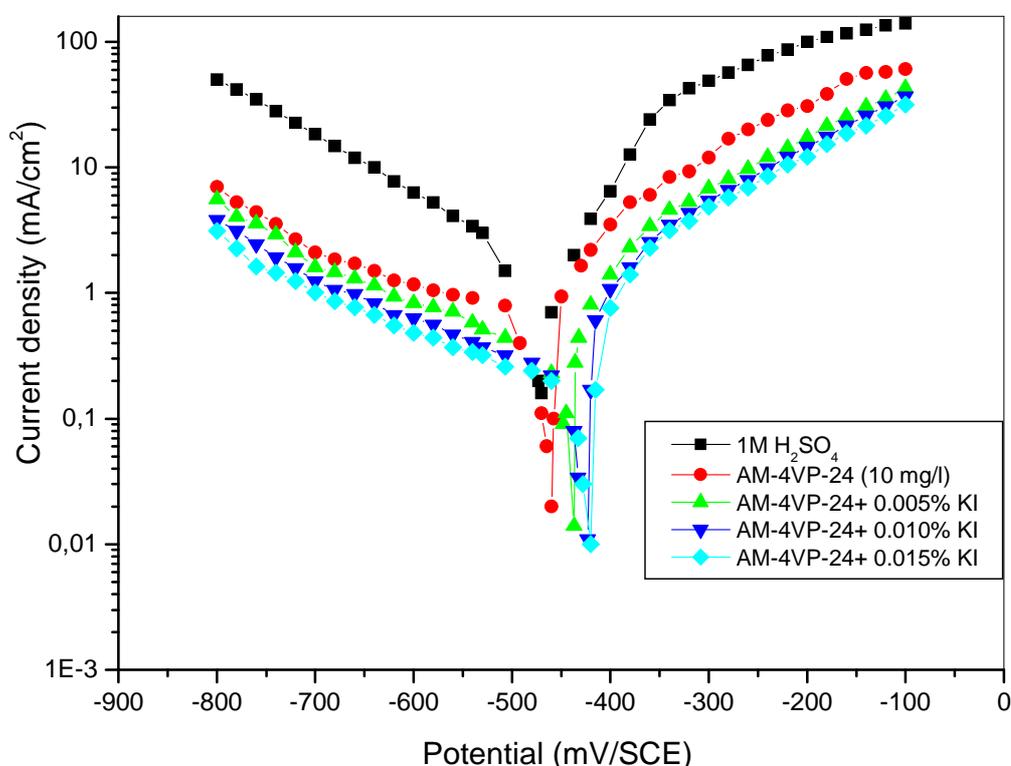


Figure VI.9 : Courbes de polarisation de fer armco dans H_2SO_4 1 M en présence du AM-4VP-24, 10 mg/l et à différentes concentrations de KI à $18^\circ C$

Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau VI.17.

Tableau VI.17: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension et des mesures de résistance de polarisation de fer armco dans H_2SO_4 1 M en présence du AM- 4VP-24, 10 mg/l et à différentes concentrations de KI à $18^\circ C$

C (KI) %	E_{corr} (mV/SCE)	b_c (mV/dec)	I_{cor} ($\mu A/cm$)	E_I (%)	R_P (Ωcm^2)	E_R (%)
Blanc	-465	235	1650	—	22	—
0	-461	248	526	68.14	64	65.85
0.005	-440	270	170	89.70	156	85.92
0.010	-423	238	122	92.60	222	90.10
0.015	-420	237	174	89.45	164	86.60

Le maximum de synergie est observé pour une concentration de KI égale à 0.01 % et toute augmentation ultérieure de la concentration de KI est accompagnée par une diminution

de la valeur de l'efficacité inhibitrice. Des observations similaires ont été reporté dans la littérature [14, 24, 30].

l'analyse des résultats de tableau VI.10 permet de constater que la valeur de courant de corrosion est réduit de $1650 \mu\text{A cm}^{-2}$ dans l'acide sulfurique 1M à $526 \mu\text{A cm}^{-2}$ en présence du copolymère AM-4VP-24. En présence du KI cette valeur est réduite d'avantage à $122 \mu\text{A cm}^{-2}$. La combinaison du copolymère AM-4VP-24 avec KI diminue d'avantage le courant de corrosion, cela prouve l'effet de synergie entre AM-4VP-24 et KI. Nous notons aussi que, la valeur de courant de corrosion obtenue dans ce cas est inférieure à celle obtenus avec AM-4VP-9 +KI. Ce résultat confirme les résultats gravimétriques.

VI.1.3.3.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

➤ Influence de la concentration du AM-4VP-24

Pour compléter et comparer les résultats obtenus précédemment, l'inhibition de la corrosion de fer Armco, dans l'acide sulfurique 1M en absence et en présence de l'inhibiteur (AM-4VP-24) est investigué par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à 291 K après 30 min d'immersion. La Figure VI.10 représente les diagrammes de Nyquist de fer armco dans H_2SO_4 en absence et en présence de l'inhibiteur AM-4VP-24.

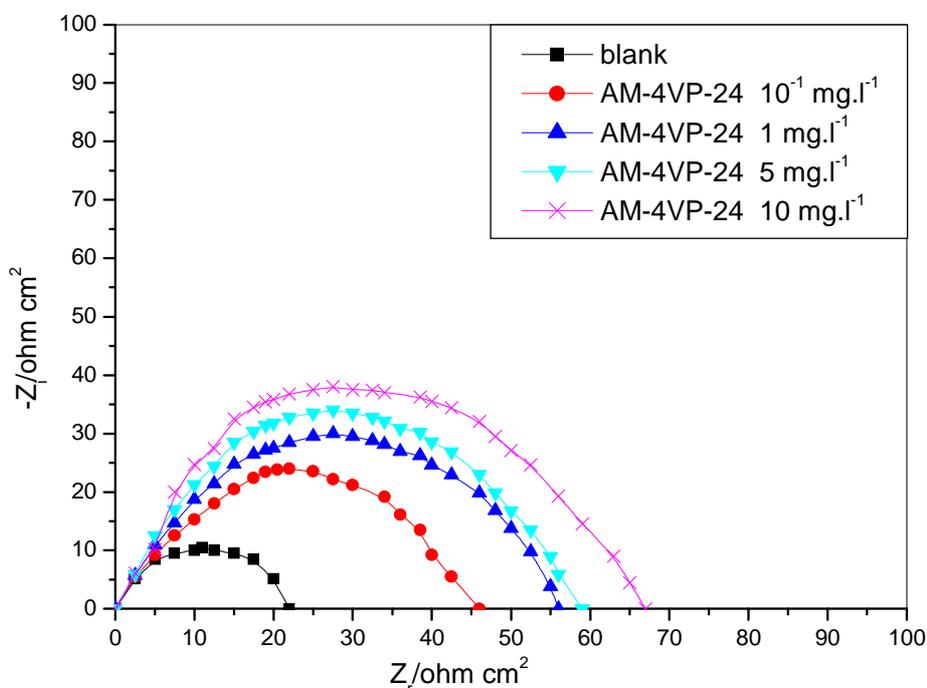


Figure VI. 10: Diagrammes de Nyquist de fer armco en milieu H_2SO_4 1 M sans et avec addition du AM-4VP-24 à différentes concentrations.

Nous remarquons, pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'un demi cercle qui montre que la corrosion de fer armco est contrôlée par la résistance de transfert de charge. A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge R_t et de la capacité de la double couche C_{dl} et par conséquent à l'efficacité inhibitrice du AM-4VP-24 dans les conditions opératoires utilisées. Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences [1-3,13]. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale (Z_i, \max) à partir de l'équation (4). Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de fer armco en milieu H_2SO_4 1 M avec et sans AM-4VP-24 sont regroupés dans le tableau VI.18.

Tableau VI.18 : Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de fer armco en milieu H_2SO_4 1 M sans et avec ajout du AM-4VP-24.

C(AM-4VP-24) $mg\ l^{-1}$	R_t ($\Omega\ cm^2$)	C_{dl} ($\mu F\ cm^{-2}$)	E(%)
Blanc	22	93	—
10^{-1}	46	47	52.40
1	56	37	60.54
5	59	35	62.75
10	67	30	67.10

Nous remarquons que, la résistance de transfert de charge (R_t) augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche (C_{dl}) diminue au fur et à mesure que la quantité du copolymère augmente. La diminution de C_{dl} est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de fer armco, conduisant à la formation d'une couche, qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode [14, 17, 23, 41, 42].

L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 67 % à 10 mg/L. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par les mesures de résistances de polarisation et des densités de courant de corrosion.

➤ *Influence de KI*

Dans le but de vérifier l'effet de synergie entre le copolymère AM-4VP-24 et les ions iodure (I^-) dans l'inhibition de la corrosion de fer Armco dans H_2SO_4 1 M, nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour une concentration en AM-4VP-24 de $10\ mg.l^{-1}$ en absence et en présence de différentes concentrations du KI.

Les diagrammes de Nyquist dans ce cas sont similaires à celle en absence du KI. Il faut noter que l'addition du KI provoque une augmentation de R_t et une diminution de C_{dl} . Nous remarquons, par ailleurs, que ces variations sont plus accrues par rapport à celles observées dans le cas du AM-4VP-24 seul. Ce phénomène peut être expliqué par l'adsorption conjointe des anions Γ et du AM-4VP-24 à la surface de fer armco. Les caractéristiques électrochimiques (R_t et C_{dl}) ainsi que l'efficacité inhibitrice relatives à ces mesures sont regroupées dans le tableau VI.19.

Au vu des résultats du tableau VI.19, nous constatons également que l'addition de KI améliore l'efficacité inhibitrice du AM-4VP-24. En effet, le maximum du taux d'inhibition est de l'ordre de 93 % en présence de KI alors qu'il ne dépassait pas 67 % en son absence. Ainsi, l'effet de synergie entre le AM-4VP-24 et les ions Γ vient d'être confirmé par cette méthode transitoire.

Tableau VI. 19: Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de fer armco en milieu H_2SO_4 1 M en présence de AM-4VP-24 à 10 mg.l^{-1} et contenant de KI différentes concentrations à 18°C .

C(KI) %	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	E(%)
Blanc	22	93	—
0	67	30	67.10
0.005	134	15	83.65
0.010	287	07	92.35
0.015	321	06	93.15

En fin, on peut conclure que les valeurs de l'efficacité inhibitrice du copolymère AM-4VP-24 obtenues par les trois méthodes sont en bon accord.

➤ *Effet de temps*

L'addition du KI provoque une augmentation de R_t . Ce phénomène peut être expliqué par l'adsorption conjointe des anions Γ et du AM-4VP-24 à la surface de fer, effet de synergie entre le copolymère et les ions iodure. La Figure VI.11 représente les diagrammes de Nyquist de fer armco dans H_2SO_4 1 M en présence de AM-4VP-24 à 10 mg.l^{-1} et 0,01 % KI pour différent temps d'immersion à 18°C .

Nous remarquons que les diagrammes de Nyquist se présente sous forme des demi cercle. Les rayons de ces demi cercles augmente avec l'augmentation du temps d'immersion.

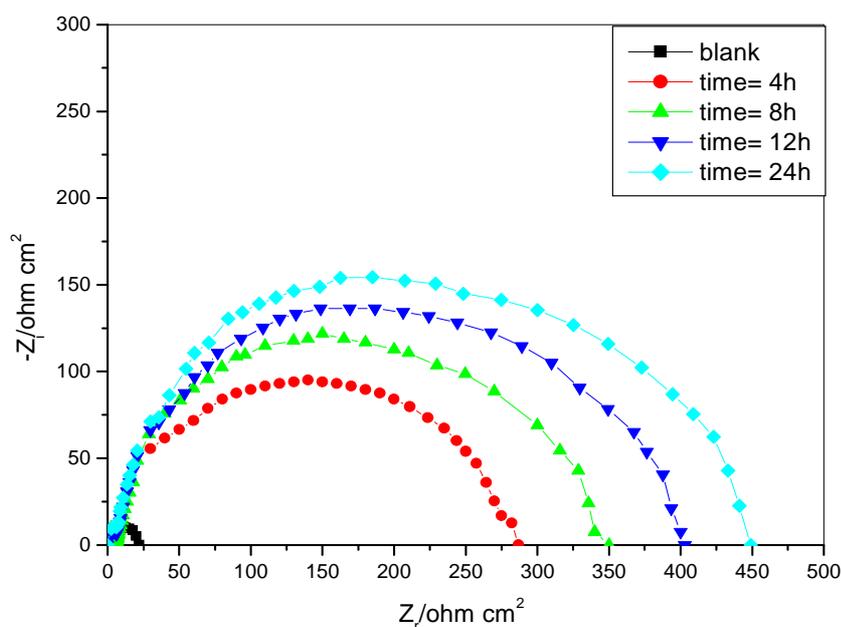


Figure VI. 11 : Effet du temps d’immersion sur les diagrammes de Nyquist de fer armco en milieu H_2SO_4 1 M en présence de $(10 \text{ mg.ml}^{-1} \text{ AM-4VP-24} + 0,01 \text{ \% KI})$ à 18°C .

Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_t de fer armco en milieu H_2SO_4 1 M en présence de $(10 \text{ mg.ml}^{-1} \text{ AM-4VP-24} + 0,01 \text{ \% KI})$ sont regroupées dans le tableau VI.20.

Tableau VI. 20: Effet du temps d’immersion sur l’efficacité inhibitrice de fer armco en milieu H_2SO_4 1 M en présence de $(10 \text{ mg.ml}^{-1} \text{ AM-4VP-24} + 0,01 \text{ \% KI})$ obtenue par les mesures des impédances électrochimiques

Temps d’immersion (h)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	E(%)
	287	92.35
4		
8	355	93.80
12	403	94.54
24	449	95.10

A partir de ces résultats, on peut remarquer que les valeurs de la résistance de transfert de charge R_t ainsi que l’efficacité inhibitrice augmente avec le temps d’immersion.

Les valeurs de R_t et par conséquent l’efficacité inhibitrice est due au remplacement des molécules d’eau par les ions iodure et l’adsorption des molécules de copolymère AM-4VP-24 sur la surface du métal ce qui provoque une réduction des réactions de la dissolution [3, 23]. Plusieurs auteurs attribuent ce phénomène à la formation d’un film protecteur par les molécules de l’inhibiteur adsorbées et son épaisseur croit avec le temps d’immersion [31].

VI.1.3.3.2.4. Influence de la température

Les interactions entre la surface de l'électrode et la solution agressive en absence et en présence de l'inhibiteur peuvent être modifiées sous l'action de la température. Dans le but d'élucider le mécanisme d'inhibition et de déterminer l'énergie d'activation, nous avons réalisé des mesures gravimétriques sur le fer armco dans H_2SO_4 1 M en absence et en présence du copolymère AM-4VP-24 à 10 mg/l seul puis en combinaison avec KI à 0.01 %, à différentes températures comprises entre 291 et 323 °K pour un temps d'immersion de 2h. Les résultats obtenus dans ce cas sont regroupés dans le tableau VI. 21. L'efficacité inhibitrice ($E_w\%$) et la fraction de la surface recouverte (Θ) de l'inhibiteur en absence et en présence de KI sont calculé en utilisant les équations (1) et (6) [31,32].

Nous constatons que, dans tous les cas, il y'a une augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de la température. Les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par cette méthode gravimétrique montre une augmentation en fonction de la température dans le domaine exploré.

Tableau VI.21: Influence de la température sur les paramètres de corrosion de fer armco dans H_2SO_4 1 M sans et avec l'addition de AM-4VP-24 seul et en présence de KI.

Inhibiteur	Température (K)	W(mg/cm ² .h)	E _w %	Θ
Blanc	291	0.1686	—	—
	298	0.3329	—	—
	313	2.5665	—	—
	323	6.0103	—	—
AM-4VP-24 10mg.l ⁻¹	291	0.0570	66.2	0.662
	298	0.1168	64.9	0.649
	313	0.8033	68.7	0.687
	323	1.8091	69.9	0.699
AM-4VP-24 10mg.l ⁻¹ + KI 0.010%	291	0.0162	90.4	0.904
	298	0.0359	89.2	0.892
	313	0.1155	95.5	0.955
	323	0.1803	97.0	0.970

Ce résultat montre que la température favorise l'adsorption du copolymère sans et avec KI par rapport à la dissolution du fer armco. La température a pour effet de stabiliser le

film adsorbé à la surface du métal. L'effet protecteur dépend de la température du milieu corrosif.

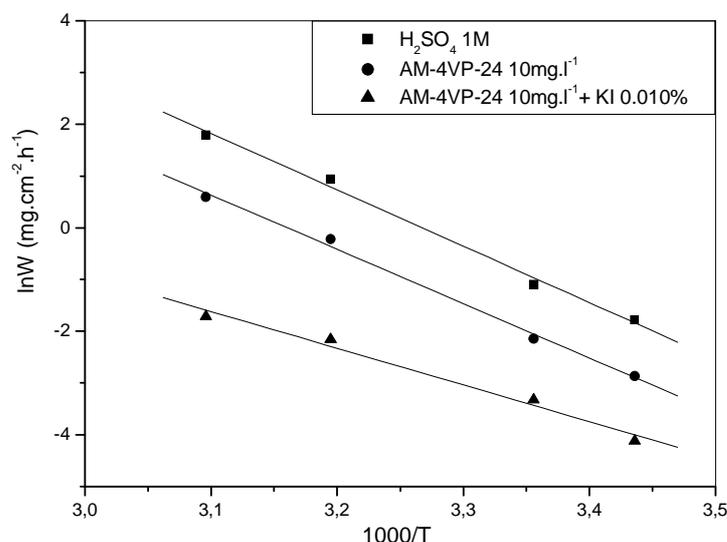


Figure VI.12 : Droites d'Arrhénius sans et avec addition du AM-4VP-24 et du mélange (AM-4VP-24+KI).

La Figure VI.12 illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous remarquons d'après la Figure VI.12 qu'en absence de l'inhibiteur et en présence du AM-4VP-24 et du mélange (AM-4VP-24 + KI), les courbes $\ln W_{\text{corr}} = f(1/T)$ suivent la loi d'Arrhénius:

Les valeurs de l'énergie d'activation E_a obtenus dans ce cas sont regroupées dans le tableau VI.22.

Tableau VI. 22: Valeurs de l'énergie d'activation E_a de fer armco dans H₂SO₄ 1 M sans et avec l'addition de AM-4VP-24 seul et en présence de KI.

Milieu	E_a (KJ mol ⁻¹)
H ₂ SO ₄ 1M	26,378
AM-4VP-24 10 mg l ⁻¹	24,634
AM-4VP-24+ KI 0,01%	17,346

Il est important de noter qu'en présence du copolymère AM-4VP-24 et (AM-4VP-24 + KI), l'énergie d'activation a chuté par rapport à celle observée dans H₂SO₄ seul. Ce phénomène peut être attribué à la chimisorption des molécules de AM-4VP-24 et les ions iodure sur la surface du métal qui se consolide avec la température [33, 34]. Szauer et col.

[35,36] attribue la diminution de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur à une chimisorption, tandis que le sens contraire est attribué à une physisorption.

VI.1.3.3.2.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour comprendre les mécanismes des réactions électrochimiques. Les isothermes les plus utilisées sont celles de Langmuir, Frumkin, Temin, Parsons, etc... [8, 37, 40-42]. Le type d'isotherme d'adsorption donne des informations sur les interactions entre les molécules adsorbées et la surface de l'électrode.

Pour tracer une isotherme, le taux de recouvrement Θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit être préalablement déterminé. L'adsorption des composés organiques peut s'effectuer par deux manières physisorption et chimisorption. Etant donné que, dans notre cas, le mécanisme de la décharge du proton est le même en absence et en présence des inhibiteurs, le copolymère AM-4VP-24 ou le mélange (AM-4VP-24 + KI) agissent par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal. Le taux de recouvrement Θ est évalué à partir de la relation (6). Les valeurs de Θ obtenus pour les différentes concentrations dans la gamme de température sont représentés par différents isothermes. Le meilleur fittage obtenu correspond à l'isotherme de Langmuir. Selon cette isotherme Θ est relié à la concentration C de l'inhibiteur par la relation (8).

Sur la Figure VI.13, nous avons représenté l'évolution de C/Θ en fonction de la concentration du AM-4VP-24 en absence et en présence de KI à 0,01 %.

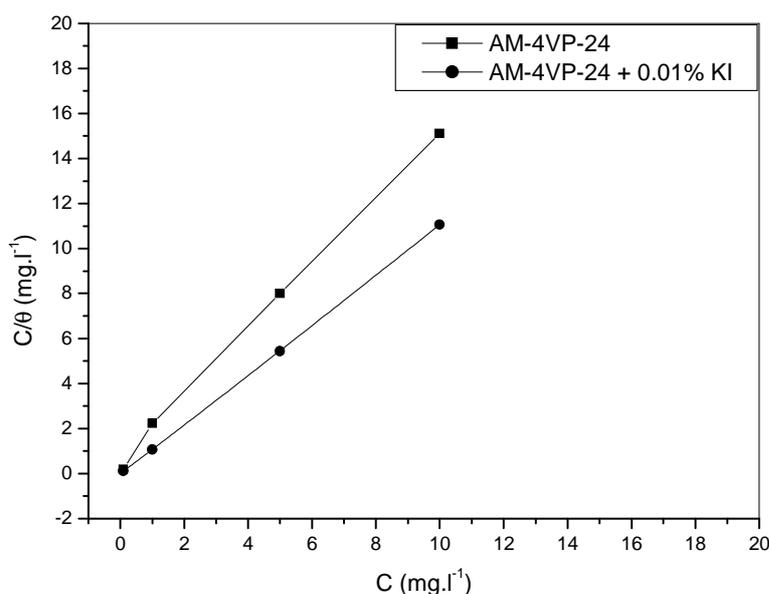


Figure VI. 13: Modèles de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du AM-4VP-24 et du mélange (AM-4VP-24 + KI) sur la surface de fer armco dans H₂SO₄ 1 M.

Nous remarquons, dans les deux cas, que les courbes $C/\Theta = f(C)$ se présentent sous forme des droites caractéristique de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

VI.1.3.3.2.6. Conclusions

- Le copolymère AM-4VP-24 s'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de fer armco. Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration. Son pouvoir inhibiteur est supérieur à celle de copolymère AM-4VP-9.
- Des effets de synergie ont été observés entre le AM-4VP-24 et les ions I⁻. L'addition de KI à la solution fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du AM-4VP-24 par rapport à celle du AM-4VP-9.
- L'étude de polarisation a montré que l'ajout du AM-4VP-24 seul ou en combinaison avec KI ne change pas le mécanisme de décharge des protons H⁺.
- L'efficacité inhibitrice du copolymère AM-4VP-24, seul et en présence de KI augmente avec le temps d'immersion
- L'adsorption du AM-4VP-24, seul et en présence de KI, à la surface de fer armco suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.
- La température a une influence positive sur l'efficacité inhibitrice du AM-4VP-24, seul et en présence de KI, elle stabilise le film protecteur.
- Les résultats déterminés par les différentes techniques sont en bon accord.

VI.2. Rétention du colorant bleu d'aniline

VI.2.1. Introduction

Les polluants organiques, tels que les colorants sont très toxiques et difficilement biodégradables [43, 44]. La chimie joue un rôle très important dans le domaine industriel, à savoir l'analyse physico-chimique, le traitement de ces eaux usées industrielles. Dans ce contexte, il faut sans cesse, chercher des nouveaux matériaux de traitement pour éliminer les colorants. Le coût de ces matériaux est généralement déterminant.

Dans cette partie d'étude, nous avons utilisé nos copolymères afin d'évaluer les taux de rétention du bleu d'aniline par une filtration en courant continu et sa capacité d'adsorption et le volume maximale qu'on peut filtré pour déterminer la durée de vie de celui-ci. Nous avons aussi essayé d'élaborer des membranes à base de nos copolymères. L'étude d'adsorption en dynamique continue est une méthode analytique relativement rapide, simple et reproductible. Le problème essentiel qui nous intéresse dans cette partie est de trouver de nouveaux matériaux adéquats à l'élimination totale des colorants sans risque de contamination bactérienne en utilisant les copolymères que nous avons synthétisé.

VI.2.2. Préparation du matériau composite (AMVP-FB25)

Dans un ballon de 200ml, on introduit 1 g du copolymère AM7/4VP10 dissous dans 100ml d'éthanol. On ajoute à la solution précédente 5 g de charbon actif (FB25). On ferme le ballon et on laisse le mélange sous agitation pendant 12 heures à température ambiante. On ajoute ensuite 0,2 g de 1,3dibromopropane (comme réticulant) et on chauffe le mélange à 100°C jusqu'à évaporation totale d'éthanol.

VI.2.3. Préparation du sable

Le sable utilisé dans cette étude est de granulation 2 à 5 mm de diamètre, il a été ensuite lavé à l'eau et les solvants organiques (Chloroforme, éthanol et acétone). L'ajout du sable a pour but de créer un milieu poreux et d'éviter le colmatage avec la tuyauterie.

VI.2.4. Résultats et discussions

VI.2.4.1. Première essai de filtration

Les conditions opératoires sont:

Masse de sable, $m_{\text{sable}} = 49,759 \text{ g}$

Masse de composite, $m_{\text{AMVP-FB25}} = 1,268 \text{ g}$

Concentration du colorant bleu d'aniline (BA), $C_{BA} = 70 \text{ mg/l}$

pH de la solution initiale de BA est 6,91 à 25°C.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI. 23

Tableau VI. 23: Volumes filtrés en fonction du temps et de pression

N° solution filtré	1	2	3	4	5	6
Pression (bar)	0	0	0	0	0,1	1
Volume (ml)	400	400	400	1200	1000	1000
Temps (mn)	5	5	5	30	0,3	0,08
Débit Q (ml/mn)	80	80	80	40	3033	12048

On remarque visuellement que la solution filtrée du BA n'est pas décolorée, cela peut être relié au fort débit de filtration et la quantité de matériau composite est insuffisante. Pour lever cette ambiguïté, on diminue le débit pour augmenter le temps de contact adsorbât - adsorbant et multiplie la masse du AMVP-FB25.

VI.2.4.2. Deuxième essai de filtration

Les conditions opératoires sont:

Masse de sable, $m_{\text{sable}} = 44,11 \text{ g}$

Masse de composite, $m_{\text{AMVP-FB25}} = 2,3434 \text{ g}$

Concentration du colorant bleu d'aniline (BA), $C_{BA} = 70 \text{ mg/l}$

pH de la solution initiale de BA est 6,91 à 25°C.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI. 24

Tableau VI. 24: Volumes filtrés en fonction du temps et de pression

N° solution filtré	1	2	3	4	5	6	7
Pression (bar)	0	0	0	0	0	0	1
Volume (ml)	250	250	300	400	400	400	600
Temps (mn)	6,5	6,5	7,5	10	10	10	0,16
Débit Q (ml/mn)	38,5	38,5	38,5	40	40	40	3750

On remarque visuellement que les solutions filtrées sont décolorées.

VI.2.4.3. Discussion des résultats

Après la filtration, on lave le circuit et le lit de filtration avec l'eau distillée, on remarque que la couleur de l'eau reste inchangée. Cela prouve que le colorant BA est retenu sur le matériau composite (AMVP-FB25).

Les paramètres d'adsorption du matériau composite (AMVP-FB25) sont déterminées en suivant la rétention du colorant BA sur le filtre en fonction du temps. Cette adsorption permet de déterminer le temps de contact adsorbant- adsorbât nécessaire pour que l'équilibre d'adsorption soit établi.

La capacité d'adsorption du composite (q) et le taux de rétention du colorant BA ($R\%$) sont calculés en utilisant les relation (9) et (10).

$$q = (C_i - C_r) \times M_{BA} \times V / m \quad (9)$$

$$R\% = (C_i - C_r) \times 100 / C_i \quad (10)$$

Ou:

q : capacité apparente d'adsorption du support vis-à-vis de l'absorbât à l'instant t en (mg/g).

$R\%$: le taux de rétention du colorant BA (sans unité)

C_i : concentration initiale de la solution de BA en (mole/l).

C_r : concentration résiduelle de la solution de BA filtrée à l'instant t en (mole/l).

M_{BA} : masse molaire du colorant BA (800 g/mole).

V : volume de la solution filtrée du BA en (l).

m : masse du support utilisé en (g).

A fin d'évaluer les concentrations résiduelles (C_r) de chaque filtrat, on prélève 20 ml de chaque solution filtrée, on ajuste son pH à 5 par une solution NaOH (0,5 M) et on mesure leurs absorbances. Le calcul de C_r se fait en utilisant l'équation de Beer-Lambert (11).

$$A = \varepsilon.l.C \quad (11)$$

Ou:

A : absorbance.

ε : coefficient d'extinction molaire ($\varepsilon = 6262,85 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

l : longueur de la cuve ($l = 1 \text{ cm}$).

C : C_r .

Le tableau VI.25 regroupe les valeurs de l'absorbance (A), des concentrations résiduelles Cr, des capacités apparentes d'adsorption (q) et des taux de rétention (R%).

Tableau VI.25: Valeurs des taux de rétention et de capacité d'adsorption du filtre en fonction du temps de filtration pour le deuxième essai de filtration

N° solution filtré	1	2	3	4	5	6	7	somme
Temps (mn)	6,5	6,5	7,5	10	10	10	0,16	50,66
Volume (ml)	250	250	300	400	400	400	600	2600
Absorbance	0,014	0,018	0,016	0,015	0,036	0,069	0,168	-----
[Cr] (mg/l)	1,78	2,29	2,04	1,91	4,60	8,80	21,44	-----
q (mg/g)	7,27	7,22	8,70	11,62	11,63	10,44	12,43	69,31
R (%)	97,72	96,72	97,10	97,30	93,40	87,42	69,37	-----

Ces résultats sont illustrés dans les figures VI. 14, VI. 15 et VI. 16.

La figure VI.14 représente la variation de taux de rétention R (%) du colorant bleu d'aniline (BA) en fonction du temps de filtration. On remarque que le taux de rétention du colorant BA prend des valeurs élevées (supérieure à 87 %) pendant une durée de filtration de l'ordre de 50 min. Au delà de ce temps ce taux chute à une valeur inférieure à 70%.

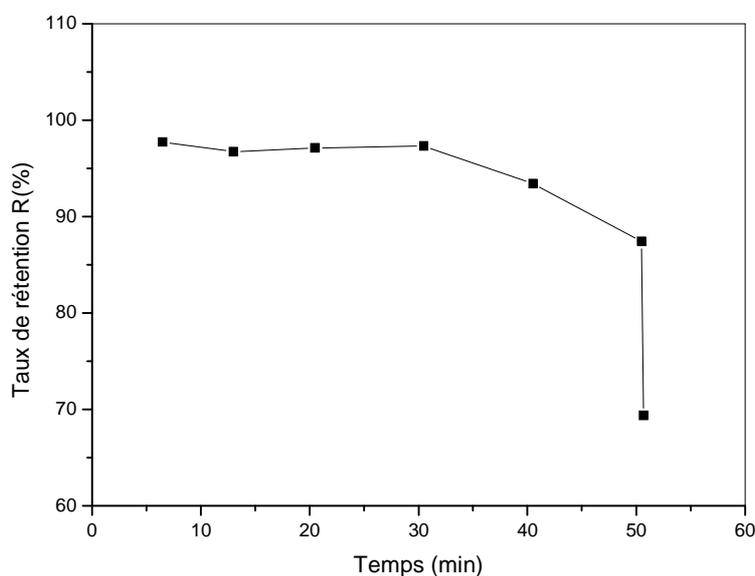


Figure VI. 14: Variation de taux de rétention du colorant BA en fonction du temps

En effet les figures VI. 15 et VI.16 représentent la cinétique d'adsorption, la première pour l'absorbance et la deuxième pour l'évolution de la concentration résiduelle.

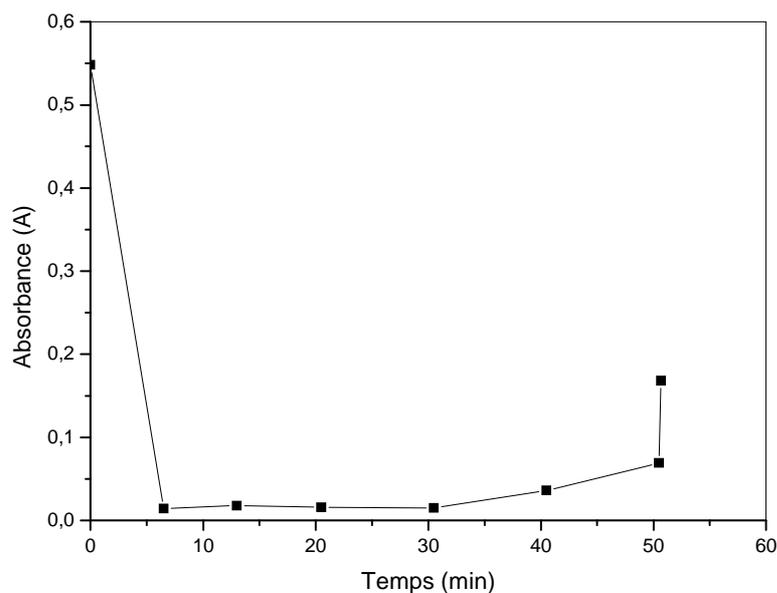


Figure VI. 15 : Variation de l'absorbance des filtrats en fonction du temps de filtration à pH = 5 et T = 25°C.

On constate que l'absorbance chute en fonction du temps de filtration. Ces valeurs restent faibles pendant un temps de l'ordre de 50min. On peut dire que le colorant s'est adsorbé presque totalement pendant ce temps. Au delà de 50 min, la valeur de l'absorbance augmente et le matériau composite (AMVP-FB25) s'est saturé.

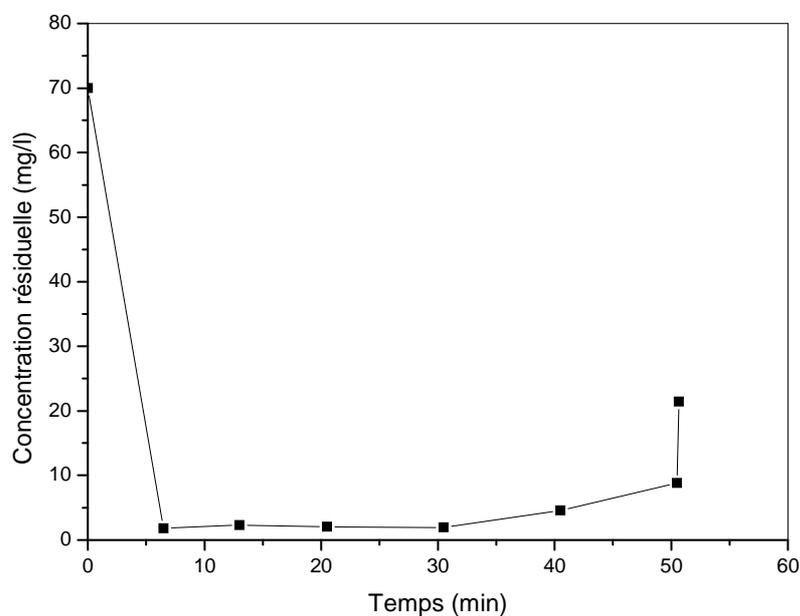


Figure VI. 16: Variation de la concentration résiduelle des filtrats en fonction du temps de filtration à pH = 5 et T = 25°C.

La courbe représentative de la figure VI.16 a la même allure que celle de la figure VI.15. Une chute au début pour atteindre une valeur minimale qui reste constante pendant un

temps de 50 min de filtration. Au delà de ce temps, la valeur de la concentration résiduelle augmente et le matériau composite (AMVP-FB25) s'est saturé.

La capacité d'adsorption maximum de ce filtre est $q = 69,31$ mg/g. La cinétique d'adsorption de colorant BA sur le composite (AMVP-FB25) montre qu'au bout de 50 min d'adsorption, une grande quantité de BA s'est adsorbée (environ 95 %). Après ce temps de filtration, le taux de rétention chute ce qui conduit à une augmentation de l'absorbance et de la concentration résiduelle de filtrat. On peut dire que, au bout de 50min l'équilibre d'adsorption ou la capacité ultime d'adsorption à la saturation qui se traduit par recouvrement maximal de la surface de composite est atteint. La forte adsorption du colorant BA est due probablement à la présence d'un grand nombre de moyens micropores et la fixation du colorant sur le polymère. Ces pores sont caractérisés par leurs pouvoirs décolorant vis-à-vis les pigments colorés tel que le bleu d'aniline (BA).

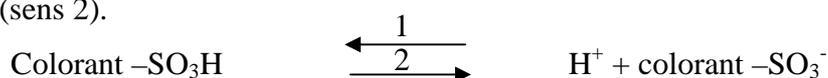
On peut expliquer les mécanismes d'adsorption par le matériau composite (AMVP-FB25) comme suite:

L'interaction entre le FB25 et le colorant est de type électrostatique car la déshydratation du bois par l'acide sulfurique conduit à la formation des groupes anioniques [45, 46].

Tandis que le copolymère interagit avec le colorant, en premier lieu, il libère ses protons rendant ainsi le milieu acide. Il est en mesure d'accepter les protons libérés par le colorant. Quand la concentration en colorant est importante (70 mg/l), le composite se trouve ainsi saturé en protons et le milieu reste acide, on s'attend à l'établissement des ponts d'hydrogène et à des liaisons électrostatiques. Il y'a aussi des forces électrostatiques qui s'établissent entre le colorant et le copolymère quaternisé.

En plus le copolymère possède un groupe ionique, il est possible de ce fait de fixer simplement un colorant par des liaisons ioniques. Aussi, comme le copolymère est fortement hydrophobe et sa structure est ouverte cela permet au colorant d'entrer facilement dans le copolymère et d'établir des liaisons hydrogènes et de Van Der Waals avec ce dernier.

En milieu acide, la dissociation acido-basique du groupe $-SO_3H$ est déplacée vers la droite (sens 2).



Il y a en premier lieu libération des hydrogènes chargés du colorant puis échange d'électrons entre les charges du colorant BA et les charges du copolymère, on assiste à un phénomène de dispersion, c'est ainsi que l'interaction copolymère- colorant a eu lieu [47].

Le polymère quaternisé a une affinité supérieure aux anions du colorant du fait de l'électron du cycle pyridine rend le pyridine plus attirant pour les anions comme l'affirment Gang et col [48]. Le charbon actif FB25 a été choisi comme moyen de soutien en raison de sa haute stabilité chimique, la robustesse mécanique, les grandes surfaces spécifiques et la disponibilité facile.

VI.2.5. Conclusion

- L'étude de l'interaction composite (AMVP-FB25) – colorant (BA) est suivie par spectrophotométrie.

- Les résultats de cette étude montrent que le taux d'interaction du colorant atteint son maximum pour une durée de filtration de 50 min (saturation du composite), pour un volume de 2600ml, un débit de 38,5ml/min, une hauteur de lit filtrant de 10 cm, pour une concentration initial en colorant de 70 mg/l et une masse de composite de 2,3434 g.

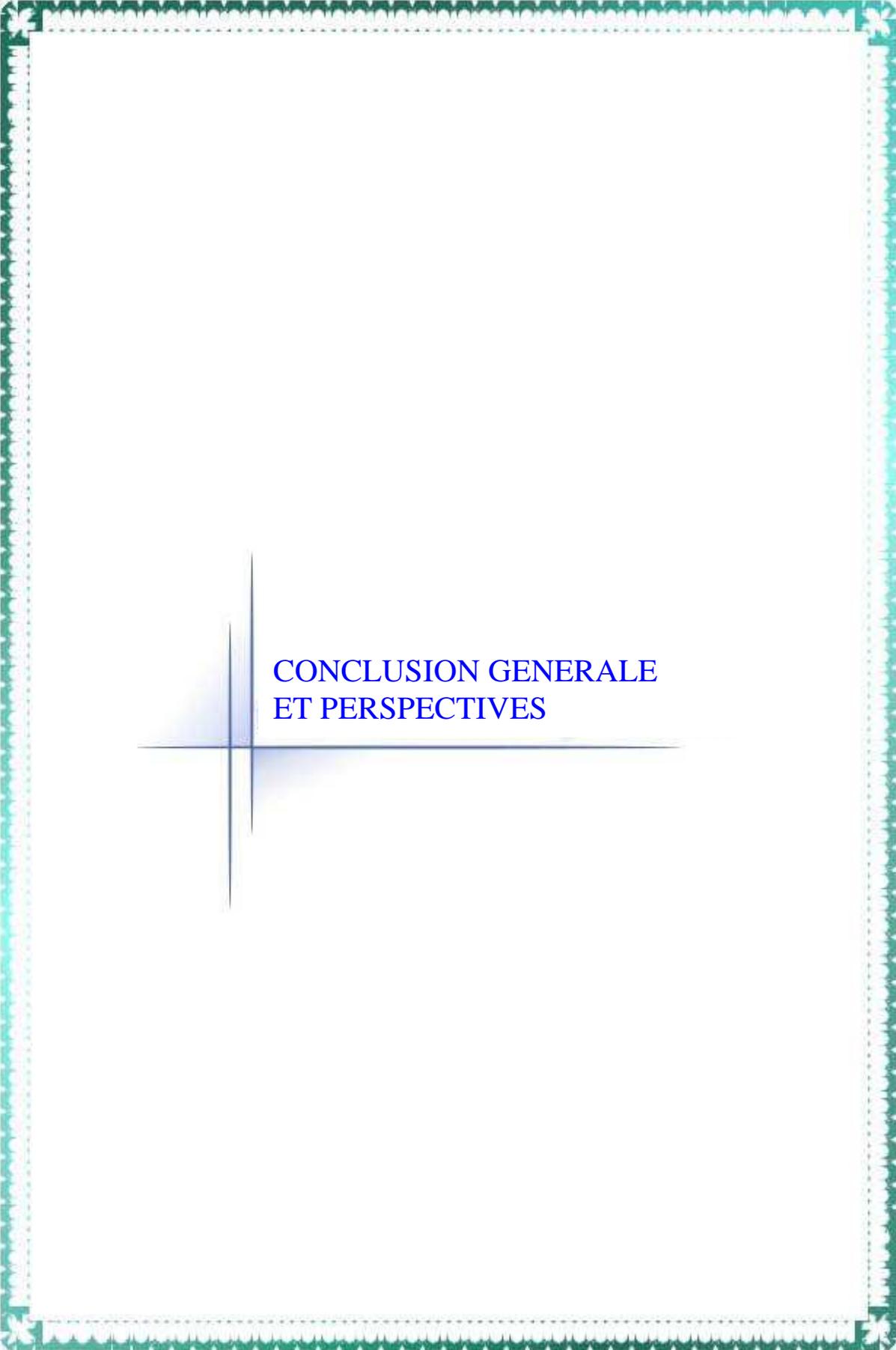
- La capacité de rétention de ce filtre est de 69,31 mg de colorant (BA) par gramme d'absorbât AMVP-FB25.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. El Sayed, *J. Appl. Electrochem.*, 27: 193, 1997.
- [2] M. Ajmal, A. S. Mideen, M. A. Quraishi, *Corros. Sci.*, 36: 79, 1994.
- [3] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.*, 42:127, 2000.
- [4] X. L. Cheng, H.Y. Ma, S. H. Chen, R.Yu, X. Chen, Z. M. Yao, *Corros. Sci.*, 41: 321, 1999.
- [5] M. Ajmal, J. Rawat, M. A. Quraishi, *Br. Corros. J.*, 34: 220, 1999.
- [6] S. Kertit , B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*, 93: 59, 1996.
- [7] S. A. Abd El-Maksound, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3: 528, 2008.
- [8] A. Chetouani, B. Hammouti, A. T. Benhadda, M. Daoudi, *Appl. Surf. Sci.*, 249: 375, 2005.
- [9] K. F. Khaled, *Electrochim. Acta.*, 48: 2493, 2003.
- [10] M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, 47: 485, 2005.
- [11] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, 41: 789, 1999.
- [12] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, *Appl. Surf. Sci.*, 253: 432, 2007.
- [13] S. A. Umoren, E. E. Ebenso, *Mater. Chem. Phys.*, 106: 387, 2007.
- [14] S. A. Umoren, Y. Li a, F. H. Wang, *Corros. Sci.*, 52: 1777, 2010.
- [15] S. A. Umoren, Y. Li a, F. H. Wang, *Corros. Sci.*, 52: 2422, 2010.
- [16] Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. Elkacemi, *Bull. Electrochem.*, 17: 105, 2001.
- [17] A. Chetouani, K. Medjahed, K.I. Benabadji, B. Hammouti, S. Kertit, A. Mansri, *Prog. Org. Coat.*, 46: 312, 2003.
- [18] S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, B. Hammouti, *Res Chem Intermed DOI.*, 0547: 4, 2012.
- [19] O. R. Khalifa, I. A. Abdul Hamid, S. M. Mokhtar, A. A. Kassab, *Asian J.Chem.*, 5: 749, 1993.
- [20] Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. El Kacimi, *Bull. Electrochem.*, 17: 105, 2001.
- [21] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, *J. Chim. Phys.*, 96: 1347, 1999.
- [22] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, F. Touhami, M. Taleb, S. Kertit, A. Mansri, *Anticorros. Methods Mater.*, 48: 304, 2001.

- [23] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, *J. Appl. Electrochem.*, 34: 833, 2004.
- [24] L. Larabi, Y. Harek, *Portgu. Electrochim. Acta.*, 22: 227, 2004.
- [25] S. A. Umoren, O. Ogbobe, E. E. Ebenso, U. J. Ekpe, *Pigment Resin Technol.*, 35: 284, 2006.
- [26] S. A. Umoren, U. M. Eduok, E. E. Oguzie, *Portgu. Electrochim. Acta* 26: 533, 2008.
- [27] S. A. Umoren, O. Ogbobe, E. E. Ebenso, *Bull. Electrochem.*, 22: 155, 2006.
- [28] G. Baojiao, L. Yuexian, J. Hongfang, *J. Poly. Int.*, 52: 1468, 2003.
- [29] G. Mu, X. Li, Q. Qu, J. Zhou, *Corros. Sci.*, 48: 445, 2006.
- [30] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, S. Muralidharan, G. Venkatachari, *J. Braz. Chem. Soc.*, 17: 61, 2006.
- [31] S. R. Lodha, *Pharmaceutical Reviews.*, 6: 1, 2008.
- [32] A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, I. Warad, M. Bouachrine, *Der Pharma Chem.*, 3: 263, 2011.
- [33] F. S. de Souza, A. Spinelli, *Corros. Sci.*, 51: 642, 2009.
- [34] C. Selles, O. Benali, B. Tabti, L. Larabi, Y. Harek, *J. Mater. Environ. Sci.*, 3: 2028, 2012.
- [35] T. Szauer, A. Brandt, *Electrochim. Acta.*, 26: 1209, 1981.
- [36] Z. A. Foroulis, *Proceedings of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara.*, 48: 1985.
- [37] A. Chetouani, K. Medjahed, E. Sid-Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Mansri, *Corros. Sci.*, 46: 2421, 2004.
- [38] A. Chetouani, M. Daoudi, B. Hammouti, T. Ben Hadda, M. Benkaddour, *Corros. Sci.*, 48: 2987, 2006.
- [39] A. Ouchrif, M. Zegmout, B. Hammouti, A. Dafali, M. Benkaddour, A. Ramdani, S. Elkadiri, *Prog. Org. Coat.*, 53: 292, 2005.
- [40] M. Bouklah, A. Attayibat, S. Kertit, A. Ramdani, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*, 242: 399, 2005.
- [41] A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, N. Benchat, T. Benhadda, S. Kertit, *Corros. Sci.*, 45: 1675, 2003.
- [42] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.*, 45: 373, 2002.
- [43] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagren, *Coors.Sci.*, 43: 2229, 2001.

- [44] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagren, L. Gengembre, *App Surf.Sci.*, 185: 197, 2002.
- [45] V. K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, Basicdye removal form simulated wastewater by adsorption using Indian Roesewood sawdust, a timber industry waste, *dyes Pigments* 6., 2003.
- [46] USP XXI, US pharmacopeil national formulary, sixteenth edition, United States., 1985
- [47] Résultats non publié.
- [48] D. Gang, S. K. Banerrji, T. E. Clevenger, *Waste Manage.*, 4: 105, 2000.



CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES

Les objectifs principaux de ce travail est de synthétiser des nouveaux copolymères de fortes masses à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine en solution aqueuse et d'apporter une contribution à la compréhension de leurs comportements en solution aqueuse afin de les utiliser ultérieurement comme matériau de base pour les différentes applications.

Après une riche étude bibliographique qui nous a fourni des outils aussi importants qu'indispensables sur les polyacrylamides, les poly(4-vinylpyridines) et les copolymères à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine poly(AM-co-4-VP) synthétisés dans les solvants organiques. Nous avons jugé nécessaire et indispensable de synthétiser ces copolymères poly(AM-co-4VP) par une nouvelle technique de copolymérisation en solution aqueuse. Ainsi, nous avons obtenu par cette nouvelle technique de copolymérisation une série de copolymères à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine poly(AM-co-4VP) utilisant la voie radicalaire dépend du pourcentage en eau, en monomères et en amorceur. Ces copolymères ont été parfaitement caractérisés par RMN ^1H , RMN ^{13}C et UV-visible. Les masses macromoléculaires moyennes ont été déterminées par viscosimétrie et chromatographie d'exclusion stérique (CES).

Les copolymères obtenus sont quaternisés pour produire un polyacrylamide cationique contenant la 4-vinylpyridine quaternisée (site pyridinium avec des chaînes alkyles hydrophobes). Le taux de quaternisation dépend du pourcentage en 4-vinylpyridine dans le copolymère. Lorsque le quaternisant est le $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (courte chaîne hydrophobe), les copolymères quaternisés obtenues sont hydrosolubles.

L'étude physicochimique en solution de ces nouveaux copolymères est décrite dans un chapitre de taille importante qui apporte des résultats déterminants sur leur comportement en milieu aqueux. L'utilisation de différents techniques d'analyse a permis d'affiner l'étude sur la base d'observations complémentaires.

Les résultats conductimétriques montrent que cette méthode de copolymérisation conduit à une hydrolyse des fonctions amines de l'acrylamide avec un faible pourcentage. Ce dernier est relié au pourcentage de l'acrylamide dans le copolymère. En général, les copolymères obtenus sont faiblement chargés. Tandis que, les résultats tensiométriques montrent que les copolymères manifestent un caractère tensioactif bien remarqué. En effet, la viscosimétrie a été étudié en détail parcequ'elle a montré un caractère très important qui est le phénomène d'anti-polyélectrolyte. Ce phénomène est exprimé par l'ajout de sel NaCl au copolymère provoque une augmentation de sa viscosité réduite. Il est lié au pourcentage de 4-vinylpyridine dans le copolymère c-à-d qu'il est présent dans les solutions aqueuses diluées des copolymères poly(AM-co-4VP) contenant des pourcentages massiques en 4-vinylpyridine

dépassant les 8 %. Par contre, l'augmentation du pourcentage en 4-vinylpyridine dans le copolymère provoque une diminution de la masse viscosimétrique moyenne (M_v). En plus, l'application de l'équation de Mark-Houwink des polyacrylamides conduit à des valeurs de la masse viscosimétrique moyenne (M_v) qui sont en bon accord avec la masse macromoléculaire en poids (M_w) obtenus par chromatographie d'exclusion stérique (GPC). L'étude potentiométrique montre que le phénomène d'anti-polyélectrolyte est lié au pH du milieu aqueux.

Enfin, nous avons montré qu'il est possible d'utiliser ces copolymères comme inhibiteurs de corrosion du fer Armco dans le milieu H_2SO_4 1M et comme agent de rétention du colorant bleu d'aniline.

L'étude expérimentale utilisant différentes techniques de corrosion a montré que:

- Le copolymère AM-4VP-24 est un bon inhibiteur de corrosion de fer armco. Son efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de sa concentration. Son pouvoir inhibiteur est supérieur à celui de copolymère AM-4VP-9.
- Des effets de synergie ont été observés entre le copolymère AM-4VP-24 et les ions iodure I^- . L'addition de KI à la solution du copolymère fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du AM-4VP-24 par rapport à celle du AM-4VP-9.
- L'étude de polarisation a montré que l'ajout de copolymère (AM-4VP-24 ou AM-4VP-9) seul ou en combinaison avec KI ne change pas le mécanisme de décharge des protons H^+ .
- L'efficacité inhibitrice de copolymère (AM-4VP-24 ou AM-4VP-9), seul et en présence de KI augmente avec le temps d'immersion
- L'adsorption des copolymères (AM-4VP-24) ou (AM-4VP-9), seul et en présence de KI, à la surface de fer armco suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.
- La température a une influence positive sur l'efficacité inhibitrice des copolymères (AM-4VP-24) ou (AM-4VP-9), seul et en présence de KI, elle stabilise le film protecteur.
- Les résultats déterminés par les différentes techniques sont en bon accord.

Nous avons aussi montré que nos copolymères peuvent être utilisés afin d'évaluer les taux de rétention du bleu d'aniline par une filtration en courant continue, sa capacité d'adsorption et le volume maximale qu'on peut filtrer pour déterminer la durée de vie de celui-ci. L'étude de l'interaction composite copolymère -charbon actif (AMVP-FB25) avec le colorant (BA) est suivie par spectrophotométrie. Les résultats montrent que le taux d'interaction du colorant atteint son maximum pour une durée de filtration de 50 min (saturation du composite), pour un volume de 2600ml, un débit de 38,5ml/min, une hauteur de

lit filtrant de 10 cm, pour une concentration initiale en colorant de 70 mg/l et une masse de composite de 2,3434 g.

La capacité de rétention de ce filtre est de 69,31 mg de colorant (BA) par gramme d'absorbât AMVP-FB25.

Ce travail prévoit un bon nombre de perspectives. Il serait intéressant d'explorer le caractère tensioactif de tous les copolymères, d'étudier en détail les copolymères quaternisés et vérifier d'autres applications comme le pouvoir stérilisant et floculant,...

Résumé

Des séries de copolymères à base d'acrylamide (AM) et de 4-vinylpyridine (4VP) poly(AM-co-4VP) ont été synthétisés par copolymérisation adiabatique utilisant la voie radicalaire dépendant du rapport eau /monomères en solutions aqueuses. Ces copolymères ont été parfaitement caractérisés par RMN¹H, RMN¹³C et UV-visible. Les masses moyennes ont été déterminées par viscosimétrie et par chromatographie à exclusion stérique (CES). Les copolymères obtenus ont été quaternisés par différent quaternisant pour produire un polyacrylamide cationique contenant la 4-vinylpyridine quaternisée. Quatre techniques ont été utilisées, à savoir la conductimétrie, la tensiométrie, la viscosimétrie et la potentiométrie pour étudier le comportement de ces copolymères en milieu aqueux. Les résultats de cette étude physicochimique montrent que cette méthode de copolymérisation conduit à une faible hydrolyse des fonctions amines de l'acrylamide. En effet, ces copolymères manifestent un caractère tensioactif remarquable. Ils présentent aussi un caractère anti-polyélectrolyte exprimé par une augmentation de la viscosité réduite de ces solutions aqueuses sous l'effet de l'ajout de sel NaCl. Ce phénomène d'anti-polyélectrolyte est lié au pH du milieu aqueux. Enfin, ces copolymères ont été utilisés comme inhibiteur de la corrosion du fer Armco dans le milieu H₂SO₄ 1M et comme agent de rétention du colorant bleu d'aniline en procédé continu. Les résultats obtenus montrent que ces copolymères présentent un très bon pouvoir inhibiteur surtout en présence des ions iodure (effet de synergie) et la capacité de rétention de colorant est de 69,3 mg de bleu d'aniline (BA) par gramme de composite AMVP-FB25.

Mots clés: Acrylamide (AM), 4-vinylpyridine (4VP), copolymérisation adiabatique, poly(AM-co-4VP), inhibition de la corrosion, rétention du BA.

Abstract

Many sets of poly(AM-co-4VP) copolymers were synthesized by adiabatic radical copolymerization in aqueous solution for different ratios water/monomers. The copolymers were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR and ultraviolet spectroscopy. The weight-average molar mass were determined by GPC and viscosity. The obtained copolymers were quaternarized to produce copolymers containing quaternary pyridinium. The behavior of the copolymers in aqueous solution was studied by four techniques: conductimetry, tensiometry, viscosimetry and potentiometry. The results of this physico-chemical study show that, this method of copolymerization leads to weak hydrolysis of the amine functions of the acrylamide. Indeed, these copolymers show a surfactant character. They present also an anti-polyelectrolyte character expressed by an increase in the reduced viscosity of corresponding aqueous solutions in presence of NaCl salt. This phenomenon of anti-polyelectrolyte is related to the pH of the medium. Finally, these copolymers were used in corrosion inhibition of mild steel in 1M H₂SO₄ and in retention of the blue aniline in a continuous process. The results show that these copolymers present a very good inhibiting effect alone and with the addition of potassium iodide (synergistic effect). The dye capacity retention is 69.3 mg of blue aniline (BA) by gramme of AMVP-FB25 composite.

Keywords: Acrylamide (AM), 4-vinylpyridine (4VP), adiabatic copolymerization, poly(AM-co-4VP), corrosion inhibition, retention of BA.

ملخص

تم التحضير في محلول مائي لسلاسل من مضاعف (AM-co-4VP) الذي يتكون من الأكريلاميد (AM) و 4-فينيل بيريدين (4VP) بواسطة طريقة جديدة لتفاعل البلمرة الجذرية المعزولة حرارياً. حددت بنيتها بواسطة مطياف التجاوب المغناطيسي النووي للبروتون والفحم والأشعة فوق البنفسجية والمرئية. تم قياس الكتل المولية الجزئية المتوسطة عن طريق كرماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي وقياس اللزوجة. قمنا بعد ذلك بتربيع البوليميرات الناتجة للحصول على أشكال تحتوي على 4-فينيل بيريدين بدوره يحتوي سلسلة فحمية كارهة للماء. استعملنا أربع تقنيات مختلفة وهي: قياس الناقلية، الضغط السطحي، اللزوجة و pH لتحديد سلوك هذه البوليميرات في المحاليل المائية. بينت النتائج المتحصل عليها من خلال هذه الدراسة أن هذه الطريقة تؤدي إلى تحلل مائي للوظائف الأمنية للأكريلاميد بنسبة ضعيفة وأن هذه المحاليل تمتلك خاصية السطحي الفعال كما تمتلك أيضاً خاصية ضد الالكتربوليت إذ تزداد لزوجتها عند إضافة الملح (NaCl) إليها بيد أن هذه الظاهرة الأخيرة تتعلق بـ pH الوسط المائي. وفي الأخير جربت هذه البوليميرات كمضادات للصدأ للحديد في محلول حمض الكبريت (H₂SO₄) 1 مولاري و كماسكات للملون أزرق الأنيلين إذ أعطت نتائج مشجعة.

الكلمات المفتاحية: الأكريلاميد (AM)، 4-فينيل بيريدين (4VP)، تفاعل البلمرة الجذرية المعزولة حرارياً، مضاعف (AM-co-4VP)، مضاد للصدأ، ماسك للملون.