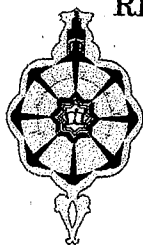
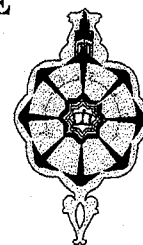


DOC/54A.39 - 06/03

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID -TLEMCCEN

Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques.  
(LAEPO)

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES

(Option: Chimie-Physique Macromoléculaire)

par

Kouider MEDJAHED



APPLICATION DES POLYMERES A LA PROTECTION DES  
SURFACES METALLIQUES ET A LA RETENTION DES COLORANTS

Soutenu à Tlemcen le

2006 devant la commission d'examen :

M<sup>r</sup> S. GHALEM  
M<sup>r</sup> R. MEGHABAR  
M<sup>r</sup> D. AINED TABET  
M<sup>r</sup> B. TABTI  
M<sup>r</sup> A. MANSRI

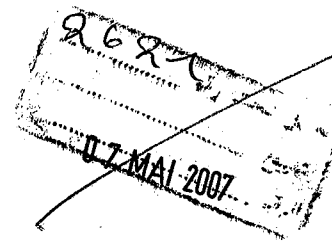
Président  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse

Professeur  
Professeur  
Professeur  
Professeur  
Professeur

U.A.B Tlemcen  
U. Oran - Es-Sénia  
U. Sidi Bel-Abbès  
U.A.B Tlemcen  
U.A.B Tlemcen



## REMERCIEMENTS



Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et Polyélectrolytes Organiques. (LAEPO) de Tlemcen

Je tiens à remercier tout particulièrement, Monsieur le Professeur A. Mansri, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail. Ses conseils et encouragements m'ont été très précieux. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Que Monsieur S. Ghalem, Professeur à l'Université de Tlemcen reçoive le témoignage de ma gratitude pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

. Je voudrais remercier également :

Monsieur B. Tabti, Professeur à l'Université de Tlemcen, Monsieur R .Meghabar, Professeur à l'Université d'Oran Es- Senia, et Monsieur D .Ainad Tabet, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur B. Hammouti, Directeur du laboratoire de Recherche sur la corrosion à Oujda (Maroc), pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Ses conseils autorisés dans l'interprétation et la présentation de mes résultats m'ont été une aide précieuse qui m'a permis de mener à bon terme le travail entrepris

Mes remerciements vont également à tous mes amis chercheurs du laboratoire (LAEPO), qui m'ont soutenu moralement tout au long de ce travail et particulièrement à, Esma. S.L, Ismet B, Lahcène. T et Kamel B qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail d'équipe.

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.

|                             |
|-----------------------------|
| Inscrit Sous le N°: .....   |
| Date le: 07 MARS 2011 ..... |
| Code: 4627 .....            |

## Résumé de thèse

Le travail que nous présentons pour obtenir le grade de doctorat d'état ès sciences de l'université de Tlemcen (Option : Chimie-Physique Macromoléculaire) est intitulé «Application des polymères à la protection des surfaces métalliques et à la rétention des colorants.».

Après une brève présentation des travaux envisagés, le premier objectif est consacré à la synthèse et la caractérisation des copolymères à base de poly (4-vinylpyridine) [P4VP], Cette partie de synthèse se compose de trois étapes :

Première étape : préparation et caractérisation du poly (4-vinylpyridine) [P4VP].

Deuxième étape : quaternisation du poly(4-vinylpyridine) avec, respectivement : les bromoalcanes (bromure d'isopentyle, bromodecane).

Troisième étape : quaternisation du poly(4-vinylpyridine) en présence du polyoxyde d'éthylène fonctionnalisé (tosylé).

Le deuxième objectif est consacré aux applications de ces polymères chargés à la protection des surfaces métalliques et à la rétention des colorants.

Une étude bibliographique concernant l'inhibition de la corrosion en milieu acide et les méthodes d'étude du pouvoir inhibiteur. La lutte contre la corrosion peut être envisagée par l'utilisation des inhibiteurs. Dans un deuxième temps nous avons abordé l'inhibition acide à proprement parler. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules organiques dont le caractère inhibiteur résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Deux méthodes d'évaluation de la corrosion couramment employées aujourd'hui (gravimétrie et méthodes électrochimiques ).

Une première application fait état de l'étude de l'inhibition de la corrosion en milieu  $H_2SO_4$  1M, par deux composés, le Poly (4-vinylpyridine)-G- Bromure d'isopentyle (P4VPIPBr) et le Poly (4-vinylpyridine) -G-tosylate de polyoxyde d'éthylène.

Récemment, les résultats encourageants, obtenus par l'addition des dérivés du poly(4-vinylpyridine) (P4VP) vis à vis de la corrosion du fer pur dans les milieux acides nous ont incités à modifier la structure moléculaire en introduisant le groupe poly-3-oxide-ethylene. Le P4VP et ses dérivés, le poly (4-vinylpyridine-poly-3-oxyde-ethylene) (P4VPPOE) et le

bromure d'isopentyl de poly (4-vinylpyridine) P4VPIPBr se sont avérés de très bons inhibiteurs de la corrosion du fer pur dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M). Dans ce travail, on envisage d'étudier l'effet du bromure d'isopentyl de poly(4-vinylpyridine) (P4VPIPBr) et du poly (4-vinylpyridine-poly-3-oxyde-ethylene) tosylé (P4VPPOETs) sur la corrosion du fer dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) et à observer la corrélation entre la structure moléculaire et leur action inhibitrice. Le comportement du fer dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) avec et sans inhibiteurs est étudié, par mesures gravimétriques, résistance de polarisation, potentiodynamique et spectroscopie électrochimique d'impédance (EIS).

Cette étude montre que le pouvoir inhibiteur des composés testés dépend de leur structure. En effet, la présence du POE dans la structure du poly (4-vinylpyridine-poly-3-oxyde-ethylene) (P4VPPOE) augmente l'efficacité inhibitrice de celui-ci. Dans tous les cas d'inhibition, nous expliquons l'efficacité des inhibiteurs par une simple chimisorption à la surface du métal. Nous appuyons pour cela, d'une part sur la bibliographie et d'autre part sur les examens des isothermes d'adsorption et des résultats se rapportant à l'effet de la température.

Une deuxième application fait objet de l'interaction du copolymère (Poly (4-vinylpyridine)-G- Bromodecane (P4VPBrD)) avec le colorant bleu basique.

Le mode statique ou batch : consiste à mettre en contact, sous agitation, pendant une durée déterminée, une masse fixée de copolymère P4VPBrD2 et un volume déterminée en solution de colorant bleu basique de concentration connue.

Par cette méthode, nous avons réalisé tout d'abord les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le meilleur temps de contact entre le copolymère et la solution de colorant. Les tests ont été effectués dans le but d'évaluer le taux de rétention du colorant par le copolymère.

Notre travail effectué, s'attache à l'interaction du copolymère P4VPBrD2 avec le colorant textile bleu basique. Notre objectif est de comprendre et d'interpréter le phénomène d'interaction qui se produit entre le copolymère P4VPBrD2 et le colorant textile bleu basique. Un intérêt particulier est accordé à l'évaluation quantitative des interactions en solution aqueuse et à l'aspect cinétique du phénomène.

## Table des Matières

|                                                                                          | <b>Page</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>                                                        | <b>1</b>    |
| <b>Références Bibliographiques.....</b>                                                  | <b>3</b>    |
| <b>CHAPITRE I: Synthèse des copolymères à base de poly (4-vinylpyridine) (P4VP).....</b> | <b>4</b>    |
| <b>I. Introduction .....</b>                                                             | <b>5</b>    |
| <b>II. Rappels bibliographiques.....</b>                                                 | <b>5</b>    |
| <b>III. Synthèse et caractérisation des copolymères.....</b>                             | <b>7</b>    |
| <b>III.1- Préparation et caractérisation du poly(4-vinylpyridine).....</b>               | <b>7</b>    |
| <b>III.2- Quaternisation de la P4VP avec les bromoalcanes.....</b>                       | <b>9</b>    |
| a. Rappels bibliographiques.....                                                         | 9           |
| b. Partie expérimentale.....                                                             | 12          |
| b.1- Préparation de la série de P4VPIPBr.....                                            | 12          |
| b.2- Préparation de la série de P4VPBrD.....                                             | 12          |
| b.3- Dosage des ions bromures.....                                                       | 13          |
| <b>III.3- Synthèse du Poly (4-vinylpyridine)-G-tosylate de polyoxyde d'éthylène.....</b> | <b>13</b>   |
| a. Introduction.....                                                                     | 13          |
| b. Préparation du Tosylate de polyoxyde d'éthylène.....                                  | 14          |
| b.1- Partie expérimentale.....                                                           | 14          |
| b.2- Synthèse du tosylate de POE.....                                                    | 14          |
| Méthode A : Tosylation du POE dans le toluène.....                                       | 15          |
| b.2.1- Préparation du POE-5000-Ts.....                                                   | 15          |
| Méthode B : Tosylation du POE dans la pyridine.....                                      | 15          |
| b.3- Quaternisation de la poly (4-vinylpyridine) par les POE-5000-Ts.....                | 15          |
| b.3.1- Partie expérimentale.....                                                         | 15          |
| b.3.2- Caractérisation du POE-5000-Ts.....                                               | 16          |
| b.3.3- Caractérisation du P4VPPOE-5000-Ts.....                                           | 16          |
| Références bibliographiques.....                                                         | 18          |
| <b>CHAPITRE II : Rappels bibliographiques sur la corrosion.....</b>                      | <b>19</b>   |
| <b>I. Origine et facteurs de la corrosion.....</b>                                       | <b>20</b>   |
| <b>I.1- Définition de la corrosion .....</b>                                             | <b>20</b>   |
| <b>I.2- formes de corrosion.....</b>                                                     | <b>20</b>   |

|                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II- Inhibiteurs de la corrosion.....                                                         | 20        |
| II.1- Définition.....                                                                        | 20        |
| II.2- Classes d'inhibiteurs.....                                                             | 20        |
| II.3- Mode d'adsorption.....                                                                 | 21        |
| II.3.1- Adsorption physique (physisorption).....                                             | 21        |
| II.3.2- Adsorption Chimique (chimisorption).....                                             | 21        |
| III. Isothermes d'adsorption.....                                                            | 21        |
| III.1- Isotherme de Langmuir.....                                                            | 21        |
| III.2- Isotherme de Temkin.....                                                              | 21        |
| III.3- Isotherme de Frumkin.....                                                             | 22        |
| IV. Généralités sur la corrosion du fer.....                                                 | 22        |
| IV.1- Mécanisme de corrosion du fer.....                                                     | 22        |
| IV.2- Corrosion du fer en milieu acide.....                                                  | 23        |
| IV.2.1- Mécanisme de la dissolution cathodique du fer.....                                   | 23        |
| IV.2.2- Mécanisme de la dissolution anodique du fer.....                                     | 24        |
| IV.3- Inhibition de la corrosion du fer et des aciers en milieu acide.....                   | 24        |
| Références bibliographiques.....                                                             | 25.       |
| <b>CHAPITRE III : Méthodes d'études et conditions expérimentales sur la corrosion.....</b>   | <b>26</b> |
| I. Mesure de la vitesse de corrosion.....                                                    | 27        |
| I.1- Essais par immersion (gravimétrie).....                                                 | 27        |
| I.2- Essais électrochimiques.....                                                            | 28        |
| I.2.2- Mesure de la résistance de polarisation .....                                         | 30        |
| I.3- Electrode simple et électrode mixte .....                                               | 32        |
| I.4- Courbes de polarisation.....                                                            | 33        |
| Références bibliographiques.....                                                             | 35        |
| <b>CHAPITRE IV : Application des polymères à la protection des surfaces métalliques.....</b> | <b>36</b> |
| I Introduction.....                                                                          | 37        |
| II. Détails expérimentaux.....                                                               | 37        |
| II.1. Préparation des inhibiteurs.....                                                       | 37        |
| II.1.1. Préparation de la série P4VPIPBr.....                                                | 37        |
| II.1.2. Préparation de P4VPPEO5000Ts.....                                                    | 38        |
| II.2. Produits chimiques.....                                                                | 39        |
| II.3. Techniques utilisées.....                                                              | 39        |

|                                                                                                                                        |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| III. Application du Poly (4-vinylpyridine)-G- bromure d'isopentyle<br>comme inhibiteur du fer dans un milieu acide $H_2SO_4$ (1M)..... | 41        |
| III.1. Résultats.....                                                                                                                  | 41        |
| III.1.1. Essais par perte de masse.....                                                                                                | 41        |
| III.1.2. Résultats électrochimiques.....                                                                                               | 41        |
| III.1.3. Effet de la température.....                                                                                                  | 43        |
| III.2. Discussion.....                                                                                                                 | 43        |
| IV. Conclusion.....                                                                                                                    | 53        |
| Références Bibliographiques.....                                                                                                       | 53        |
| <b>CHAPITRE V Application du copolymère P4VPBrD2 à la rétention du colorant bleu<br/>basique.....</b>                                  | <b>55</b> |
| I. Introduction.....                                                                                                                   | 56        |
| II. Rappels bibliographiques.....                                                                                                      | 56        |
| II.1-Élimination des polluants organiques des eaux usées.....                                                                          | 56        |
| II.2- Problèmes des colorants dans l'industrie textile.....                                                                            | 56        |
| II.2.1- Problèmes liés à leurs éliminations.....                                                                                       | 57        |
| II.2.2- Problèmes liés à la biodégradabilité des colorants.....                                                                        | 57        |
| II.2.3- Problèmes liés à la toxicité des colorants.....                                                                                | 58        |
| a. Toxicité aigue.....                                                                                                                 | 58        |
| b. Toxicité à court terme.....                                                                                                         | 58        |
| II.2.4- Domaine d'application des colorants.....                                                                                       | 58        |
| III. Etude en mode statique ou batch.....                                                                                              | 60        |
| III.1- Principe.....                                                                                                                   | 60        |
| III.2- Mode opératoire.....                                                                                                            | 60        |
| III.3- Techniques de dosage du colorant bleu basique.....                                                                              | 61        |
| III.4- Paramètres optimales pour la rétention du colorant.....                                                                         | 61        |
| III.4.1- Etude physico-chimique du colorant Bleu Basique.....                                                                          | 61        |
| III.4.1.1- Colorant seul.....                                                                                                          | 61        |
| A. Etude du colorant bleu basique (en solution aqueuse).....                                                                           | 61        |
| A.1- Spectre UV-Visible pris dans l'eau.....                                                                                           | 62        |
| A.2- le colorant traité par (NaOH : 1M) à pH= (6.84; 8.87; 11.02).....                                                                 | 62        |
| A.3- le colorant traité par ( $H_2SO_4$ :1.84M) à pH= (1.33 ; 2.46 ; 5.07).....                                                        | 63        |
| A.4- forme acido-basique du colorant bleu basique.....                                                                                 | 64        |
| A.5- Formation du point isobestique.....                                                                                               | 65        |

---

|                                                                                    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>A.5.1- Mode opératoire.....</b>                                                 | <b>65</b> |
| <b>III.4.2- Etude du mélange colorant polymère.....</b>                            | <b>67</b> |
| <b>III.4.3- Cinétique d'adsorption.....</b>                                        | <b>70</b> |
| <b>III.4.3.1-Cinétique d'adsorption du mélange polymère/colorant.....</b>          | <b>70</b> |
| <b>A. Mode opératoire.....</b>                                                     | <b>70</b> |
| <b>B. Pourcentage de rétention du colorant par le polymère.....</b>                | <b>71</b> |
| <b>III.4.4- Evaluation du taux de rétention du rapport colorant / polymère... </b> | <b>72</b> |
| <b>Conclusion.....</b>                                                             | <b>72</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>                                            | <b>73</b> |
| <b>Conclusion Générale.....</b>                                                    | <b>74</b> |



## Introduction Générale

L'application des polymères, dans les domaines de l'industrie et de l'agriculture, a connu un développement sans précédent. Ainsi, ils ont été utilisés comme produits finis (plastiques, peintures, etc.) ou comme additifs dans les procédés de transformation et/ou de traitements industriels (résines échangeurs d'ions, inhibiteurs de corrosion, etc...).

Le poly(4-vinylpyridine) (P4VP) et ses dérivées sont des polymères présentant de très grands intérêts de part le nombre important des applications auxquelles ils ont donné lieu [1-2]. Du point de vue chimique, c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.

Pour de nombreuses applications, il est important d'avoir des polymères hydrosolubles, répondant mieux aux exigences écologiques et économiques, l'eau étant le solvant idéal. A cause des forces attractives de types Van der Waals entre les monomères, les chaînes hydrocarbonées sont souvent insolubles dans l'eau.

Du point de vue industriel, la nécessité d'utiliser des solvants moins polluants a provoqué un vif intérêt. Ces dernières années, pour ce type de macromolécules, de plus, leur dualité de système chargé et hydrosoluble leur ouvre des applications potentielles en biologie ou dans le domaine médical. En effet, l'adsorption successive sur une même surface de polyélectrolytes cationiques et anioniques permet la création de structures multicouches de polyélectrolytes.

Actuellement, la majeure partie des applications utilise les propriétés des polyélectrolytes au voisinage d'une surface. En effet, les polyélectrolytes semblent pouvoir jouer un rôle essentiel dans la protection des surfaces. Par exemple l'addition de copolymères dérivés du poly(4-vinylpyridine) aux solutions acides empêche la corrosion par formation d'une couche mince sur les surfaces métalliques [3]. Alors que les polymères neutres ne permettent qu'une stabilisation stérique pour empêcher la floculation de suspensions colloïdales comme par exemple les peintures, les polyélectrolytes permettent d'obtenir en plus une contribution électrostatique qui est répulsive et à longue portée. Ainsi, ils apparaissent comme les molécules les mieux adaptées à la stabilisation des dispersions polyélectrolytes que par un de ses constituants [4]. Toutefois, il est difficile, de venir greffer des chaînes de polymères sur des particules nanométriques (colloïdes). Il est tout aussi difficile de contrôler l'adsorption de ces chaînes. Les applications des polyélectrolytes sont diverses, on peut les trouver dans les savons, les détergents, les lotions de cheveux et les produits de beauté [5]. Dans la technologie de papier et de textile, où ils sont

largement répandus, ils améliorent la réceptivité du colorant sur les fibres et augmentent leurs résistances à la traction [6].

Actuellement, un intérêt croissant est porté sur les polyélectrolytes complexes dont des parties ont des propriétés, très différentes de celles du squelette. Par exemple, la chaîne principale est hydrophile alors que les substituants latéraux ou terminaux présents dans la macromolécule sont hydrophobes afin de modifier ses propriétés de solubilité et de viscosité. D'autre part, une nouvelle classe de polymères thermo-associatifs a été préparée, où le squelette est l'acide polyacrylique et les substituants latéraux sont des chaînes d'oxyde de polyéthylène PEO [7-8]. Lors du chauffage aux températures au-dessus de 100°C, une séparation des chaînes de PEO se produit et il y a formation de nanodomaine de PEO non hydratés qui jouent le rôle de réticulant physique, augmentant ainsi les propriétés viscoélastiques des solutions.

Nous nous sommes intéressés, dans une première partie de cette thèse, à de nouveaux polymères de même type où la chaîne est le poly(4-vinylpyridinium) et les substituants latéraux sont des chaînes alkyles bromées: bromure d'isopropyle (IPBr), bromodécane (BrD) ou polyoxyde d'éthylène tosylé (PEOTs)).

Les applications des dérivés du poly(4-vinylpyridine) et de polyoxyde d'éthylène (PEO) proviennent de la nature du copolymère P4VP-POE et principalement des propriétés des liaisons de PEO [9-10], de leur caractère hydrophile [11] et de leur biocompatibilité [12].

Une deuxième partie de cette thèse est consacrée aux applications de ces copolymères chargés à la protection des surfaces métalliques et à l'interaction avec des colorants.

Dans ce but, trois polyélectrolytes totalement chargés, dérivés de poly(4-vinylpyridinium) et greffés avec des chaînes latérales d'alkyles bromés et de polyoxyde d'éthylène tosylé (PEOTs)) ont été préparés.

Ce manuscrit est composé en cinq chapitres:

- \* Le premier chapitre décrit la préparation des copolymères synthétisés à base de poly(4-vinylpyridine) (P4VP) et leurs caractérisations.
- \* Le second chapitre est consacré aux rappels bibliographiques sur la corrosion.
- \* Le troisième chapitre présente les méthodes, les techniques électrochimiques et les conditions expérimentales utilisées dans l'étude de la corrosion.
- \* Les résultats expérimentaux sont décrits dans les deux derniers chapitres.

\* le quatrième chapitre porte sur l'application des copolymères poly(4-vinylpyridine-G-bromure d'isopentyle) (P4VPIPBr), poly(4-vinylpyridine-G-tosylate de polyoxyde d'éthylène) à la protection des surfaces métalliques.

Tout d'abord, une première application d'une série de copolymères bromés à base de poly(4-vinylpyridine), le poly(4-vinylpyridine-G-bromure d'isopentyle) (P4VPIPBr) sur l'inhibition de la corrosion du fer pur dans  $H_2SO_4$  1M.

- Ensuite, une deuxième application du poly(4-vinylpyridine-G-tosylate de polyoxyde d'éthylène) sur l'inhibition de la corrosion du fer dans  $H_2SO_4$  1M à 80°C.

\* le cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'interaction du poly(4-vinylpyridine-G-Bromodecane) (P4VPBrD) avec le colorant textile bleu basique.

Nous terminons enfin par une conclusion générale.

### Références

1. W.P Shyluk, *J. Polym. Sc.*, A-2, 7, 24 (1969)
2. J.Frechet., *Polym. Am. Chem. Soc. Div, Polym. Chem*, 24, 340 (1983).
3. Y.Abed, Z.Arrar, B.Hammouti, A.Aouniti, S.Kertit et A.Mansri, *J.chim. Phys.*, 96, 1347(1999).
4. J. François, C. Heitz et M. Metsdagh, *Polymer* 40, 3331 (1998).
5. P. W. Kinney, *US Patent* 2 702, 277 (1955).
6. J. M. Kuhn et al. *U.S Pat* 2 790,734 (1957).
7. D. Hourdet, F. L'Alloret et R. Audebert, *Polymer* 38, 2535 (1997).
8. P. Maroy, D. Hourdet, F. L'Alloret et R. Audebert, *Eur. Patent* 583, 814 (1993).
9. D.J. Bannister, G.R. Davies, I.M. Ward, J.E. Mc Intyre, *Polymer*, 25, 1600 (1984).
10. A.Le Mehante, G.Crepy, G.Mracellin, T Hamaida, A.Guyot, *Polym.Bull. Berlin* 14, 233 (1985).
11. M. Kumakura, I.Kaetsu, *J.Mater. Sci.* **18**, 2430 (1983).
12. C. Orgeret-Ravanat, Ph. Gramain, Ph. Déjardin, A. Schmitt, *Colloids and Surfaces* **33**, 109 (1988).

## **CHAPITRE I**

# **SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COPOLYMERES A BASE DE POLY(4-VINYLPYRIDINE) [P4VP]**

## I. Introduction

Cette partie de ce chapitre décrit la synthèse et la caractérisation des copolymères à base de poly(4-vinylpyridine) et leur modification par greffage chimique en présence de divers agents quaternisants. Cette partie se compose de trois étapes :

Première étape: préparation et caractérisation du poly (4-vinylpyridine) [P4VP].

Deuxième étape: quaternisation du poly(4-vinylpyridine) par les bromoalcanes : bromure d'isopentyle et bromodécane.

Troisième étape: quaternisation du poly(4-vinylpyridine) par du polyoxyde d'éthylène tosylé.

Les poly(4-vinylpyridine)(s) figure 1, ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine en présence de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly (vinylpyridine)(s), notamment celles avec les acides et les agents quaternisants.

Pour la préparation du poly(4-vinylpyridine) linéaire, nous avons utilisé le monomère 4-vinylpyridine commercial.

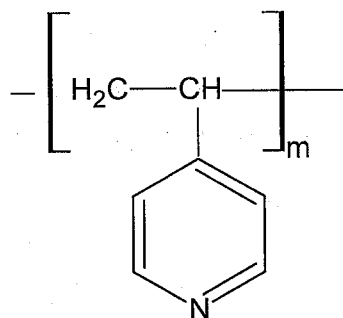


Fig.1: structure du poly(4-vinylpyridine) (P4VP)

## II. Rappels bibliographiques

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

La haute électronégativité de l'azote active le monomère 4-vinylpyridine vis-à-vis de l'attaque du carbanion. La polymérisabilité anionique du vinylpyridine est donc très grande par rapport à celle du styrène. D'autre part, le carbanion formé à partir du vinylpyridine est moins réactif que l'anion styryle.

L'amorçage est une étape importante en polymérisation radicalaire. Il peut se faire suivant quatre formes possibles.

- amorçage chimique
- amorçage photochimique
- amorçage radiochimique

Concernant la polymérisation du poly(4-vinylpyridine), nous avons utilisé l'amorçage thermique de l'azobisisobutyronitrile (AIBN). La méthode choisie pour la synthèse du P4VP est la même que celle utilisée par Matsusaki et coll. [1], lors de ses études de tacticité de ce polymère. Cette méthode conduit à des polymères atactiques. Une masse moléculaire  $M$  de 400000 g/mol pour le polymère que nous avons utilisé a été déterminée par diffusion de la lumière dans le méthanol.

Harmon [2] a montré qu'en solution les vinylpyridines peuvent être polymérisés en ajoutant des initiateurs hydrosolubles dans des acides dilués. Un chauffage de la 2-vinylpyridine en présence de persulfate d'ammonium dans 15% d'acide chlorhydrique en solution, à 50°C pendant 40 heures, produit une solution claire visqueuse. Par la suite, une neutralisation par du carbonate de sodium précipite le polymère solide.

Pritchard [3] a affirmé que la 3-vinylpyridine polymérise plus vite que la 2 ou la 4-vinylpyridine en solution d'acides faibles. En présence de catalyseurs oxydoréducteurs, un chauffage de la 3-vinylpyridine ou de la 5-vinyl-2-picoline donne 76-96% de conversion dans l'acide acétique dilué après 90 minutes, mais donne seulement : 12% de conversion pour la 2 ou la 4-vinylpyridine.

Malgré leur caractère hydrophile, les vinylpyridines peuvent polymériser en suspension. Grim [4] a chauffé la vinylpyridine avec le peroxyde de benzoyle en présence de l'oléate de sodium et d'agents inorganiques à caractère dispersant. Il a obtenu un polymère en forme de perles fines. La présence d'une quantité d'espèce savonneuse induit un meilleur contrôle du processus et fait augmenter le poids moléculaire du produit. Un processus sans présence d'agents inorganiques dispersants a été décrit. Des résines échangeuses d'anions ont été préparées ainsi par chloration [5] et une quaternisation avec les amines aliphatiques tertiaires.

Les homopolymères et les copolymères des vinylpyridines sont aisément préparés par un processus en émulsion [6]. 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 [7] les huiles de ricins sulfonés [8], laurylsulfate de sodium, disulfonates [9] et le sulfonate de dodecylbenzène [10] ont manifesté une efficacité considérable. Les techniques d'émulsion peuvent être appliquées à des processus de greffage.

Les résultats publiés sur la copolymérisation des vinylpyridines sont limités à la voie radicalaire. La 4-vinylpyridine copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques non acides. Les copolymères obtenus sont utilisés dans un grand nombre d'applications industrielles [11].

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

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. L'enchaînement des 4VP peut conduire soit aux macromolécules ionomères ou à des vinylpyridinim (s).

### III. Synthèse et caractérisation des copolymères

#### III.1- Première étape : Préparation et caractérisation du poly(4-vinylpyridine)

##### a. Mode opératoire

Dans un ballon tricol, sous courant d'azote, placer 100 ml de chloroforme, 20 ml de 4VP et 600 mg d'AIBN. Chauffer à 80°C pendant 72 heures. Chasser l'excès de solvant et précipiter le polymère P4VP dans 200ml d'hexane. Filtrer et sécher sous vide. Le cycle de dissolution-précipitation est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un polymère pur et sans coloration.

##### b. Fractionnement

Le P4VP obtenu a été fractionné par précipitation dans des mélanges miscibles de solvants/non solvants. Les polymères sont généralement des mélanges d'homologues qui diffèrent par leur poids moléculaires. Le fractionnement est une technique efficace pour séparer les chaînes de polymères de poids moléculaires différents. Le fractionnement est basé sur la précipitation du polymère par addition de la solution du polymère dans un non solvant (précipitant). Les chaînes de fortes masses précipitent et les chaînes de plus faibles masses restent en solution. Le polymère est mis en solution dans le chloroforme à une concentration optimale permettant une séparation efficace pour des quantités appréciables de polymère. Ceci a pour effet de diminuer "l'effet de queue" (entraînement des courtes chaînes de polymères par les chaînes de grandes tailles).

Le polymère en solution est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter sur le précipitant jusqu'à apparition d'un trouble. On récupère le précipité par décantation. Celui-ci est

dissous une deuxième fois dans un minimum de solvant et la solution est additionnée à un excès d'hexane. Le polymère est récupéré par filtration et séché sous vide.

### c. Caractérisation

#### - Estimation de la masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique ∴

Le choix du solvant dépend de la nature du polymère et des paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink pour le système étudié. La masse molaire moyenne de l'échantillon de P4VP obtenu a été déterminée par viscosimétrie dans l'éthanol à 25°C, à partir de la valeur de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  et en utilisant l'équation de Mark-Houwink établie expérimentalement dans notre laboratoire par E. Choukchou et coll. [??] dans le même solvant (K= ?? ; a = ???). Nous avons ainsi déterminé la masse moyenne viscosimétrique de notre échantillon P4VP.

#### A compléter

$$[\eta] = k \overline{M}_v^a, \text{ où } \eta \text{ est en (dl/g)}$$

La méthode choisie pour la synthèse du P4VP est la même que celle utilisée par Matsuzaki et Coll. [12] lors des études des tacticités de ce polymère. La masse moléculaire ( $M_v$ ) que nous avons déterminée par viscosimétrie est égale à ??? g/mole pour le polymère. Ce même polymère sera utilisé par la suite dans diverses quaternisations pour la préparation de nouveaux copolymères qui seront utilisés pour la protection des surfaces métalliques et à la rétention des colorants.

#### - Analyse RMN <sup>1</sup>H

Le polymère est dissout dans un mélange éthanol/eau deutérée. Les déplacements caractéristiques sont donnés dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Résultats de l'analyse RMN<sup>1</sup>H du P4VP :

| Structure | $\delta$ (ppm), intensité | Attribution                      |
|-----------|---------------------------|----------------------------------|
|           | (8.3, m, 2H)              | H <sub>a</sub>                   |
|           | (6.7, m, 2H)              | H <sub>b</sub>                   |
|           | (1.1- 2.3, m, 3H)         | H <sub>c</sub> et H <sub>d</sub> |

#### - Analyse IR

Les principales bandes du polymère sont données sur le tableau 2 :



**Tableau 2** : Résultats de l'analyse IR du P4VP :

| Absorption ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) | Attribution      |
|--------------------------------------|------------------|
| 1631                                 | -C=N-            |
| 1414-1502                            | Cycle aromatique |
| 2919                                 | C-H aliphatique  |
| 994-1040                             | C-C aliphatique  |

### III.2- Deuxième étape : Quaternisation de la P4VP avec les bromoalcanes

Dans cette étape, nous présentons des rappels bibliographiques sur les principaux aspects des réactions de quaternisations du P4VP avec les halogéno-alcanes, et sur la cinétique de ces réactions.

#### a. Rappels bibliographiques

On peut modifier les propriétés des PVP par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine, des pyridines substitués et des polyvinylpyridines (PVP) correspondants par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études [12-13].

La réaction de quaternisation de la pyridine [14], des pyridines substituées [15] et des polyvinylpyridines (PVP) [1-16] par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études. Ainsi, Fuoss et Coleman [16] ont étudié cette réaction dans différents solvants à constante diélectrique  $\epsilon$  élevée et notamment dans le sulfolane ( $\epsilon = 42$  à  $50^\circ\text{C}$ ). Dans leur communication, ils rappellent que, pour réaliser une quaternisation relativement rapide, il est indispensable d'utiliser des solvants à  $\epsilon$  élevé [17]. Mais, il faut aussi prendre en considération la réactivité de ces solvants.

Le méthanol est un solvant ayant une constante diélectrique  $\epsilon$  de 32.6 à  $25^\circ\text{C}$ , ce qui est en faveur de la réaction de quaternisation des PVP. Cependant, celui-ci réagit avec les bromoalcanes de telle sorte que son utilisation est à déconseiller pour le suivi des cinétiques de quaternisation.

Des solvants à  $\epsilon$  faible, tel que le benzène ( $\epsilon$  de 2.27 à  $25^\circ\text{C}$ ), ont été déjà utilisés pour ce type de réaction [18]. Mais, des résultats satisfaisants ont été obtenus seulement dans le cas où l'agent de quaternisation est un halogénure de benzoyle. Celui-ci est beaucoup plus réactif que les halogénures à chaîne aliphatiques.

Les résultats des études publiées sur la réaction de quaternisation des dérivées pyridiniques dans le sulfolane ont été présentés comme étant satisfaisants. Dans ce solvant, certains auteurs ont obtenus des produits colorés lors de la quaternisation des pyridines substituées. Par exemple, lors de la quaternisation de la picoline (en excès) avec le bromure de butyle [16], une coloration jaune apparaît au bout d'un certain temps de réaction. En revanche, si la pyridine ou la 4-isopropyl pyridine est utilisée à la place de la picoline, la coloration ne se manifeste pas. A l'époque, ce

phénomène a été attribué à la formation de quelques traces de produits fortement colorés, résultant de la réaction de la base quaternisée avec le groupe méthyle de la base libre. Par ailleurs, Boucher et Mollet [19] ont noté que pour certaines de leurs expériences de quaternisation (P4VP avec les halogénures d'alkyles), des colorations apparaissent au cours de la réaction. Un article de synthèse des publications sur ce phénomène, paru en 1982, a abouti à la conclusion que c'est la formation de complexes à transfert de charge qui produit la coloration [20]. Malgré cela, le sulfolane est considéré comme étant un bon solvant pour l'étude des cinétiques de quaternisation et des propriétés physicochimiques des sels de P4VP préparés en solution [21].

Dans le cas des petites molécules, il a été démontré que la cinétique de quaternisation demeure de deuxième ordre quelque soit le degré d'avancement de la réaction  $0 < \xi < 1$ . Pour les polymères, ceci n'est plus vrai [22]. Plusieurs explications ont été proposées (dans la plupart des références citées ci-dessus) pour tenter d'expliquer le comportement particulier des polymères. Voyons les principaux aspects de ces explications.

Dans le cas de la quaternisation des PVP avec les halogénures d'alkyles, il faut considérer que ces derniers peuvent se déplacer librement dans la solution. En revanche, non seulement, les bases sont rattachées à une chaîne macromoléculaire, mais de plus, elles sont très proches des bases vicinales. La réactivité des pyridines, imbriquées dans le polymère, diminue après que l'un des deux cycles voisins, ou les deux, ont réagi, conduisant alors à un ralentissement de la réaction. Ce phénomène a été appelé « ralentissement par l'effet de proche voisin » [19]. Nous schématisons celui-ci dans les deux figures 2 et 3 :

A  $t$  (temps) = 0, toutes les pyridines ont la même probabilité de réagir, ce qui conduirait en principe à un greffage tout à fait aléatoire figure 3.

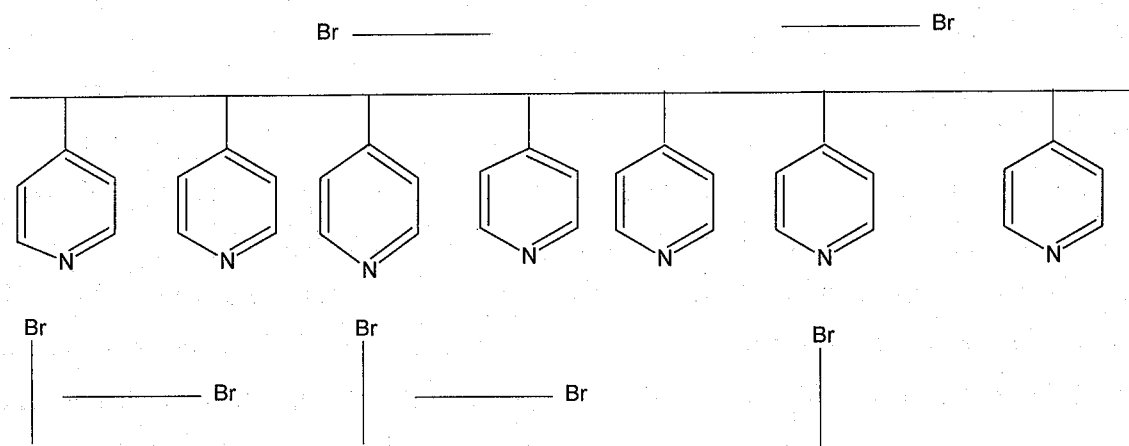


Fig. 2 : Greffage aléatoire

Cependant, à partir du moment où il y a formation de sel, la probabilité de réagir pour les noyaux libres voisins n'est plus la même. IL est certain que, dans les premiers instants de la réaction, les pyridines qui réagissent sont très éloignées les unes des autres. Expérimentalement, la vitesse de la réaction dans cette étape pour le polymère est similaire à celle des petites molécules analogues. Trois types de noyaux peuvent être identifiés et classés suivant leur susceptibilité à la quaternisation:

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

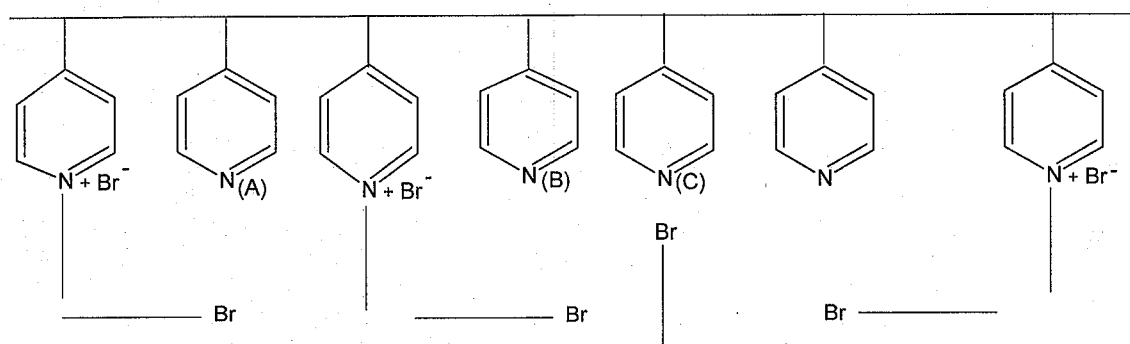


Fig. 3 : Greffages possibles sur des noyaux pyridiniques.

Les noyaux de type (C) sont les plus aisément greffables selon la cinétique caractérisée par  $k_0$  et ensuite les noyaux de type (A). En effet, les quantités relatives de ces entités expliquent la cinétique observée expérimentalement [23]. C'est ainsi que la zone où la cinétique est d'ordre différent de deux ( $t > t^*$ ), soit caractérisée pratiquement par la présence de proportions non négligeables de sites (B) et (A).

Les premières recherches faites dans ce domaine ont abouti à la conclusion que ce sont surtout les charges électrostatiques des pyridiniums formés qui empêchent les pyridines voisines de réagir librement [24-23]. D'autres études plus récentes [25], notamment celles de Loucheux, Morcellet et Sauvage [26] montrent que ce sont plutôt les effets stériques qui jouent le rôle principal dans le ralentissement de la réaction.

**b. Partie expérimentale****b.1- Préparation de la série P4VPIPBr****Mode opératoire**

Dans un ballon tricol de 250ml, introduire 10g de P4VP et 100ml de chloroforme fraîchement distillé. Ajouter 15.1g, soit 12.58ml de bromure d'isopentyle (IPBr). Maintenir le mélange sous azote et le porter ensuite à reflux à une température de 70°C atteinte à l'aide d'un bain thermostaté.

Pour la détermination de l'avancement de la réaction, des prélèvements de 30ml de la solution réactionnelle sont effectués à des temps précis (3, 24, 72h). Le P4VPIPBr (figure 4) est précipité dans l'éther de pétrole et lavé dans l'éthanol. Cette opération est répétée plusieurs fois. Sécher le produit. Les masses moléculaires sont estimées par la méthode viscosimétrique en utilisant l'éthanol comme solvant [28].

P4VPIPBr (I), (II), (III) ont des masses moléculaires respectives de  $4.2 \times 10^5$ ,  $4.7 \times 10^5$ ,  $7.16 \times 10^5$  g/mole. Pour chaque prélèvement, la concentration des ions bromures est déterminée par dosage argentimétrique (méthode d'analyse couramment utilisée pour ce type de mesure [29] en utilisant un potentiomètre Mettler (DL 40 RC) muni d'une électrode d'argent.

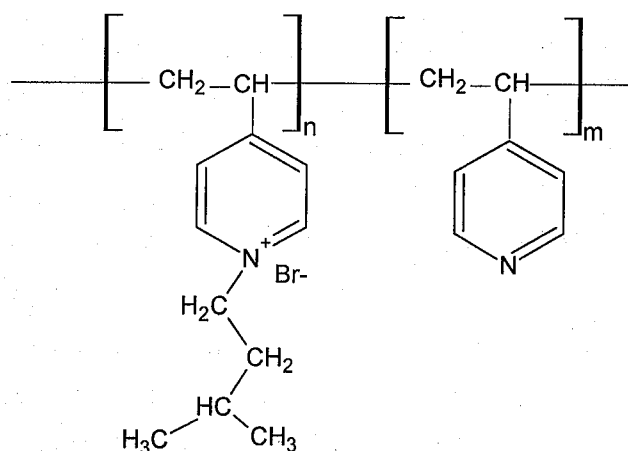


Fig. 4 : Poly(4-vinylpyridine-G-Bromure d'isopentyle) (P4VPIPBr)

**b.2- Préparation de la série de P4VPBrD****Mode opératoire**

Dissoudre 2.92g de P4VP dans 30ml de chloroforme. Ajouter 2.84g de Bromodécane. Le temps de prélèvement des échantillons de la solution réactionnelle est de (24, 120, 240h). On notera P4VPBrD-I, P4VPBrD-II et P4VPBrD-III (figure 5),.

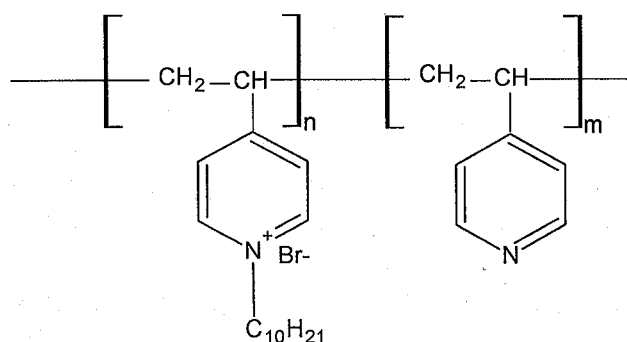


Fig. 5 : Poly(4-vinylpyridine-G-Bromodécane) (P4VPBrD)

### b.3- Dosage des ions bromures

Dans la cuve du potentiomètre, sont introduits 1ml de l'échantillon à doser et 3ml de chlorure de méthylène (pour faciliter la solubilisation). Ce mélange est ensuite agité jusqu'à obtenir une solution homogène (plus le polymère est greffé, moins il est facile à dissoudre). Puis 30ml d'éthanol et 3ml d'acide acétique sont rajoutés à cette solution. Les ions Bromure contenus dans la solution sont alors précipités par l'ajout séquentiel d'une solution de nitrate d'argent  $10^{-3}$  molaire (récemment étalonné avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration connue). A chaque ajout correspond une lecture de différence de potentiel. Sur la courbe résultante de ces lectures, nous repérons le point d'équilibre (changement brutale de la pente), c'est-à-dire le point correspondant à la précipitation de la quasi-totalité des ions bromure. Des échantillons blancs (solvant) ont été titrés à plusieurs reprises pour éliminer la part de la lecture potentiométrique qui n'est pas due à l'échantillon.

### III.3- Troisième étape : Synthèse et caractérisation des Poly(tosylate de N-polyoxyde d'éthylène-4-vinylpyridinium)(s)

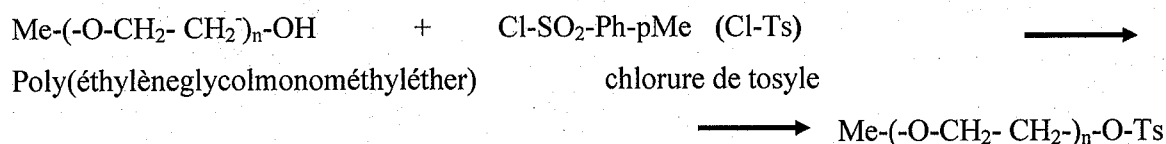
#### a. Introduction

Dans cette troisième étape de synthèse, nous avons préparé un polymère présentant des propriétés conductrices en phase solide. Son intérêt réside dans son application dans les batteries à base d'électrolytes solides [20-25]. L'étude des propriétés, dans le cas des mélanges sels-polyméthacrylate greffés par des pendentifs polyoxyde d'éthylène (POE), a été effectuée [26].

En effet, il a été montré [12-27] que les POE présentent une conductivité supérieure à celle des polymères organiques saturés. Ils joueront le rôle de quaternisants. Nous les avons caractérisés

par spectroscopie RMN<sup>1</sup>H, par analyse élémentaire, par diffusion de la lumière (DDL) et par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

### b. Préparation du poly(oxyde d'éthylène) tosylé



#### b.1- Partie expérimentale

Le poly(oxyde d'éthylène) (POE), utilisé dans cette étude, présente la structure générale suivante  $\text{CH}_3\text{-(-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-OH}$ . Le facteur n prend la valeur  $n=96$  pour le POE-5000.

Pour les analyses en ultraviolet (U.V.) et en diffusion de lumière (D.D.L.), le méthanol (pour analyse, Prolabo) a été utilisé sans autres purifications. L'eau utilisée dans toutes les analyses a été triplement distillée.

Le polymère est désigné par l'abréviation P4VPPOE5000Ts où POE et Ts correspondent respectivement à la masse molaire du greffon POE, au contre-ion (Ts = tosylate).

#### b.2- Synthèse du tosylate de POE

##### Méthode A : Tosylation du POE dans le toluène

##### b.2.1- Préparation du tosylate de POE

Dans un ballon tricol sec de 500ml, muni d'un réfrigérant, d'une circulation d'argon et d'une ampoule à addition, placer le POE (~~0,1 mole~~, 16,4g) dans du toluène anhydre (200ml) (Dean-Stark). Maintenir une bonne agitation magnétique et refroidir à l'aide d'un bain de glace-eau. Vérifier que la température est inférieure à 2°C.

Dans l'ampoule à addition, placer la solution de chlorure de tosyte (~~0,1 mole~~, 22,86g) dans la pyridine (80ml). L'addition du chlorure de tosyte s'effectue goutte à goutte pendant une heure. La température du bain de glace-eau doit être gardée inférieure à 2°C pendant l'addition. L'agitation est continuée pendant 24 heures à température ambiante. Ajouter doucement le mélange réactionnel à un litre d'eau et de glace contenant de l'acide chlorhydrique 35% (100ml). Bien agiter et séparer la phase organique. Extraire la phase aqueuse trois fois au chloroforme (250ml). Sécher la phase organique sur du sulfate de sodium anhydre. Filtrer et chasser le solvant à l'évaporateur rotatif. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluaux: trichloroéthane (TCE) puis TCE-dichlorométhane). C'est une huile incolore: 22,4g (70,4%).

**b.2.2- Préparation du POE-5000-Ts [30]**

Le même mode opératoire que b.2.1.

Le POE (0,049mole, 17,3g) a été dissout dans du toluène (200ml) et le chlorure de tosyle (0,059mole, 11,3g) dans la pyridine (50ml). Par chromatographie sur gel de silice (éluants : TCE puis TCE-acétate d'éthyle), le POE tosylé est séparé du POE de départ qui est élué en dernier avec de l'acétate d'éthyle pur.

**Méthode B : Tosylation du POE dans la pyridine**

Une solution de chlorure de tosyle (5,7g,  $2,99 \cdot 10^{-2}$  mole) dans la pyridine (20ml) est ajoutée goutte à goutte et sous agitation, à une solution de POE ( $7 \cdot 10^{-3}$  mole) dans la pyridine (50ml). Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C pendant 12h après la fin de l'addition du chlorure de tosyle. Le mélange réactionnel est traité comme décrit en b.2.1. Le POE-5000-Ts est purifié par filtration sur gel de silice. C'est un solide de couleur jaune, le rendement est de 67%.

**b.3- Quaternisation de la poly (4-vinylpyridine) (P4VP) par les POE-5000-Ts****b.3.1- Partie expérimentale**

Dans une ampoule de 100ml, munie d'un barreau magnétique, on introduit le POE-5000-tosylé (1.90g), de la P4VP (3g) et de l'éthanol (40ml). Ce mélange est dégazé plusieurs fois, puis l'ampoule est ensuite placée, à l'abri de la lumière, dans un bain thermostaté. La durée de la réaction est de 72h. Dans le cas du P4VP-5000-Ts, le milieu réactionnel devient totalement gélifié. Le polymère est précipité dans de l'éther de pétrole (400-600ml). Le polymère obtenu est récupéré par filtration (si c'est un solide) et par décantation si c'est une pâte visqueuse. Le polymère est ensuite purifié par cinq cycles dissolution-précipitation dans les solvants (méthanol) (20ml)/éther (600ml) (ou hexane). Les polymères sont séchés sous vide ( $10^{-2}$ mmHg) à 50°C pendant au moins 48h et/ou par lyophilisation dans de l'eau ou dans du benzène. On vérifie par C.C.M. (éluant: chloroforme) que les polymères (figure 6) ne contiennent aucune trace de tosylate de POE résiduel.

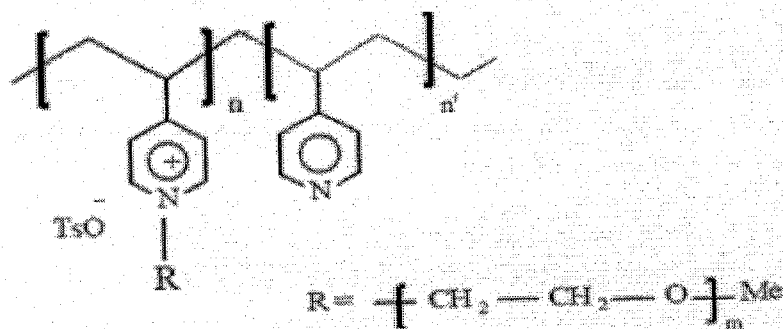


Fig. 6 : Poly(4-vinylpyridine-G-tosylate de polyoxyde d'éthylène)

### b.3.2- Caractérisation du POE-5000-Ts

#### - Analyse par RMN<sup>1</sup>H

L'introduction du groupe tosyle, en bout de la chaîne POE, se traduit par l'apparition de nouveaux signaux à 2,44 (singulet, CH<sub>3</sub> benzylique), à 4,11 (triplet, -CH<sub>2</sub>-O-Ts) et à 7,33 ; 7,79 ppm (d, système A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> aromatique). Le spectre RMN<sup>1</sup>H pour le POE-5000-Ts présente en général les signaux suivants:

δ=2,44 (s, p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3,37 (s, CH<sub>3</sub>-O-); 3,50-3,75 (m, -(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-); 4,15 (t, -CH<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 7,33 (d, H arom. en ortho du méthyle) et 7,79ppm (d, H arom. en ortho du sulfonate).

#### - Analyse élémentaire des POE-5000-Ts

La déficience anormale en carbone, détectée dans les cas du POE-5000-Ts est très minime. Elle proviendrait ~~probablement~~ <sup>évidemment</sup> de l'humidité retenue par cet échantillon. Pour le POE-5000-Ts, le taux expérimental de soufre (0.65%) est inférieure au pourcentage théorique (0.99%) (tableau 3)

Tableau 3: Analyse élémentaire du POE-5000-Ts

| Produit     | Valeurs théoriques |      |    |      | Valeurs expérimentales |      |    |      |
|-------------|--------------------|------|----|------|------------------------|------|----|------|
|             | %C                 | %H   | %N | %S   | %C                     | %H   | %N | %S   |
| POE-5000-Ts | 53,90              | 8,28 | 00 | 3,75 | 52,24                  | 8,50 | 00 | 3,06 |



a)- le spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère P4VP-POE5000Ts dans le DMSO comporte les signaux suivants :

1,2 ppm et 1,6 ppm ( $-\text{CH}$  ,  $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n$ )

3,3 ppm ( $\text{Me}(1)-\Phi$ )

3,4 ppm ( $\text{Me-O-}$ )

3,5 ppm un signal intense de  $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$

8,3 ppm (H aromatique de la pyridine)

6,6 ppm (H aromatique en ortho du  $\text{CH}_3$ , H aromatique en ortho de  $-\text{SO}_3$ )

b) le spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère P4VPPOE5000Ts dans le chloroforme :

8,3 ppm (H aromatique de la pyridine)

7,27 ppm Hydrogène de chloroforme

6,2 ppm (H aromatique en ortho du  $\text{CH}_3$ ) blindé

6,4 ppm (H aromatique en ortho de  $-\text{SO}_3$ ) plus dé blindé

3,7 ppm un pique intense de  $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$

3,4ppm ( $\text{Me-O-}$ )

2,2 ppm ( $\text{Me}(1)-\Phi$ )

1, 2 ppm et 1,6 ppm ( $-\text{CH}$  ,  $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n$  )

**Références bibliographiques**

1. C.B.Arends, J. Chem. Phys., 39,1093 (1963).
2. J.Harmon (to Dupont), U.S. Pat. 2, 491, 472 (1949).
3. J.E. Pritchard (to philips Petroleum). U.S. Pat. 2, 862, 902 (1951).
4. J.M Grim (to Koppers), U.S. Pats. 2, 594, 913 (1952). et 2, 673, 194 (1954).
5. A.H. Greer (to permutit), U.S. Pats. 2, 801,223. et 2, 801, 224 (1957).
6. W.Gumlich (to I.G.Farbenindustrie), German Pat. 695, 098 (1940).
7. J.L Azerlosa (to Hercules), U.S. Pat. 2, 654, 671 (1953).
8. P.J. Canterino, (to philips Petroleum). U.S. Pat. 3, 025, 234 (1962).
9. R.R Dreisbach et J.L.Long (to Dow Chemical), U.S. Pat. 3, 011, 917 (1961).
10. G.Berg, H.Blumel, et M.Glothe (to Chemische Werke Huls), U.S. Pat. 3, 476, 642 (1969).
11. Grosius, Y.Gallot et A.Skoulios, makromol. Chem 132, 35 (1970).
12. A. E. Binkset A. Sharples, J. Polym. Sci. Part A-2, 6, 407 (1968).
13. L.Y.Chow et R.M .Fuoss, J.Polym.Sci. 27, 569 (1970).
14. R.K.Joshi. L.Krasnec et I.Lacko, Helvetica Chem.Acta,54, Fasc. 1, 112 (1971)
15. E.M. Kosower et J.A.Skorcs. J.A.C.S., 82, 2195 (1960).
16. B.D. Coleman et R.M. Fuoss, J.A.C.S., 77, 5472 (1955).
17. N. Menshutkin, Z. physik.Chem., 6. 41 (1980).
18. N.Kawabata, E.Natsuhara, I.Higuchi et J.Yoshida, Bull.Chem.Soc.Japan, 56,1012 (1983).
19. E.A. Boucher et C.C. Mollet, J.C.S., Faraday Trans., 78, 75 (1982).
20. D. E. Feuton, J. M. Parker et P. V. Wright, Polymer, 14, 589 (1973).
21. E.A. Boucher et C.C. Mollet, J. Polym. Sci. 15, 283 (1977).
22. E.A. Boucher, E.K. Khosravi et C.C. Mollet, J.C.S., Faraday Trans I, 75, 1728 (1979).
23. R.M. Fuoss, M Watanabe et B. D. Coleman, J. Polym. Sci., XVLIII, 5 (1960).
24. E. Tsuchida et S. Irie, J. J. Polym. Sci., polym.Chem.Ed., 11,789 (1983).
25. B.L. Papke, M.A. Ratner et D.F. Shriver, J. Electrochem. Soc., 129, 1694 (1982).
26. D. W. Xia and J. Smid, J. Polym. Sci.-Polym. Letters Ed., 22, 617 (1984).
27. McGibbon, A. J. Rostron et A. Sharples, J. Polym. Sci. Part A-2, 9, 569 (1971).
28. E. Y. Kirch, O. P. Komarova, G. M. Lukovkin, Eur. Polym. 19. 1405 (1973).
29. Handbook of Chemistry et physics, C. D. Hodgman, R. C. Weast et S. M.Selby, 1<sup>st</sup> ed. Chemical Rubber Pub, (1959-60).
30. A.Mansri, Doctorat d'état ès-sciences, Université de Tlemcen, Algérie (1995).

## **CHAPITRE II**

### **Rappels bibliographiques sur la corrosion**

## I. Origine et facteurs de la corrosion

### I.1- Définition de la corrosion

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, ce qui implique 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 [1].

### I.2- Formes de corrosion

Parmi les formes de corrosion, généralement cités dans la littérature [2],  
La corrosion uniforme : perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface (métaux exposés en milieux acides).  
La corrosion par piqûre : produite par certains anions, notamment les chlorures.  
La corrosion sous contrainte : fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

## II- Inhibiteurs de la corrosion

### II.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 ajoutée à un environnement en faible concentration [3].

### II.2- 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 [4]. 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 (-NH<sub>2</sub>),
- le radical mercapto (-SH),
- le radical hydroxyle (-OH),
- le radical carboxyle (-COOH).

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 dissolvent 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<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyde OH<sup>-</sup>.

### II.3- Mode d'adsorption

#### II.3.1- Adsorption physique (physisorption)

Il est encore appelé physisorption (formation de liaisons faibles). Trois types de forces sont à distinguer :

- \* les forces de dispersions (Van der Waals) toujours présentes.
- \* les forces polaires, résultantes de la présence de champ électrique.
- \* les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyles ou amines.

#### II.3.2- Adsorption Chimique (chimi-sorption)

Consiste à la mise en commun d'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 absorbées. La chimi-sorption est un mécanisme irréversible.

### III. 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 [5]. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption.

#### III.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  $\theta$  et que la fraction non recouverte  $(1-\theta)$  réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur. Le rapport  $(\theta/(1-\theta))$  est lié à la concentration par l'équation de Langmuir.

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

où A est une constante indépendante de la température, C est la concentration de l'inhibiteur en solution et  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  l'énergie libre d'adsorption.

Expérimentalement la variation  $\log(\theta/(1-\theta))$  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  $\theta$ .

#### III.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 :

$$\Delta G_{\theta} = \Delta G_0 - f.R.T. \theta \quad (2)$$

$$\Delta G_{\theta} \text{ pour } \theta > 0 \quad \text{et} \quad \Delta G_0 \text{ pour } \theta = 0$$

$$\theta = 1/f \log (1 + b.C) / (1 + \exp. (-f)) \quad (3)$$

Où  $b$  est une constante et  $f$  est un paramètre d'énergie définie par

$$f = 1/RT .d (\Delta G_{\theta}) / d\theta \quad (4)$$

Si  $f$  est grand, il existe un domaine de valeur de  $C$  pour lesquels  $b C \gg 1$ ; l'équation devient alors :

$$\theta = 1/f \ln b . C \quad (5)$$

### III.3- Isotherme de Frumkin [6]

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 :

$$\theta / (1 - \theta) \exp (-f \theta) = K.C \quad (6)$$

Où  $K$  est la constante d'équilibre de l'adsorption et  $f$  est paramètre d'énergie.

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

Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. La constante  $K$  est reliée à l'énergie d'adsorption par la relation suivante :

$$K = (1 / 55.5) \exp. d (\Delta G_{\theta}) / RT \quad (7)$$

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  $f \gg 0$ .

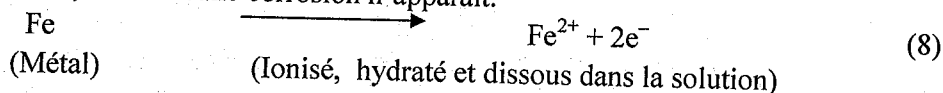
## IV. Généralités sur la corrosion du fer

Le fer est le métal le plus utilisé dans l'industrie, surtout sous forme d'acier. C'est un métal très ductile et malléable qu'on peut modeler sans avoir à le faire fondre. Pour extraire le fer métallique des minerais, où il se trouve principalement à l'état d'oxyde ferrique. Il faut séparer l'élément fer de l'oxygène. La dissolution est réalisée à plus de 1000°C au moyen d'un traitement de réduction par le carbone. Le fer brut, traité d'une certaine manière, se transforme en alliage qui présente des qualités supérieures et qui est adapté pour la plupart des usages.

Le fer subit une importante corrosion à l'état d'abandon, ce qui explique qu'il subsiste peu d'objets anciens façonnés dans ce métal, comparativement à ce qui sont en or, en argent,...

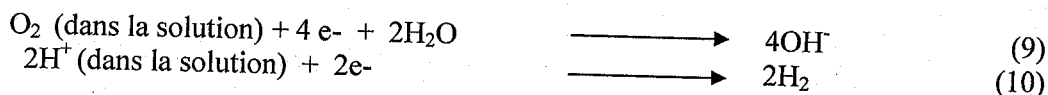
### IV.1- Mécanisme de corrosion du fer

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte, des sites anodiques et cathodiques se créent à la surface du métal et un courant commence à passer entre eux. Ce courant représente une perte de métal qui est la conséquence de la dissolution. Si ces sites ne se créent pas spontanément, alors aucune corrosion n'apparaît.



Pour que cette réaction ait lieu, un processus simultané de réduction, c'est-à-dire un gain d'électron, doit avoir lieu au niveau d'un site cathodique. Une pile électrolytique peut être le siège des deux réactions, qui dépendent l'une de l'autre.

Dans le cas de la corrosion humide, les deux réactions cathodiques les plus connues sont la réduction de l'oxygène dissous et la libération de gaz hydrogène produit lors de la réaction des ions hydrogène. Ceci peut être écrit sous la forme suivante :



Les réactions de réduction dépendent de la présence des espèces nécessaires et du potentiel électrochimique du métal.

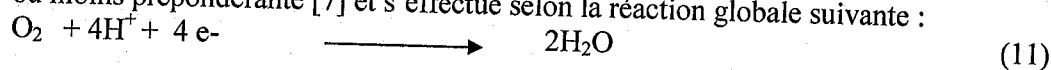
#### IV.2- Corrosion du fer en milieu acide

Dans le domaine de potentiel situé autour de l'équilibre, il existe la réaction anodique de dissolution du fer et parallèlement, la réaction cathodique de réduction. En milieu acide celle-ci consiste souvent en la réduction du proton  $\text{H}^{+}$  en hydrogène.

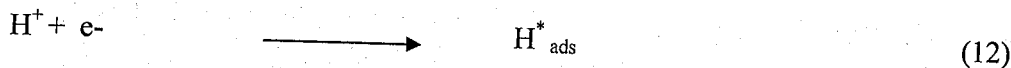
##### IV.2.1- Mécanisme de la dissolution cathodique du fer

Le processus cathodique intervient au cours de la corrosion du fer en milieu acide. Il consiste en la réduction du milieu donc des protons  $\text{H}^{+}$  et de l'oxygène dissous.

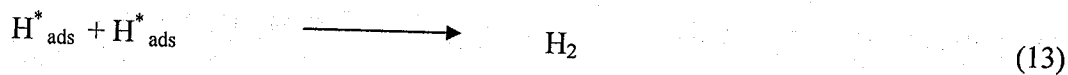
En solution acide aérée, la réaction de réduction de l'oxygène intervient de façon plus ou moins prépondérante [7] et s'effectue selon la réaction globale suivante :



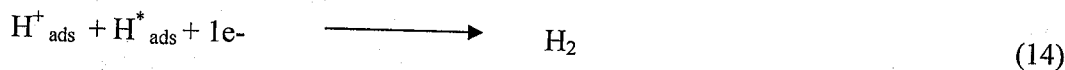
Lorsque la solution est désaérée, comme ce sera toujours le cas dans l'étude présentée, seule existe la réaction de réduction du proton. Elle fait intervenir un mécanisme à plusieurs étapes. En effet, la réduction électrochimique des protons produit des atomes d'hydrogène qui s'adsorbent à la surface du fer :



Ces atomes d'hydrogène, produits par la réaction de Volmer, peuvent évoluer de deux manières différentes :  
par une recombinaison chimique de  $\text{H}^{*}_{\text{ads}}$  pour donner  $\text{H}_2$  ; c'est la réaction de Tafel :



Par une réaction électrochimique constituant l'étape heyrovsky :



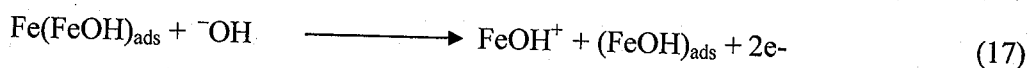
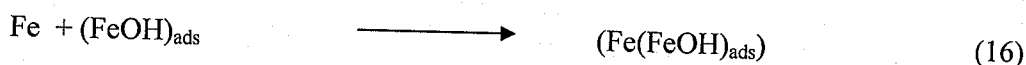
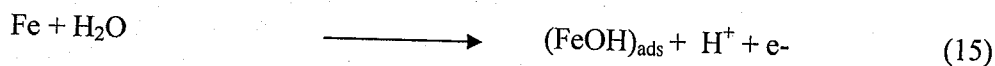
Ainsi, deux mécanismes sont envisageables pour ce qui concerne la réduction de  $H^+$ , **Volmer-Tafel** ou **Volmer-Heyrovsky**.

Sur le fer en milieu acide, le mécanisme semble se faire selon Volmer-Heyrovsky [8,9].

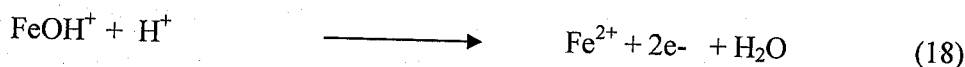
#### IV.2.2- Mécanisme de la dissolution anodique du fer

Le mécanisme de la dissolution du fer en milieu acide s'effectue en plusieurs étapes, faisant intervenir un ion fer monovalent et des intermédiaires de réaction. Ces mécanismes ont pour objet l'interprétation simultanée du passage du métal en solution à l'état ferreux et du rôle décisif du pH sur la vitesse de la réaction globale.

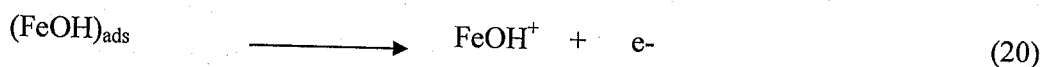
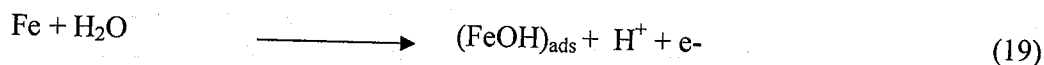
Le processus anodique proposé par Heusler [10] conduit à la formation du catalyseur  $(FeOH)_{ads}$  à partir de  $OH^-$ .



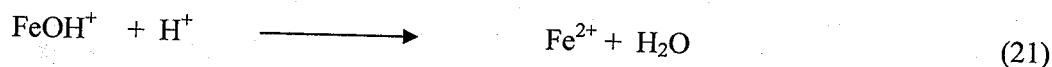
Etape limitante :



L'influence de l'activité de la surface, c'est-à-dire de son état physique et très important : un métal impur ou riche en défauts de surface (inhomogénéités, cristallographiques, dislocations) favorise la mise en place du mécanisme de Heusler [11]. Dans le cas inverse, c'est le mécanisme proposé par Bockris [12] décrit ci-dessous qui a lieu préférentiellement :



Étape limitante :



Lorsque le potentiel devient plus anodique ou lorsque le pH augmente, les processus de dissolution du fer font apparaître des étapes de dissolution du fer font apparaître des étapes de transition, pré passivation et passivation qui prennent en compte différents intermédiaires anodiques  $[(FeOH)_n]_{ads}$  avec  $n = 1, 2, 3$  [13].

#### IV.3- Inhibition de la corrosion du fer et des aciers en milieu acide

Le fer et les aciers sont les plus utilisés dans l'industrie. Les chercheurs se sont alors depuis longtemps intéressés à l'étude de la corrosion de ces métaux dans différents milieux réactionnels [14-15].



Le milieu acide en particulier a fait l'objet d'un grand nombre d'études. Ce sont les inhibiteurs organiques qui sont les plus couramment utilisés [16-17]. En milieu acide, les composés contenant des atomes d'azote sont les plus utilisés comme inhibiteurs de la corrosion du fer et des aciers. L'inhibition de la corrosion du fer en milieu  $\text{HNO}_3$  par des dérivés du furfural (hydrazones) a été étudiée par des méthodes électrochimiques [18]. Les résultats montrent que ces inhibiteurs sont de types mixtes. La contribution à l'adsorption des groupements fonctionnels de ces composés augmente avec la longueur de la chaîne.

L'étude de l'inhibition de la corrosion du fer par le N-vinilpyrrolidone (NVP) et son polymère polyvinilpyrrolidone (PVP) a été réalisée dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [19]. Les résultats obtenus ont permis de retenir le PVP comme meilleur inhibiteur.

### Références

- 1- K. E. Heusler, D. Landlot, S. Trassati, *Pure and Appl. Chem.*, 61, 19 (1989).
- 2- M. Fontana, Corrosion engineering, 3<sup>rd</sup> edition, Mc Graw Hill International Edition, New York, 556 (1987).
- 3- NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4, 79-80 (1965)
- 4- C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere, G. Beranger, G. H. Mazilles, *Mécanique et Ingénierie des Matériaux*. Lavoisier. Paris, Hermes Science Publications, 245-266 (2002).
- 5- G. Trabaneli, G. Bruno, C. Monticelli et M. Foganelo, *Proc. Int. Congr. Met. Corr.*, 4 134, (1984).
- 6- A.N. Frumkin. *Z. Phys. Chem*, 166, 466 (1925)
- 7- J. Pagetti, thèse de docteur es Sciences-physique, Paris, (1970)
- 8- A. Caprani ; I. Eppelboin ; Ph. Morel ; H. Takenouti, *Proc. 4<sup>th</sup> Eur. Symp. Corr. Inh. Ferrara Italy*, 517 (1975).
- 9- B. Veissiere ; J.L. Philippart ; J. Pagetti, *Electrochem. Acta*, 36 615 (1991)
- 10- K.E. Heusler, *Z. Electrochem.*, 62, 582 (1958).
- 11- P. Gupta, R.S. Chaudary, T. K. G. Namboodhiri et B. Prakash, *Corrosion*, 40, 33 (1948).
- 12- J. O'M. Bockris ; D. Drazic, *Electrochim. Acta*, 7, 293 (1962)
- 13- G. Bech-Nielsen; M. Mogensen; J.C. Reeve, *Werkst. Korros*, 31, 340 (1980).
- 14- J. Crolet et L.X. Cheng, 42, 1303 (2000).
- 15- K.S. Siow, T. Y. Song, H. Qiu. *Anti-corr. Methods & Mater*, 48, 31 (2001).
- 16- S. Rajendran, B.V. Apparao et N. Palaniswamy *Anti-Corr. Methods Mater.*, 47, 359, (2000).
- 17- B. Rohira, G. Kaur et G. Singh, *Bull. Electrochem.*, 12, 109 (1996).
- 18- A.K. Mohamed, K.M. Ibrahim et M.N.H. Moussa, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 128, 496 (1991).
- 19- Abo El Khair et B. Mostafa, *Corr. Prev. Control*, December 14 (1983).

## **CHAPITRE III**

# **Méthodes d'études et Conditions Expérimentales sur la Corrosion**

Dans ce chapitre, nous allons décrire les techniques électrochimiques expérimentales, utilisées pour étudier le phénomène de corrosion du fer armco en l'absence et en présence des inhibiteurs en milieu acide.

Nous utilisons dans un premier temps les mesures gravimétriques, puis la méthode électrochimique par extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité potentiel.

### I. Mesure de la vitesse de corrosion

La mesure par pertes de masse permet d'évaluer la vitesse de corrosion ou la densité de courant de corrosion qui sont mesurés en fonction du temps d'immersion. En effet, la vitesse de corrosion  $V_{\text{corr}}$  est donnée par l'expression suivante :

$$V_{\text{corr}} = \Delta m / t.S \text{ (mg.cm}^{-2} \text{ .h}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

$\Delta m$  : perte de masse (exprimée en mg)

$t$  : temps d'immersion (exprimé en heure)

$S$  : surface (exprimée en  $\text{cm}^2$ )

La densité de courant peut être déterminée par la loi de Faraday :

$$I_{\text{corr}} = \Delta m.nF / M.t.S \text{ (}\mu\text{A.cm}^{-2}\text{)} \quad (2)$$

Où  $n$  : nombre d'électrons échangés

$F$  : 96500 C

$M$  : masse molaire du métal.

Deux types d'essais servent à déterminer la vitesse de corrosion en milieu liquide.

- les essais par immersion.
- les essais par électrochimie.

#### I.1- Essais par immersion (gravimétrie)

La méthode gravimétrique reflète le mieux le phénomène de la corrosion tel qu'il est dans l'état réel. Cependant le principal inconvénient de cette méthode réside dans la difficulté devant laquelle on se trouve souvent pour éliminer complètement les produits de corrosion sans enlever le métal non attaqué.

L'essai par immersion regroupe différentes méthodes utilisées pour mesurer la masse corrodée, gravimétrie, analyse de la solution, mesure de la résistance ohmique d'un échantillon mince, mesure du volume de gaz consommés ( $O_2$ ) ou produits ( $H_2$ ).

La figure 1 montre un dispositif souvent utilisé pour des essais d'immersion. Plusieurs échantillons sont placés sur un support métallique, puis plongés dans une solution corrosive maintenue à une température constante. Un condensateur évite les pertes de liquide par évaporation. Dans un tel essai, on mesure la perte de poids des échantillons après un temps d'exposition défini. Afin de ne pas fausser les mesures, l'échantillon doit être débarrassé des produits de corrosion solides. La littérature [1-2] indique différentes solutions de décapage.

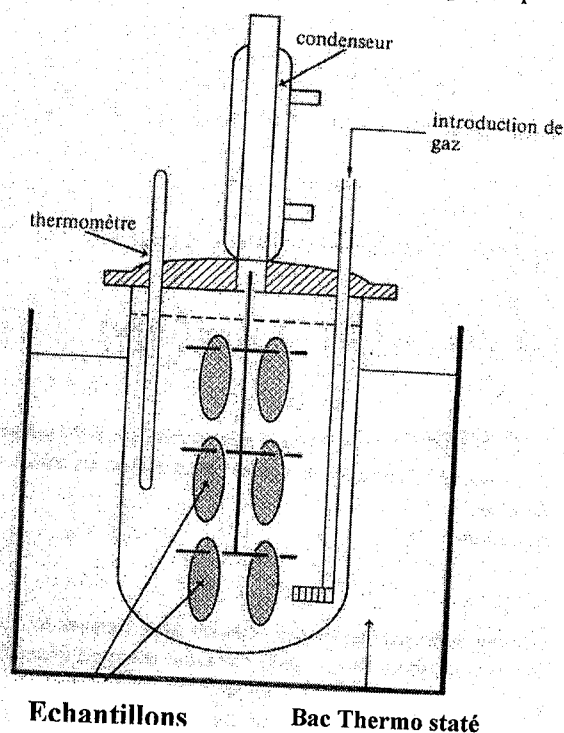


Fig.1 Dispositif expérimental pour essais de corrosion par immersion

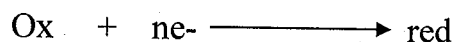
## I.2- Essais électrochimiques

Les essais par immersion ne donnent pas d'indication sur les mécanismes réactionnels longs dans des milieux corrosifs. Les essais électrochimiques n'ont pas ces inconvénients. Dans les cas contrôlés par des réactions de transfert de charges. On distingue deux méthodes expérimentales.

- l'extrapolation des droites de Tafel.
- La mesure de la résistance de polarisation.

### I.2.1- Extrapolation des droites de Tafel

Soit une réaction électrochimique:



L'équation fondamentale de Butler-Volmer appliquée à ce système s'écrit :

$$I = I^{\circ} [\exp. ((1-\beta) n F \Delta E / RT) - \exp. (-\beta n F \Delta E / RT)] \quad (3)$$

$$I = I_{ox} - I_{red} \quad (4)$$

I : intensité du courant global correspond à la surtension  $\Delta E$

$I_{ox}$  : intensité du courant d'oxydation

$I_{red}$  : intensité du courant de réduction

$I^{\circ}$  : courant d'échange

$\beta$  : Coefficient de transfert

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

F : Faraday

N : nombre d'électron mis en jeu

La différence entre le potentiel de corrosion de l'électrode étudiée et le potentiel qu'elle prend lorsqu'un courant de polarisation lui est imposé, il est appelée « surtension :  $\Delta E$  ». La courbe intensité - potentiel traduit donc, en fonction de la surtension cathodique ou anodique de l'électrode, la variation de la quantité :

$$I = | I_{anodique} | - | I_{cathodique} |$$

Pour de grande valeur de la surtension ( $\Delta E > 100\text{mV}$ ) on a :

$$I = I^{\circ} [\exp ((1-\beta) n F \Delta E / RT)] \quad (5)$$

$$= I^{\circ} \exp KE \quad (6)$$

Où  $I^{\circ}$  et K : constantes

Si l'on prend le logarithme de l'équation (6), on obtient l'équation bien connue de Tafel:

$$E = b \log I + b' \log I^{\circ} \quad (7)$$

Qui montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité.

Quand la surtension est nulle  $E = E_{corr}$  ;  $I = I_{corr}$ . Ainsi, l'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion fournit le courant de corrosion  $I_{corr}$ . De même, l'extrapolation de  $E = E_{eq}$  des deux couples redox engagés conduit à la détermination du courant d'échange  $I^{\circ}$  de  $H^+ / H_2$  ou de  $Mn^+ / M$ , comme le montre la figure 2 :

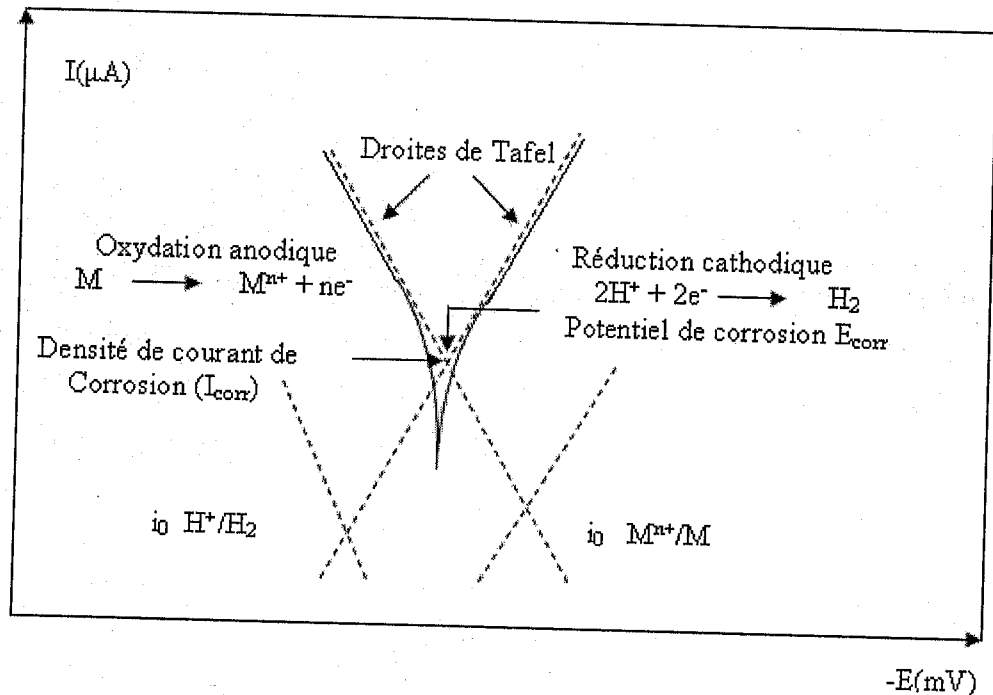


Fig. 2 : courbe de l'intensité en fonction du potentiel. (Densité de courant anodique et cathodique d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique))

### I.2.2- Mesure de la résistance de polarisation

La détermination de la résistance de polarisation  $R_p$  est simple, rapide et facile à mettre en œuvre. L'état de surface de l'électrode de travail n'est pas perturbé par la faible surtension imposée à l'échantillon.

La mesure de la résistance de polarisation  $R_p$  a été effectuée dans le cas de l'interface fer / polymère /  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Au voisinage du potentiel de corrosion ( $\pm 10\text{mV}$  autour de  $E_{\text{corr}}$ ), il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodiques, et par suite d'assimiler la courbe courant - tension globale à une droite de pente égale à  $R_p$  (fig. 2).

En appliquant la relation (7) au potentiel de corrosion, on obtient:

$$E_{\text{corr}} = b \log I_{\text{corr}} + b' \log I^{\circ} \quad (8)$$

La différence  $E - E_{\text{corr}} = \Delta E$  donne

$$\Delta E = b \log (I / I_{\text{corr}}) \quad (9)$$

Si la variation de E s'effectue dans le sens cathodique on aura:

$$\Delta E = b_c \log (I_c / I_{\text{corr}}) \quad (10)$$

D'où

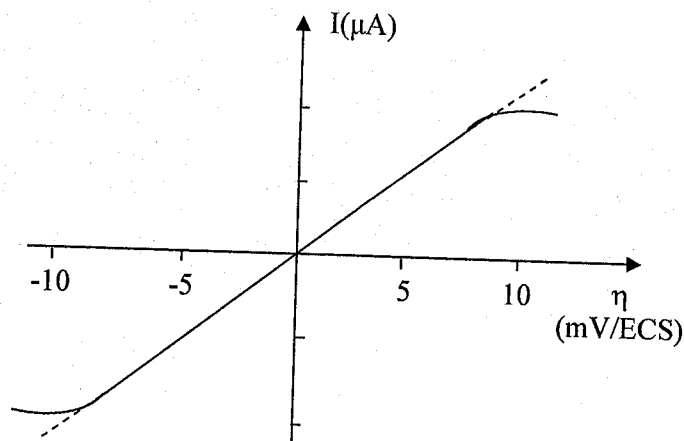
$$I_c / I_{\text{corr}} = \exp (2.3 \Delta E / b_c) \quad (11)$$

Par contre, si la variation s'effectue dans le sens anodique :

$$\Delta E = - b_a \log (I_a / I_{\text{corr}}) \quad (12)$$

D'où

$$I_a / I_{\text{corr}} = \exp (-2.3 \Delta E / b_a) \quad (13)$$



**Fig. 3 :** principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation

Posons  $I = I_c - I_a$ .

$$I = I_{\text{corr}} [\exp (2.3 \Delta E / b_c) - \exp (-2.3 \Delta E / b_a)] \quad (14)$$

Pour des valeurs très faibles de E, un développement au premier ordre des termes exponentiels donne :

$$\Delta I = 2.3 (b_a + b_c / b_a - b_c) \Delta E \cdot I_{\text{corr}} \quad (15)$$

$$\Delta E / \Delta I = R_p = ((b_a - b_c) / 2.3 (b_a + b_c)) \cdot I / I_{\text{corr}} \quad (16)$$

$$= K / I_{\text{corr}}$$

L'expression (16) est la relation établit par Stern et Geary [3], la figure 3

Précise la méthode graphique du calcul du rapport  $(\Delta E / \Delta I)$ .

Dans le cas particulier, si la relation cathodique est sous contrôle diffusionnel pur,  $b_c$  tend vers l'infini et l'équation (16) devient:

$$R_p = (b_a / 2.3) \cdot I / I_{corr} \quad (17)$$

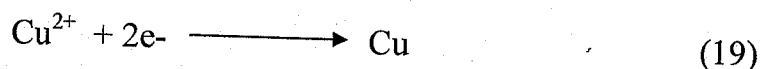
De même, si la relation anodique est sous contrôle diffusionnel pur,  $b_a$  tend vers l'infini et l'équation (16) devient:

$$R_p = (b_c / 2.3) \cdot I / I_{corr} \quad (18)$$

La méthode de mesure de  $R_p$  est rapide en raison de la simplicité du principe mais l'interprétation de ces mesures est très souvent délicate. Mansfield [4] a montré que même si la solution est modérément conductrice, l'erreur à la polarisation est parfois sévère.

### I.3- Electrode simple et électrode mixte [5]

Lorsque dans un système métal - milieu une seule réaction d'électrode se produit à la surface, on qualifie ce système d'électrode simple. C'est le cas du Cuivre immergé dans une solution de sulfate de cuivre désaérée, légèrement acide.



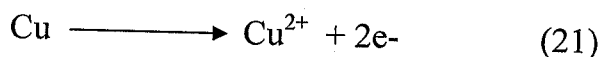
Le potentiel au repos correspond au potentiel que prend spontanément une électrode, en l'absence d'un courant externe. Pour une électrode simple, le potentiel au repos équivaut au potentiel réversible,  $E_{corr}$ .

Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel au repos un courant électrique traverse l'interface électrode - électrolyte. La surtension  $\eta$  correspondant à l'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel réversible d'une réaction d'électrode.

$$\eta = E - E_{corr} \quad (20)$$

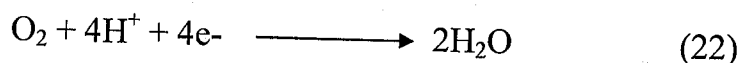
Une surtension positive indique qu'un courant anodique traverse l'interface ; négative, elle signifie un courant cathodique.

Le plus souvent, plusieurs réactions d'électrodes peuvent avoir lieu simultanément dans un système métal - milieu. Un tel système est appelé électrode mixte. Si dans l'exemple précédent, on aère la solution de sulfate de cuivre, deux réactions partielles apparaissent au potentiel de repos ; désormais le cuivre s'oxyde:

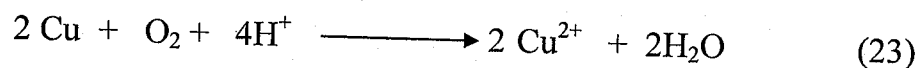


Et de l'oxygène se réduit:





D'où la réaction globale



Le cuivre subit donc une corrosion sans courant extérieure. On appelle le potentiel au repos d'une électrode mixte qui subit une corrosion, potentiel de corrosion. Sa valeur se situe entre les potentiels réversibles des réactions partielles. Contrairement au potentiel réversible qui est une quantité thermodynamique, le potentiel de corrosion est une quantité cinétique. Il dépend des paramètres qui dictent la rapidité des réactions cathodique et anodique présentes.

La polarisation  $\zeta$  exprime l'écart entre le potentiel d'une électrode mixte polarisé et son potentiel de corrosion. Une polarisation non nulle signifie la présence d'un courant anodique ( $\zeta > 0$ ) ou cathodique ( $\zeta < 0$ ).

$$\zeta = E - E_{\text{corr}} \quad (24)$$

#### I.4- Courbes de polarisation

La vitesse des réactions d'électrode dépend du potentiel. Par ailleurs, elle varie linéairement avec la densité du courant, selon la loi de Faraday.

La densité de courant mesurée en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions d'électrode en jeu.

- Contrôle du potentiel

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (à étudier) et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode. La densité de courant  $i$  est égale au courant mesuré  $I$ , divisé par la surface  $A$  de l'électrode de travail :

$$i = I/A \quad (25)$$

- Contrôle du courant

Pour déterminer une courbe de polarisation galvanostatique on utilise une source de courant continue, appelé galvanostat, qui permet d'imposer un courant constant, on mesure l'écart de potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence. Un voltmètre à haute impédance d'entrée, appelé électromètre ( $\geq 10\text{M}\Omega$ ), selon le mode de branchement électrique peut servir comme potentiostat ou galvanostat [1-2] (fig. 4)

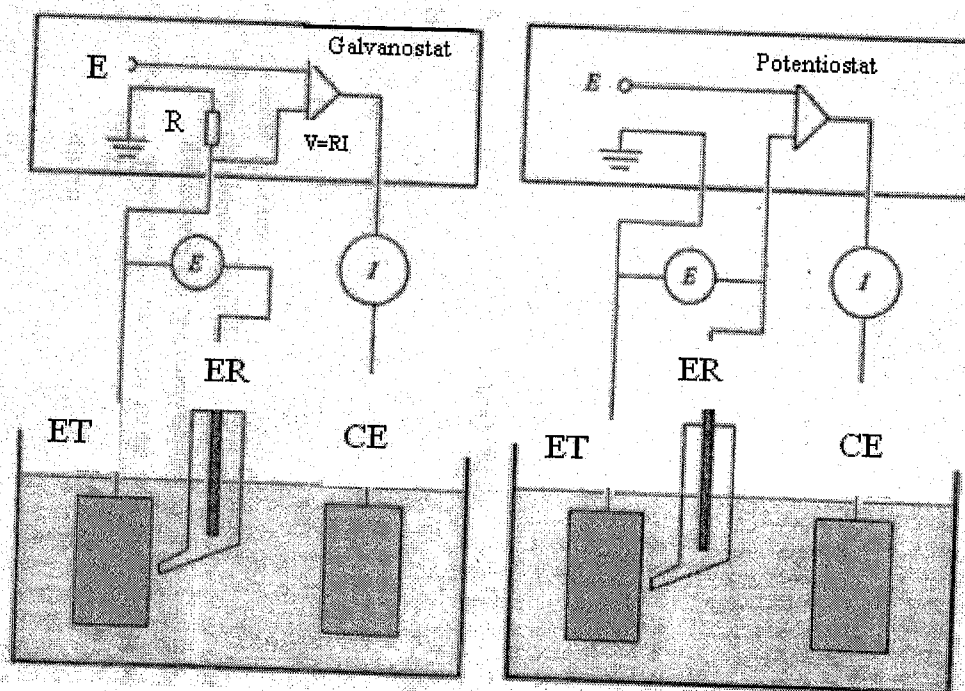


Fig 4 : Dispositifs de mesure d'une courbe de polarisation galvanostatique ou potentiostatique. ET: Electrode de travail, ER: Electrode de référence, CE: Contre Electrode.

**Références bibliographiques**

1. Norme ISO 8407 (1991).
2. W.H. Ailor, Handbook on Corrosion Testing and Evaluation. The Electrochemical Society Inc. Princeton N.J. p.136 (1971).
3. M.Fontana, Corrosion engineering. 3<sup>rd</sup> ed, Mc Graw Hill Intern. Ed., N.Y, 556 (1987).
4. Z.Galus, Fundamentals of Electrochemical Analysis, Ellis Horwood Limited. N.Y, (1976).
5. D. Landolt, Presses Polytechniques et Univ. Romandes ch-1015 Lausanne (1997).

## **Chapitre IV**

# **Application des Polymères à la Protection des Surfaces Métalliques**

## I. Introduction

Les processus chimiques de nettoyage des surfaces métalliques sont largement répandus dans le domaine industriel pour réduire la vitesse de corrosion sur les surfaces métalliques dans des milieux acides concentrés à des températures élevées entre 60 et 95°C. Les inhibiteurs sont très utilisés pour protéger les métaux contre l'attaque acide. Il est connu que les composés organiques contenant les groupes fonctionnels électronégatifs et des électrons  $\pi$  dans les triples ou les doubles liaisons conjuguées sont habituellement de bons inhibiteurs. Les hétéroatomes comme le soufre, le phosphore, l'azote et l'oxygène, présents dans une structure à cycle aromatique sont les centres principaux d'adsorption. Un survol de la littérature [1-4] indique que les dérivés de la pyridine sont des inhibiteurs efficaces de la corrosion. En outre, les polymères dérivés de la pyridine, des imines et des imidazoles constituent également une classe importante des inhibiteurs de corrosion [5-11]. Récemment, les résultats encourageants, obtenus par l'addition des dérivés du poly(4-vinylpyridine) (P4VP) vis à vis de la corrosion du fer pur dans les milieux acides nous ont incités à modifier la structure moléculaire de ce polymère, en introduisant le groupe poly(oxyde d'éthylène) [12-15]. Le P4VP et ses dérivés, le poly(4-vinylpyridine-G-poly-3-oxyde-ethylene) (P4VPPOE) [13] et le bromure d'isopentyl de poly (4-vinylpyridine) P4VPIPBr [14] se sont avérés de très bon inhibiteurs de la corrosion du fer pur dans  $H_2SO_4$  (1M). Dans ce travail, on envisage d'étudier l'effet du bromure d'isopentyl de poly(4-vinylpyridine) (P4VPIPBr) et du poly (4-vinylpyridine-G-poly-3-oxyde-ethylene) tosylé (P4VPPOETs) sur la corrosion du fer dans  $H_2SO_4$  (1M) et à observer la corrélation entre la structure moléculaire et leur action inhibitrice. Le comportement du fer dans  $H_2SO_4$  (1M) avec et sans inhibiteurs est étudié, par mesures gravimétriques, résistance de polarisation, potentiodynamique et spectroscopie électrochimique d'impédance (EIS).

## II. Détails expérimentaux

### II.1. Préparation des inhibiteurs

#### II.1.1. Préparation de la série P4VPIPBr

Le P4VP est préparé par polymérisation radicalaire de la 4-vinylpyridine dans le méthanol [10]. Le polymère est fractionné par précipitation partielle de la solution de méthanol avec de l'éther diéthylique. Le P4VPIPBr est obtenu par mélange du P4VP au bromure d'isopentyle (IPBr) dans le chloroforme ( $CHCl_3$ ) dans un bain thermo staté (70°C). Le P4VPIPBr est obtenu avec trois degrés de quaternisation (6%, 18% et 79%).

Le P4VPIPBr (I) à (6%), le P4VPIPBr (II) à (18%) et le P4VPIPBr (III) à (79%) sont obtenus respectivement après (3h, 24h et 72h).

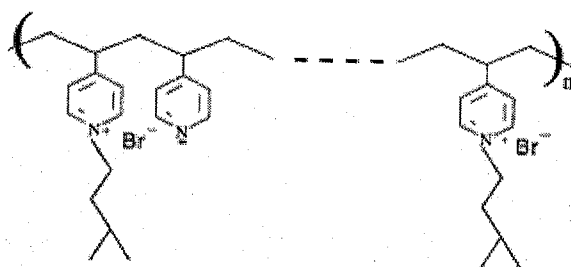


Fig.1 Structure moléculaire de P4VPIPBr

Le P4VPIPBr est précipité dans l'éther, lavé dans l'éthanol, puis précipité plusieurs fois dans l'éther et séché. La structure est vérifiée par des spectres de NMR et IR. Le poids moléculaire est estimé par la technique de la viscosité en utilisant l'éthanol comme solvant [11]. Les P4VPIPBr (I), (II) et (III) de poids moléculaires respectifs  $4,2 \times 10^5$ ;  $4,7 \times 10^5$  et  $7,16 \times 10^5$  g/mol, ont été obtenus respectivement.

### II.1.2. Préparation de (P4VPPEO5000Ts) Fe

Le fer (99,5%, ¼ d'épaisseur 0,05 centimètres, Cambridge, Angleterre) a été utilisé. La solution agressive  $H_2SO_4$  (1M) est préparée par dilution avec de l'eau bidistillée d'une solution concentrée à 98%. Le poly(4-vinylpyridine-G-poly(3-oxo-ethylene)) tosylé P4VPPEO5000Ts, étudié comme inhibiteur de corrosion est synthétisé, épuré et caractérisé selon le mode opératoire suivant :

Le Poly(4-vinylpyridine) (P4VP) est préparé par polymérisation radicalaire du 4-vinylpyridine dans le méthanol, sous vide, en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur [16]. Le polymère est fractionné par précipitation partielle de la solution dans le méthanol avec de l'éther éthylique. Le P4VPPEO5000Ts a été obtenu en mélangeant le poly(4-vinylpyridine-G-poly(3-oxo-ethylene)) tosylé (P4VPPEO5000Ts) dans l'éthanol dans un bain thermostaté (70°C) après 72 h.. Il a été précipité dans l'éther, lavé dans l'éthanol, puis précipité plusieurs fois dans l'éther et séché. La structure est caractérisée par des spectres RMN et IR. Le poids moléculaire est estimé par la technique de la viscosité en utilisant l'éthanol comme solvant [17]. Le poly(4-vinylpyridine-G-poly(3-oxo-ethylene)) Tosylé P4VPPEO5000Ts de poids moléculaire moyen 5000 g/mol. La structure moléculaire du P4VPPEO5000Ts nouvellement synthétisé est donnée dans la fig.2.

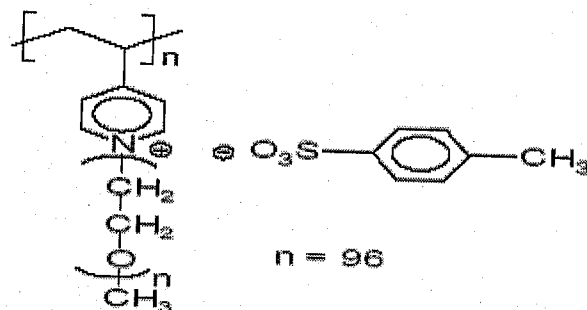


Fig.2 Poly(4-vinylpyridine-G-tosylate de polyoxyde d'éthylène)

## II.2. Produits chimiques

Des échantillons purs de fer (pureté 99,5%, d'épaisseur 0,05 centimètres, Cambridge, R-U) sont polis avec du papier d'émeris verre (différents granulométries), lavés complètement avec de l'eau bi-distillée, dégraissés et séchés avec de l'acétone. La solution agressive ( $H_2SO_4$ , 1M) est préparée par dilution de  $H_2SO_4$  analytique 98% dans de l'eau bi-distillée.

## II.3. Techniques utilisées

Des mesures gravimétriques sont effectuées dans une double cellule de verre en pyrex équipée d'un thermostat. Le volume de la solution est de  $100\text{ cm}^3$ . Les échantillons de fer utilisés ont une forme rectangulaire ( $2 \times 1 \times 0,1\text{ cm}^3$ ). Ces échantillons de fer sont polis successivement avec du papier fin d'émeris, de plus rincés avec de l'eau distillée, dégraissés et séchés avant d'être pesés et immergés dans un milieu corrosif. La durée d'immersion est de 6h à 298 K. 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  $1\text{ cm}^2$ . Une électrode au calomel saturée (SCE) et une électrode en platine sont utilisées, respectivement comme référence et électrodes auxiliaires. La cellule est thermostatée à  $298 \pm 1\text{ K}$ . 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 30mn d'immersion, vers des 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  $E_{\text{corr}}$ . Le courant résultant est tracé

en fonction du potentiel. Les valeurs de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) sont obtenues à partir de la courbe potentiel-courant.

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

$$E_w \% = \left( 1 - \frac{W_{\text{corr}}}{W_{\text{corr}}^0} \right) \cdot 100$$

Où  $W_{\text{corr}}$  et  $W_{\text{corr}}^0$  sont respectivement les vitesses de corrosion de fer en présence et en absence du polymère. Pour des mesures électrochimiques, l'efficacité d'inhibition est calculée en employant la densité de courant de corrosion comme suit :

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

Où  $I_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr}}^0$  sont respectivement les valeurs de densité de courant de corrosion avec et sans inhibiteur, déterminé par l'extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion. Concernant la méthode de résistance de polarisation, l'efficacité d'inhibition ( $E_R\%$ ) est déterminée à partir de

$$E_R \% = \left( 1 - \frac{R_p^0}{R_p} \right) \cdot 100$$

$R_p^0$  et  $R_p$  sont respectivement la résistance de polarisation avec et sans l'inhibiteur. La spectroscopie électrochimique d'impédance (EIS) est effectuée avec un système électrochimique de Tacussel à  $E_{\text{corr}}$  après immersion en solution sans agitation. La surface circulaire de fer de  $1 \text{ cm}^2$  exposé à la solution est employée 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.



### III. Application du bromure d'isopentyl de poly(4-vinylpyridine) P4VPIPBr comme inhibiteur du fer dans un milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M)

#### III.1. Résultats

##### III.1.1. Essais par perte de masse

L'effet de l'addition de P4VPIPBr, à différentes concentrations, sur la corrosion du fer pur dans la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) est étudié par gravimétrie à 298K après 1h d'immersion. L'efficacité d'inhibition ( $E_w\%$ ) est calculée comme suit:

$$E_w\% = \left(1 - \frac{W_{\text{corr}}}{W_{\text{corr}}^0}\right) \cdot 100$$

Où  $W_{\text{corr}}$  et  $W_{\text{corr}}^0$  sont respectivement les vitesses de corrosion de fer en absence et en présence du composé organique. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1.

##### III.1.2. Résultats électrochimiques

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques du fer pur en milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) en absence et en présence de P4VPIPBr à diverses concentrations sont présentées dans la Fig.2

Table 1  
Pure iron weight loss data and inhibition efficiency of P4VPIPBr

| Inhibitors (1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | $W$ (2.438, mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | $E_w$ (-, %) |     |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------|-----|
| P4VPIPBr (I)                                    | 10 <sup>-5</sup>                                  | 0.000        | 100 |
|                                                 | 5 × 10 <sup>-6</sup>                              | 0.000        | 100 |
|                                                 | 2.5 × 10 <sup>-6</sup>                            | 0.049        | 98  |
|                                                 | 10 <sup>-6</sup>                                  | 0.149        | 94  |
|                                                 | 5 × 10 <sup>-7</sup>                              | 1.169        | 53  |
|                                                 | 10 <sup>-7</sup>                                  | 1.692        | 32  |
|                                                 | 5 × 10 <sup>-8</sup>                              | 2.040        | 18  |
|                                                 | 10 <sup>-8</sup>                                  | 2.214        | 11  |
| P4VPIPBr (II)                                   | 10 <sup>-5</sup>                                  | 0.000        | 100 |
|                                                 | 5 × 10 <sup>-6</sup>                              | 0.025        | 99  |
|                                                 | 2.5 × 10 <sup>-6</sup>                            | 0.124        | 95  |
|                                                 | 10 <sup>-6</sup>                                  | 0.349        | 90  |
|                                                 | 5 × 10 <sup>-7</sup>                              | 1.742        | 30  |
|                                                 | 10 <sup>-7</sup>                                  | 2.139        | 14  |
|                                                 | 5 × 10 <sup>-8</sup>                              | 2.239        | 10  |
|                                                 | 10 <sup>-8</sup>                                  | 0.746        | 7   |
| P4VPIPBr (III)                                  | 10 <sup>-5</sup>                                  | 0.000        | 100 |
|                                                 | 5 × 10 <sup>-6</sup>                              | 0.099        | 96  |
|                                                 | 2.5 × 10 <sup>-6</sup>                            | 0.199        | 92  |
|                                                 | 10 <sup>-6</sup>                                  | 0.348        | 86  |
|                                                 | 5 × 10 <sup>-7</sup>                              | 1.542        | 38  |
|                                                 | 10 <sup>-7</sup>                                  | 1.991        | 20  |
|                                                 | 5 × 10 <sup>-8</sup>                              | 2.164        | 13  |
|                                                 | 10 <sup>-8</sup>                                  | 2.239        | 10  |

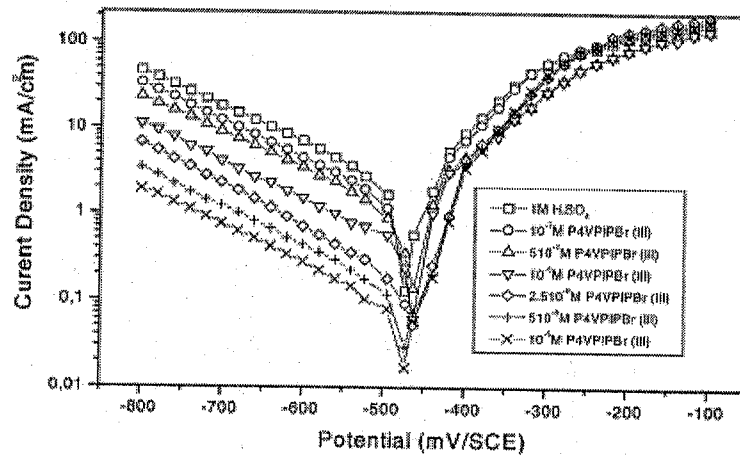


Fig. 2. Polarization plots of iron in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for various concentrations of P4VPIPBr (III).

Table 2  
Corrosion data of pure iron in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with and without P4VPIPBr (III)

| C (M)                  | E <sub>corr</sub> (mV/SCE) | b <sub>c</sub> (mV/déc.) | I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> ) | E <sub>i</sub> (%) | R <sub>p</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> ) | E <sub>R</sub> (%) |
|------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|
| 0                      | -465                       | 235                      | 1650                                    | -                  | 22                                  | -                  |
| 10 <sup>-7</sup>       | -470                       | 228                      | 1255                                    | 24                 | 28                                  | 21                 |
| 5 × 10 <sup>-7</sup>   | -473                       | 232                      | 1056                                    | 36                 | 32                                  | 31                 |
| 10 <sup>-6</sup>       | -476                       | 229                      | 408                                     | 75                 | 55                                  | 60                 |
| 2.5 × 10 <sup>-6</sup> | -475                       | 226                      | 165                                     | 90                 | 183                                 | 88                 |
| 5 × 10 <sup>-6</sup>   | -476                       | 228                      | 120                                     | 93                 | 275                                 | 92                 |
| 10 <sup>-5</sup>       | -472                       | 230                      | 63                                      | 96                 | 866                                 | 97                 |

Le tableau 2 donne les valeurs du courant de corrosion (I<sub>corr</sub>), potentiel de corrosion (E<sub>corr</sub>), de la pente cathodique de Tafel (b<sub>c</sub>) pour diverses concentrations dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M). Dans le cas de la méthode des courbes de polarisation, la relation qui détermine l'efficacité d'inhibition (EI%):est donnée par :

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

Où I<sub>corr</sub> et I<sub>corr</sub><sup>0</sup> sont respectivement les intensités de courant de corrosion avec et sans ajout d'inhibiteur, déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion. La résistance de polarisation (R<sub>p</sub>) et les valeurs correspondantes d'efficacité d'inhibition de la corrosion du fer pur dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) en présence et en absence de l'inhibiteur à différentes concentrations sont données dans le tableau 2. Dans ce cas-ci l'efficacité d'inhibition (E<sub>R</sub>%) est calculée par

$$E_R \% = \left( 1 - \frac{R_p}{R_p^0} \right) \times 100$$

Table 3  
Effect of temperature in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and added of 10<sup>-5</sup> M P4VPIPBr (III)

| T (K) | W (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | W' (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) | E (%) |
|-------|------------------------------------------|-------------------------------------------|-------|
| 298   | 2.448                                    | 0.000                                     | 100   |
| 308   | 4.018                                    | 0.000                                     | 100   |
| 318   | 8.034                                    | 0.161                                     | 98    |
| 328   | 17.88                                    | 0.524                                     | 97    |
| 338   | 22.486                                   | 0.695                                     | 96    |
| 353   | 59.450                                   | 1.784                                     | 97    |

### III.1.3. Effet de la température

Les mesures gravimétriques sur le fer pur dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) avec et sans P4VPIPBr 10<sup>-5</sup>M ont été effectuées dans une gamme de température 298-353K, après une durée d'immersion égale à 1h.

Les résultats correspondants sont donnés dans le tableau 3.

### III.2. Discussion

Les résultats montrent que, pour les deux composés étudiés, les valeurs de la vitesse de corrosion du fer pur diminuent quand la concentration des dérivés de P4VPIPBr augmente.

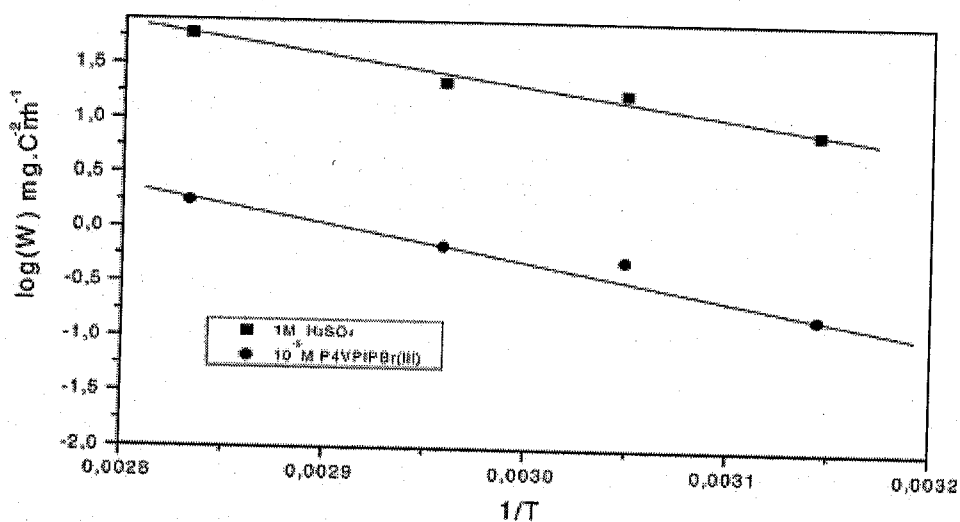


Fig. 3. Arrhenius straight lines.

Ainsi, les résultats ayant trait à la gravimétrie montrent que le fer pur se dissout à une vitesse appréciable (2,448 mgcm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M). Tous les polymères étudiés réduisent la vitesse de corrosion du fer pur; mais le P4VPIPBr a un effet inhibiteur marquant, qui atteint 100% à partir d'une concentration de 5×10<sup>-6</sup>M de P4VPIPBr (6%). Notons encore que, l'efficacité inhibitrice est indépendante du degré de quaternisation de P4VPIPBr. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu lors de la corrosion du fer dans l'acide sulfurique molaire en présence de P4VPOE quaternisé à 20 et 80% [10].

Les mesures électrochimiques de polarisation, montrent clairement que l'addition du polymère à différentes concentrations conduit à une diminution de la densité de courant cathodique (fig. 2). Les parties cathodiques sous forme de droites de Tafel, indiquent que la réaction d'évolution d'hydrogène est contrôlée par activation. La pente cathodique de Tafel (bc) montre que le mécanisme du processus n'est pas affecté. D'autre part le potentiel libre de corrosion déterminé après 1h d'immersion ne change pas en présence de l'inhibiteur. Ces résultats révèlent que la réaction d'évolution d'hydrogène est empêchée et l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 98% à  $10^{-5}$  M. Le P4VPIPBr est alors un excellent inhibiteur. Les courbes anodiques avec et sans P4VPIPBr prouvent que le mode d'inhibition dépend alors de la tension de l'électrode (fig. 2). Il semble que, la présence du P4VPIPBr ne change pratiquement pas le courant anodique  $C_e$  ce résultat indique que le P4VPIPBr agit essentiellement comme inhibiteur cathodique. Le phénomène observé est généralement décrit comme l'inhibition de corrosion de l'interface associée à la formation d'une couche protectrice d'espèces adsorbées.

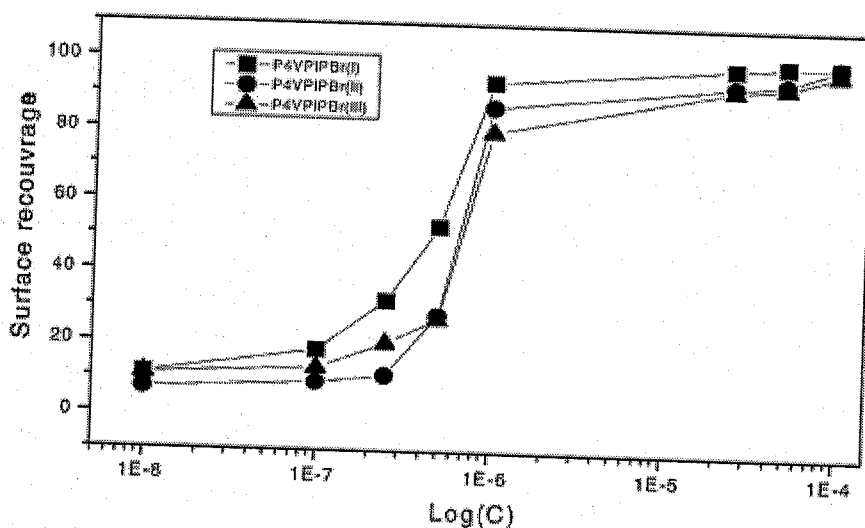


Fig. 4. S-shaped adsorbed isotherm for P4VPIPBr on the surface of iron.

Sur la surface d'électrode [12]. A partir des mesures de la résistance de polarisation, nous remarquons que le  $R_p$  augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur (tableau 2). C'est ainsi que  $E\%$  croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur pour atteindre 97% à  $10^{-5}$  M. L'efficacité d'inhibition de P4VPPBr obtenue par les méthodes électrochimiques, et gravimétriques sont en bon accord. L'effet de la température sur le comportement de corrosion du fer en présence et en absence de P4VPIPBr (III) à  $10^{-5}$  M est étudié par gravimétrie dans la gamme 298-353K après 1h d'immersion. Les résultats correspondants donnés dans le tableau 3 prouvent que la vitesse de corrosion augmente avec

l'élévation de la température, mais qui en demeurant diminue en présence du polymère. L'efficacité inhibitrice du polymère reste pratiquement constante avec l'élévation de la température ; la nature du mécanisme d'adsorption est physique. Fig. 3 montre les droites d'Arrhenius en présence et en absence de l'inhibiteur. La valeur des énergies d'activation apparentes peut être déterminée par :

$$W = K \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{and} \quad W' = K \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right)$$

$$E_a = -22.9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{and} \quad E'_a = -26.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

sont les énergies apparentes d'activation en présence et en absence de P4VPIPBr (III) Notons que l'énergie apparente d'activation est presque la même en la présence et en absence de l'inhibiteur. La Fig. 4 montre l'évolution de la fraction de la surface recouverte en fonction du logarithme de la concentration du P4VPIPBr, où  $\theta$  est le rapport E/100. Les droites obtenues sont conformes à une isotherme d'adsorption en forme de «S». Le P4VPIPBr s'adsorbe sur la surface de l'électrode de fer selon l'isotherme de Frumkin:

$$\theta (1 - \theta)^{-1} \exp(-f\theta) = KC, \quad K = 1 / 55.5 \exp. (-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / RT)$$

Où K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, f la fonction de l'énergie d'adsorption et  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  l'énergie libre standard d'adsorption.

#### IV. Conclusion

La conclusion principale de ce travail peut être comme suit: les mesures électrochimiques montrent que le polymère agit principalement comme un inhibiteur cathodique de la corrosion du fer pur dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M) sans modifier le mécanisme de la réaction d'évolution d'hydrogène.

- l'efficacité d'inhibition du P4VPIPBr est indépendante de la température.
- l'adsorption du polymère sur la surface pure du fer en milieu acide sulfurique (1M) obéit au modèle d'isotherme d'adsorption de Frumkin.
- la résistance de polarisation augmente avec la concentration en polymère.
- l'efficacité inhibitrice est indépendante du degré de quaternisation du polymère. L'efficacité atteint 100% à  $10^{-5}\text{M}$  de l'inhibiteur. Les mesures gravimétriques et électrochimiques sont en bon accord.

**Références**

- [1] D.E. Nikles, G.W. Warren, Polym. News 23 (1998) 223.
- [2] Y. Jianguo, W. Lin, V. Otieno-Alego, D.P. Schweinsberg, Corros.Sci. 37 (1995) 975.
- [3] H. Kim, J. Jang, Polym. Bull. 38 (1997) 249.
- [4] D.E. Yongqi Hu, D.E. Nikles, J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. 38 (2000) 3278.
- [5] Y. Abed, Z. Arrar, A. Aouiniti, B. Hammouti, S. Kertit, A. Mansri, J. Chim. Phys. 96 (1999) 1347.
- [6] R.R. Annand, R.M. Hurd, N.J. Hackerman, Electrochem. Soc. 122 (1965) 138.
- [7] B.M. Abo El-Khair, O.R. Khalifa, I.A. Abdel-Hamid, A.M. Azzam, Corros. Prev. Contr. 34 (1983) 15.
- [8] H. Okahara, R. Ueda, M. Kozai, Y. Mastuda, Y. Kera, M. Kamata, Hyomen Gijutsu. 46 (1995) 851.
- [9] Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouiniti, S. Kertit, A. Mansri, K. Elkacemi, Bull. Electrochem. 17 (2001) 105.
- [10] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, M. Taleb, S. Kertit, A. Mansri, Anti-corros. Met. Mater. 48 (2001) 304.
- [11] E.Y. Kirsh, O.P. Komarova, G.M. Lukovkin, Eur. Polym. 19 (1973) 1405.
- [12] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, Corros. Sci. 31 (1986) 467.

**V. Application du poly(4-vinylpyridine-G-poly(trioxyde d'éthylène)) tosylé  
P4VPPEO5000Ts comme inhibiteur du fer dans un milieu acide  $H_2SO_4$   
(1M) à 80°C**

**V.1. Résultats et discussion****V.1.1. Gravimétrie**

L'effet de l'addition du poly(4-vinylpyridine-G-poly(oxyde d'éthylène)) tosylé (P4VPPEO5000Ts) à différentes concentrations sur la corrosion du fer dans  $H_2SO_4$  (1M) est étudié par perte de masse à 298 K après 6 h d'immersion. Le tableau 1 regroupe les valeurs des taux de corrosion de fer et de l'efficacité d'inhibition de P4VPPEO5000Ts. Ces résultats prouvent que les valeurs de la vitesse de corrosion de fer diminuent avec la concentration de P4VPPEO5000Ts, au moment où E% augmente pour atteindre une valeur de 96% pour  $5 \times 10^{-9}$

M et 100% pour  $2,5 \times 10^{-8}$  M. les résultats montrent que le poly(4-vinylpyridine-G-poly(oxyde d'éthylène)) tosylé est un excellent inhibiteur.

Table 1  
Iron weight loss data and corresponding inhibition efficiency of P4VPPEO5000Ts

| P4VPPEO5000Ts (M)                  | $W$ (mg cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> ) | $E_w$ (%) |
|------------------------------------|-------------------------------------------|-----------|
| 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2.488                                     | —         |
| $2.5 \times 10^{-8}$               | 0.000                                     | 100       |
| $10^{-8}$                          | 0.025                                     | 99        |
| $7.5 \times 10^{-9}$               | 0.049                                     | 98        |
| $5 \times 10^{-9}$                 | 0.099                                     | 96        |
| $2.5 \times 10^{-9}$               | 0.423                                     | 83        |
| $10^{-9}$                          | 0.945                                     | 62        |
| $7.5 \times 10^{-10}$              | 0.970                                     | 61        |
| $5 \times 10^{-10}$                | 1.045                                     | 58        |
| $2.5 \times 10^{-10}$              | 1.468                                     | 41        |
| $10^{-10}$                         | 1.518                                     | 39        |

Fig.3. Les mesures de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamiques du fer dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) seul et en présence de différentes concentrations du poly(4-vinylpyridine-G-poly(oxyde d'éthylène)) tosylé sont représentées sur la figure 2. Les valeurs des paramètres électrochimiques associés, telles que celles de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) et des efficacités correspondantes d'inhibition ( $E\%$ ) sont données dans le tableau 2. Nous constatons que l'addition du P4VPPEO5000Ts mène à une diminution des densités de courant cathodiques. Les parties cathodiques sont des droites, ce qui indique que l'évolution de la réaction d'hydrogène est une activation contrôlée. L'addition du polymère à la solution corrosive ne modifie pas la pente cathodique de Tafel  $b_c$  montrant ainsi que le mécanisme du processus cathodique n'est pas affecté. Par ailleurs, le potentiel libre de corrosion, déterminé après 30 minutes d'immersion ne change pas en présence de l'inhibiteur. Les courbes de polarisation du fer dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) montrent que la présence du polymère inhibe les parties cathodique et anodique. Les valeurs d' $E\%$  augmentent avec la concentration du polymère et atteignent

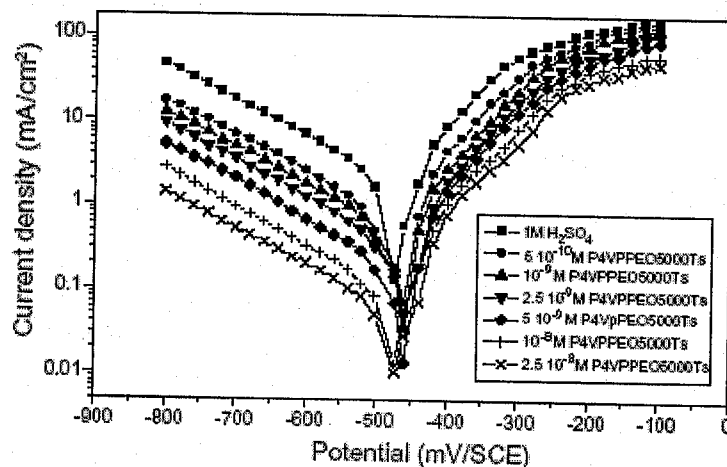


Fig. 2. Some of polarisation curves of iron at different concentrations of the polymer in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Table 2

Corrosion data of iron in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with and without P4VPPEO5000Ts

| Concentration (M)     | $E_{corr}$ (mV/SCE) | $b_c$ (mV/dec.) | $I_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> ) | $E_1$ (%) | $R_p$ ( $\Omega$ /cm <sup>2</sup> ) | $E_R$ (%) |
|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|
| 0                     | -465                | 235             | 1650                                   | -         | 22                                  | -         |
| $2.5 \times 10^{-8}$  | -472                | 236             | 50                                     | 97        | 1100                                | 98        |
| $10^{-8}$             | -475                | 222             | 83                                     | 95        | 733                                 | 97        |
| $7.5 \times 10^{-8}$  | -469                | 230             | 132                                    | 92        | 367                                 | 94        |
| $5 \times 10^{-9}$    | -467                | 225             | 181                                    | 89        | 184                                 | 88        |
| $2.5 \times 10^{-9}$  | -472                | 232             | 363                                    | 78        | 110                                 | 80        |
| $10^{-9}$             | -475                | 234             | 544                                    | 67        | 60                                  | 63        |
| $7.5 \times 10^{-10}$ | -468                | 228             | 578                                    | 65        | 55                                  | 60        |
| $5 \times 10^{-10}$   | -465                | 237             | 726                                    | 56        | 46                                  | 52        |
| $2.5 \times 10^{-10}$ | -471                | 234             | 941                                    | 43        | 41                                  | 46        |
| $10^{-10}$            | -468                | 232             | 1023                                   | 38        | 37                                  | 41        |

La valeur maximum de 97% à  $2,5 \cdot 10^{-8}$  M. Le P4VPPEO5000Ts agit alors comme un inhibiteur mixte.

A partir du tableau 2, nous remarquons que le  $R_p$  augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Cette diminution se traduit par une diminution des valeurs de  $I_{corr}$ . L'augmentation du  $R_p$  offre une protection élevée de l'interface contre réduction de H<sup>+</sup> et l'oxydation du Fe. Elle augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et atteint 98% pour une concentration de  $2,5 \times 10^{-8}$  M.

### V.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Le comportement de corrosion du fer dans la solution acide en présence et en absence de P4VPPEO5000Ts, est également étudié par la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à 298 K après 30 minutes d'immersion (fig. 3). Les valeurs de la résistance de transfert



de charge sont calculés à partir de la différence de l'impédance aux basses et hautes fréquences. La capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) et la fréquence auxquelles le composant imaginaire de l'impédance est maximal ( $f_{max}$ ) sont reliés par l'équation suivante:

$$C_{dl} = (1/\omega) \cdot R_t \quad \text{where } \omega = 2\pi f_{max}$$

L'efficacité d'inhibition de la résistance de transfert de charge est calculée par

$$E(\%) = \frac{[R_{t/inh} - R_t]}{R_{t/inh}} \cdot 100$$

$R_t$  et  $R_{t/inh}$  sont respectivement les valeurs de résistance de transfert de charge sans et avec inhibiteur. Les paramètres d'impédance déduits de cette étude sont données dans le tableau 3. Notons également, fig. 3, que les diagrammes d'impédance montrent des demi-cercles parfaits indiquant qu'un processus de transfert de charge contrôle principalement la corrosion du fer. En fait, la présence de P4VPPEO5000Ts augmente la valeur  $R_t$  dans la solution acide. L'étude d'EIS montre que le poly(4-vinylpyridine-G-poly(oxyde d'éthylène)) de tosylo est un excellent inhibiteur. L'efficacité d'inhibition élevée de P4VPPEO5000Ts est attribuée

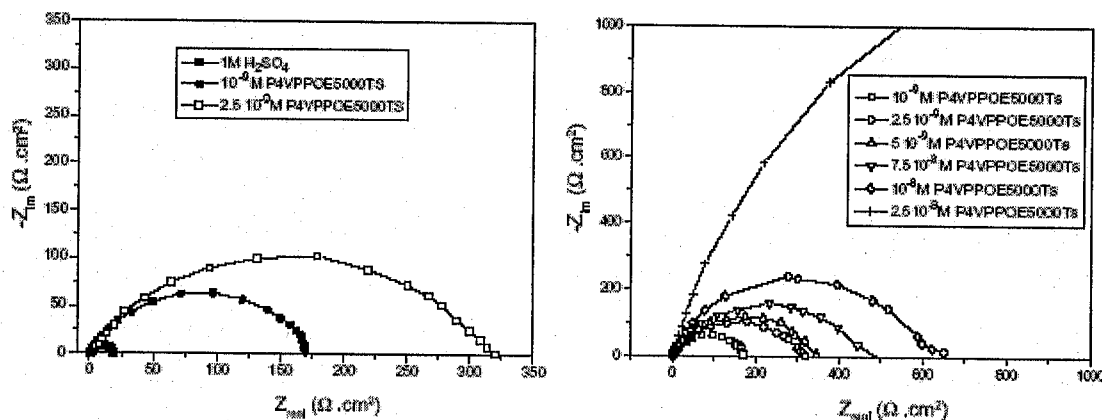


Fig. 3. Impedance diagrams of iron in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at  $E_{corr}$  with and without P4VPPEO5000Ts.

Table 3

Characteristic parameters evaluated from EIS diagrams with and without P4VPPEO5000Ts

| Concentration        | $R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) | $f_0$ (Hz) | $C_{dl}$ ( $\mu\text{F/cm}^2$ ) | $E$ (%) |
|----------------------|---------------------------------|------------|---------------------------------|---------|
| Blank                | 17.5                            | 100        | 91.20                           | —       |
| $10^{-9}$            | 170.6                           | 15.82      | 93.25                           | 90      |
| $2.5 \times 10^{-9}$ | 298.7                           | 10         | 84.18                           | 94      |
| $5 \times 10^{-9}$   | 350.4                           | 6.32       | 82.75                           | 95      |
| $7.5 \times 10^{-9}$ | 473.3                           | 4          | 81.88                           | 96      |
| $10^{-8}$            | 593                             | 4          | 80.75                           | 97      |
| $2.5 \times 10^{-8}$ | $\infty$                        | —          | —                               | 100     |

A la présence du groupe tosyle et du N-hétérocyclique qui facilitent la liaison forte de ce composé avec à la surface. Les efficacités d'inhibition obtenues par EIS, résistance électrochimique, de polarisation et méthodes de perte de poids sont en bon accord.

### V.1.3. Effet de la température :

La température peut influencer sur la corrosion de fer dans les milieux acides en présence et en absence d'inhibiteur. Pour déterminer l'énergie d'action du processus de corrosion, des mesures gravimétriques ont été faites à différentes températures (298-353 K) en présence et en absence de P4VPPEO5000Ts ( $2,5 \times 10^{-8} M$ ) après 1h d'immersion. Les résultats correspondants sont donnés dans le tableau 4. De ces résultats, nous pouvons déduire que la vitesse de corrosion augmente avec l'élévation de la température, mais qu'en présence du polymère, la dissolution du fer pur est largement retardée. L'efficacité inhibitrice du polymère ne change pas et reste presque constante avec l'élévation de la température. Les courbes d'Arrhenius, (Fig.4) montrent la vitesse de corrosion de fer sans et en présence de la solution inhibitrice. Les énergies d'activation apparentes peuvent être exprimées par l'équation d'Arrhenius:

$$\log(W) = \frac{-E_a}{RT} + A$$

T est la température absolue. A est une constante et R est la constante universelle des gaz.  $E_a' = 50,2$  kJ/mol et  $E_a = 51,1$  kJ/mol sont respectivement les énergies d'activation apparentes en présence et en absence de P4VPPEO5000Ts, la présence de l'inhibiteur cause un léger changement en valeurs d'énergie d'activation apparente.

Table 4  
Effect of temperature on the corrosion of iron with and without  $2.5 \times 10^{-8}$  M of P4VPPEO5000Ts

| $T$ (K) | $W_0$ ( $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | $W_1$ ( $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | $E_1$ |
|---------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|-------|
| 298     | 2.448                                       | —                                           | 100   |
| 308     | 4.018                                       | —                                           | 100   |
| 318     | 8.034                                       | 0.161                                       | 98    |
| 328     | 17.88                                       | 0.450                                       | 97    |
| 338     | 22.486                                      | 0.536                                       | 98    |
| 353     | 59.450                                      | 1.189                                       | 98    |

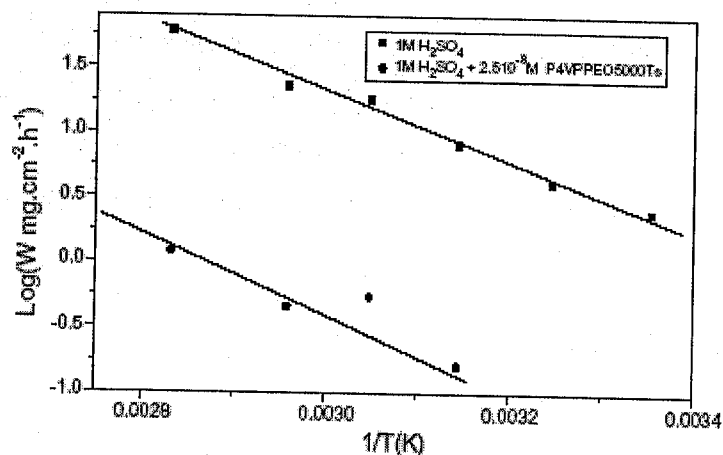


Fig. 4. Arrhenius plots.

Il est évident que l'énergie d'activation effective de la solution inhibée dans cette étude est plus grande que celle dans la solution acide (sans inhibiteur) et l'E% est indépendante de la température. Ceci peut indiquer la nature physique du mécanisme d'adsorption [18].

#### V.1.4. Isotherme d'adsorption

La Fig. 5 montre la relation de la fraction de surface couverte  $\theta$  en fonction du logarithme de la concentration du poly(4-vinylpyridine-G-poly(oxyde d'éthylène)) tosylé, où  $\theta$  est le rapport  $E/100$ . La courbe obtenue est en accord avec la forme en S de l'isotherme d'adsorption pour le composé, montrant une adsorption sur la surface de l'électrode de fer

selon l'isotherme de Frumkin:

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-f\theta) = \frac{1}{55.5} C \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{ads}}}{RT}\right)$$

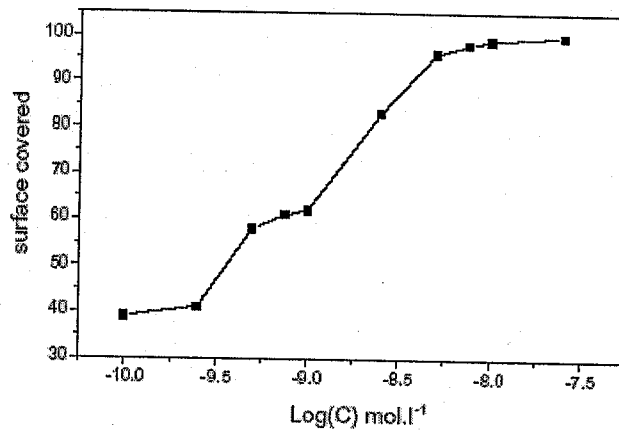


Fig. 5. Isotherm adsorption model of P4VPPOE5000Ts on the surface of iron in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$f$  est une fonction d'énergie d'adsorption et  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  est une énergie libre standard de l'adsorption. La forme en S indique que le mécanisme d'inhibition engendre la formation d'une double couche à l'interface métal-solution. La forme de l'isotherme semble refléter trois modes d'adsorption. Aux très faibles concentrations, le polymère est soit en mode vertical soit que tous les sites actifs sur la surface ne sont pas partiellement occupés. Le palier entre  $5 \cdot 10^{-10}$  et  $10^{-9}$  M est expliqué par la formation d'une monocouche complète de polymère. Une plus grande augmentation de la concentration en inhibiteur conduit à la formation du film généralement au mode horizontal. La présence de l'anion tosylate avec un atome d'oxygène chargé négativement renforce le phénomène d'adsorption en inhibant la réaction anodique. Nous assistons vraiment à un effet synergique intramoléculaire. Il est à noter que le P4VP, le P4VPPOE, le P4VPIPBr [12-15], le P4VPPOE5000Ts et le polyoxyéthylène [19] s'adsorbent selon le modèle de Frumkin. En outre, en comparant l'action du poly(4-vinylpyridine-G-poly(oxyde d'éthylène)) (P4VPPOE) sur le fer armco et celle du bromure isopentyle de poly(4-vinylpyridine) P4VPIPBr sur le fer pur en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, qui agissent seulement comme des inhibiteurs cathodiques [12-15]. Nous remarquons que la présence du groupe tosylate induit en outre, une action anodique et une puissante protection. Par exemple à  $10^{-8}$  M, E% de P4VPPOE5000Ts atteint 97% mais n'excède pas 20% avec P4VPPOE. De plus, l'effet inhibiteur de P4VPIPBr [14], de P4VPPOE [15] et de P4VPPOE5000Ts est indépendant de la température.

## VI. Conclusion

- P4VPPEO5000TS est un excellent inhibiteur pour le fer pur en solution de  $H_2SO_4$  1M.
- l'efficacité d'inhibition de P4VPPEO5000Ts atteint une valeur maximum de 100% à  $2,5 \times 10^{-8} M$ . Il agit en tant qu'inhibiteur de type mixte sans modifier le mécanisme de l'évolution d'hydrogène.
- la résistance de polarisation du système augmente avec la concentration du polymère.
- l'efficacité d'inhibition du polymère est indépendante de la température.
- P4VPPEO5000Ts montre un isotherme d'adsorption en forme de S avec deux étapes consécutives.

## Références

- [1] A. Aouniti, B. Hammouti, S. Kertit, M. Brighli, Bull. Electrochem. 14 (1998) 193.
- [2] Y. Xiao-Ci, Z. Hong, L. Ming-Dao, R. Hong-Xuan, Y. Lu-An, Corros. Sci. 42 (2000) 645.
- [3] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagren\_e, Corros. Sci. 43 (2001) 2229.
- [4] M. El Azhar, M. Traisnel, B. Mernari, L. Gengembre, F. Bentiss, M. Lagren\_ee, Appl. Surf. Sci. 185 (2002) 197.
- [5] J. Jang, H. Ishida, Corros. Sci. 33 (1992) 1053.
- [6] A. Abdel-Fattah, K. Atia, F. Ahmed, M. Roushdy, Corros. Prev. Control 33 (1986) 67.
- [7] B. Abo El-Khair, Corros. Rev. Control 30 (1983) 14.
- [8] M. Desai, B. Thakar, P. Chhaya, M. Gandhi, Corros. Sci. 19 (1979) 9.
- [9] R. Annand, R. Hurd, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 138.
- [10] B. Abo El-Khair, O. Khalifa, I. Abdel-Hamid, A. Azzam, Corros. Prev. Control 34 (1987) 152.
- [11] B. Abo El-Khair, Corros. Prev. Control 30 (1983) 15.
- [12] Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, K. Elkacemi, A. Mansri, Bull. Electrochem. 17 (2001) 105.
- [13] Z. Arrar, Y. Abed, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, J. Chim. Phys. 96 (1999) 1347.
- [14] A. Chetouani, K. Medjahed, K. Benabadji, B. Hammouti, S. Kertit, A. Mansri, Prog. Org. Coat 46 (2003) 312.

- [15] Y. Abed, A. Arrar, B. Hammouti, S. Kertit, M. Taleb, K. El Kacemi, A. Mansri, *Anti-Corros. Meth Mater.* 48 (2001) 304.
- [16] Y. Kirsh, S. Plujhnov, T. Shomina, V. Kabanov, V. Kargin, *Vysokomolek. Soedin. A* 12 (1970) 186.
- [17] Y. Kirsh, O. Komarova, G. Lukovkin, *Eur. Polym. J.* 9 (1973) 1405.
- [18] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33.
- [19] M.M. Osman, M.N. Shalaby, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 261.

## CHAPITRE V

### Application du Copolymère P4VPBrD2 à la Rétention du Colorant bleu basique

## **I. Introduction**

La chimie joue un rôle très important dans le domaine industriel, à savoir l'analyse physico-chimique, le traitement des eaux usées industrielles telles que les eaux polluées par les colorants de l'industrie textile. Les polluants organiques, tels que les colorants sont très toxiques et difficilement biodégradables.

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.

Notre travail effectué, s'attache à l'interaction du copolymère P4VPBrD2 avec le colorant textile bleu basique. Notre objectif est de comprendre et d'interpréter le phénomène d'interaction qui se produit entre le copolymère P4VPBrD2 et le colorant textile bleu basique. Un intérêt particulier est accordé à l'évaluation quantitative des interactions en solution aqueuse et à l'aspect cinétique du phénomène.

## **II. Rappels bibliographiques**

### **II.1-Elimination des polluants organiques des eaux usées**

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 [1] ou des acides carboxyliques [2] des eaux usées.

### **II.2- Problèmes des colorants dans l'industrie textile [3-4]**

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 procédé 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.

### **II.2.1- Problèmes liés à leurs éliminations [4]**

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.

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 polymères que nous avons synthétisé.

L'expérience sera limitée au niveau de notre laboratoire.

### **II.2.2- Problèmes liés à la biodégradabilité des colorants [4]**

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 ?

Un travail préliminaire effectué par R. Announe et S. Bensalem [4] sur des colorants textiles, permet 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 une autre question : est ce que le phénomène de fixation des colorants par les boues est

réversibles. Autrement dit, est ce qu'il y a relargage des colorants, en cas de pluie ou autres conditions.

### II.2.3- Problèmes liés à la toxicité des colorants [3-4]

Depuis la deuxième moitié du XIX siècle les chercheurs sont arrivés à synthétiser des milliers de colorants, correspondant à la tente des différentes fibres connues depuis cette époque. D'un autre coté les toxicologues se sont penchés sur les effets physiologiques et toxiques de ces colorants. Les travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé que certains colorants sont toxiques. C'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics ont interdit l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels.

#### a. Toxicité aigue

Elle exprime les effets ressentis sur l'individu pour des doses de la substance toxique administrées en une seule fois et qui peuvent provoquer la mort. La toxicité aigue est souvent exprimée par la dose limite à partir de laquelle les effets sont très visibles.

Dans la pratique, on utilise le terme dose létale 50 (DL-50) exprimé en mg / kg de poids. Elle désigne la dose à partir de laquelle 50% de la population de cobayes meurent. Pour les colorants il n'y a pas été enregistré de toxicité aigue sauf dans les cas de petites doses, et de ce fait leur DL-50 est assez grandes (nous ne disposons pas de chiffres).

#### b. Toxicité à court terme

C'est ce type de toxicité qui s'avère beaucoup plus intéressant à suivre dans les colorants. La toxicité à court terme désigne les effets cumulatifs des doses successives administrées pendant un intervalle de temps relativement court, la variation de la sensibilité selon les espèces, ainsi que la dose approximative, à partir de laquelle se produisent les effets.

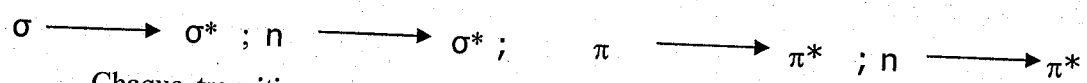
D'après le travail effectué par K. Medjahed [3], certains colorants alimentaires se dégradent dans l'organisme en libérant des amines aromatiques. Celles-ci sont à l'origine de l'apparition des tumeurs cancéreuses sur certains organes. Pour les colorants industriels la toxicité est plus accentuée, parce que les amines servent à la fabrication d'un très grand nombre de colorants synthétiques.

### II.2.4- Domaine d'application des colorants

Il existe actuellement des milliers de colorants de synthèse. On définit un colorant comme étant une matière capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. Elle résulte d'une adsorption sélectives de certaines radiations composant la lumière blanche. Cette adsorption

est due à la présence dans la molécule de colorant de groupements fonctionnels appelés chromophores. Ainsi par exemple la présence du groupement  $-\text{NO}_2$  lié au noyau benzénique lui donne une coloration jaune.

En réalité la couleur résulte des transitions électroniques au niveau des chromophores. Une transition électronique s'effectue entre deux états énergétiques, le premier est dit fondamentale ( $E_0$ ) le second excité ( $E_1$ ). Les transitions les plus probables sont celles qui ne font intervenir aucun changement des coordonnées des noyaux (principe de Franck-Condon). Ce principe est très général et valable pour toute sorte de molécules. Il existe plusieurs types de transitions électroniques.



Chaque transition est caractérisée par une longueur d'onde d'adsorption maximale. Dans les substances colorées ce sont les surtout les deux derniers types de transitions qui donnent à la substance sa teinte, parce qu'elles nécessitent une grande quantité d'énergie.

D'autres groupements appelés auxochromes sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances, puisque leur existence dans les molécules de colorants fait déplacer la longueur d'onde d'adsorption vers les plus faibles énergies (effet bathochrome) et rendent ainsi la coloration plus visible. Comme par exemple on peut citer OH,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{SH}$ . Il ne suffit pas qu'une substance soit colorée pour qu'elle constitue un colorant. Pour qu'une matière soit un colorant, il faut que sa molécule comporte certains groupements fonctionnels susceptibles d'interagir avec le support afin d'en assurer la fixation [3].

Ainsi, les colorants sont utilisés dans plusieurs domaines (textile, alimentaire, pharmaceutique et biochimique).

Un travail a été mené par W.Yong-ju et ses collaborateurs [5], sur l'interaction du colorant bleu de bromophénol avec les protéines dans un milieu acide. Ils ont présentés une nouvelle tentative pour expliquer le mécanisme de cette interaction.

Le colorant bleu de bromophénol a été employé en tant que réactif dans la détermination des protéines urinaires [6-7].

Shirahama [8-9], Cabane [10, 11 et 12] ont étudié en détails l'interaction du complexe POE-SDS (polymère-tensioactifs)

Plusieurs conditions sont liées à la formation de cette structure POE-SDS dite structure de << type chapelets >> (constituée de micelles de tensioactifs entourés d'un squelette flexible de la macromolécule).

Cette structure nécessite des chaînes de polymère suffisamment longues avec un squelette flexible.

Plus le polymère est hydrophobe et plus l'interaction avec les tensioactifs est rapide, à la fois en termes de concentration en tensioactifs et de longueur minimale de la chaîne de polymère.

Parallèlement, les macromolécules très peu hydrophobes comme le PAM (polyacrylamide) interagissent peu avec les tensioactifs.

C'est le cas du PVP (polyvinylpyridine) avec les tensioactifs anioniques car ce polymère présente un résidu de charge positif sur chaque monomère qui permet une attraction électrostatique forte avec les têtes polaires de charge opposée.

### III. Etude en mode statique ou batch

#### III.1- Principe

Le mode statique ou batch [13] : consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse fixée de copolymère P4VPBrD2 et un volume déterminée en solution de colorant bleu basique de concentration connue.

Par cette méthode, nous avons réalisé tout d'abord les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le meilleur temps de contact entre le copolymère et la solution de colorant. Les tests ont été effectués dans le but d'évaluer le taux de rétention du colorant par le copolymère.

#### III.2- Mode opératoire

Le colorant bleu basique nous a été fournis par la société Soitex de Tlemcen, commercialisé par une firme internationale (Ciba-Suisse), il se présente sous forme de poudre de couleur bleu brillant.

La solution de colorant est préparée par dissolution de 50mg de colorant bleu basique dans un litre d'eau distillée ensuite filtrée (pH=5-5.3). Nos essais se sont limités à la réalisation des cinétiques d'adsorption pour de faibles concentrations initiales ( $C=1.56.10^{-6}M$  et  $C= 4.70.10^{-6}M$ ). Tous les essais ont été faits à température ambiante. Toute la vaisselle utilisée est rincée à l'eau distillée.

- 50mg à 160mg de copolymère sont introduits dans des tubes à essais dans 50ml ~~de~~ *Solution* de colorant sont ajoutés.
- Les tubes sont placés sur un banc vibrant (1000trs/mn) pour mettre le support en suspension).

- le temps de contact varie entre 10mn et 12 heures.
- la séparation solide/liquide est réalisée par centrifugation (4000trs/mn).
- le surnageant est récupéré et dosé immédiatement.
- le dosage du filtrat a été effectué par spectrophotométrie UV-Visible.

### III.3- Techniques de dosage du colorant bleu basique

Le principe de la spectrophotométrie UV-visible est basé sur l'excitation des molécules par un faisceau incident monochromatique (lampe au deutérium).

Les essais ont été réalisés sur un spectrophotomètre UV-visible UNICAM.

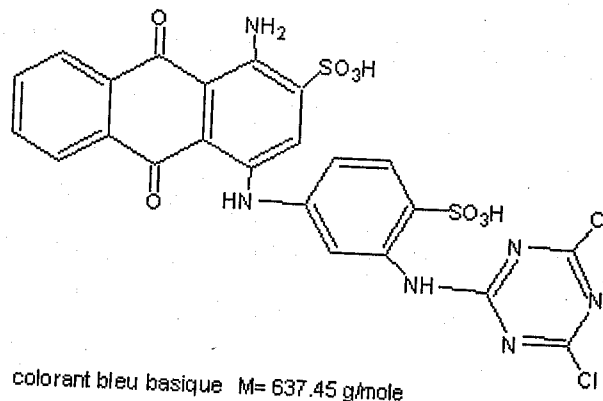
Le spectre Visible du colorant ( $C=1.56.10^{-6}M$ ) présente deux bandes d'adsorption :  $\lambda=625nm$ ,  $\lambda=666nm$ . C'est la valeur à  $\lambda = 666nm$  qui a été utilisée lors des mesures de l'absorbance.

### III.4- Paramètres optimaux pour la rétention du colorant.

Dans le but de déterminer les conditions optimales pour la rétention du colorant par le copolymère, trois paramètres ont été étudiés : le pH, le rapport de la masse du colorant et de la masse du polymère et le temps de rétention.

#### III.4.1- Etude physico-chimique du colorant Bleu Basique

##### III.4.1.1- Colorant seul



#### A. Etude du colorant bleu basique : en solution aqueuse

Ce colorant est caractérisé par la présence, dans sa structure, d'un chromophore benzénique, d'un autre antraquinonique et d'un groupe réactif dichlorotriazinyle. Ces trois groupes sont conjugués par l'intermédiaire des doublets libres des  $-NH-$ . On doit s'attendre à

un certain nombre de  $\lambda_{max}$ , les différents spectres UV-Visibles que nous allons donner pour ce colorant ont pour but de comparer son comportement et sa stabilité vis-à-vis des différentes conditions. Ces conditions sont des variations du pH (acide ou basique).

### A.1- Spectre UV-Visible pris dans l'eau

Un spectre UV-Visible pris dans l'eau montre deux valeurs principales de  $\lambda_{max}$ , la première à 625nm et la seconde à 666nm, le pH de la solution aqueuse colorée est de 5.

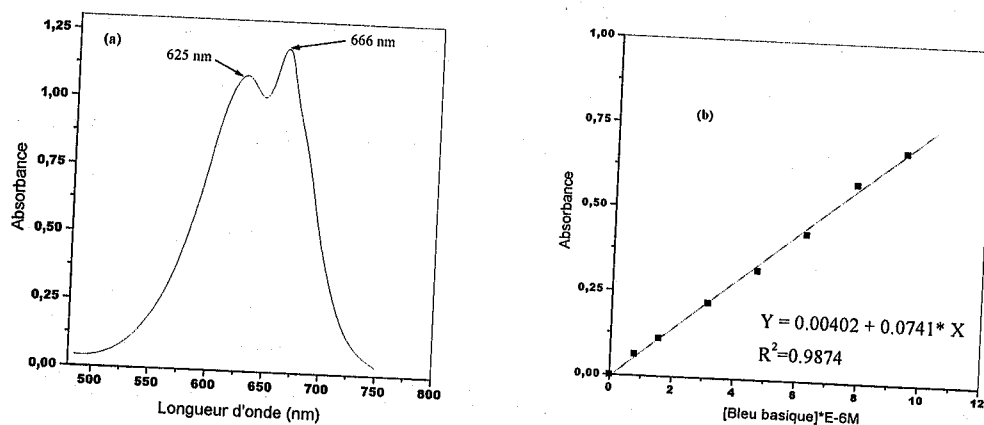
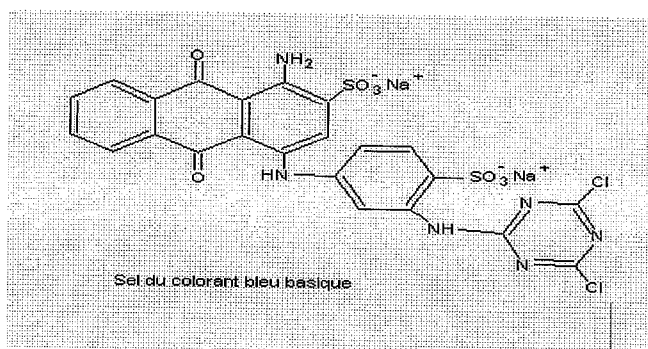


Fig.1 : Spectre visible d'une solution de Bleu basique à  $10^{-6}$ M (a) et courbe d'étalonnage b)

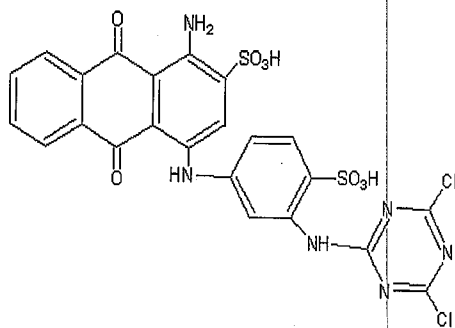
### A.2- le colorant traité par (NaOH 1M) à différents pH= (6.84; 8.87; 11.02)

Les données obtenues à partir du colorant traité par une solution basique nous montre une intensité d'absorption maximale à  $\lambda_{max} = 666 \text{ nm}$  qui décroît au fur et à mesure que le pH diminue, il est bien évident que le colorant est un sel au niveau du groupe  $-\text{SO}_3\text{H}$ . La conjugaison de la charge supplémentaire avec le système insaturé explique ce phénomène d'intensité d'absorption maximale. Le colorant sous forme de sel intégrale connaît des charges libres qui l'interagissent avec les différents chromophores et donc il y a une extension de la conjugaison.



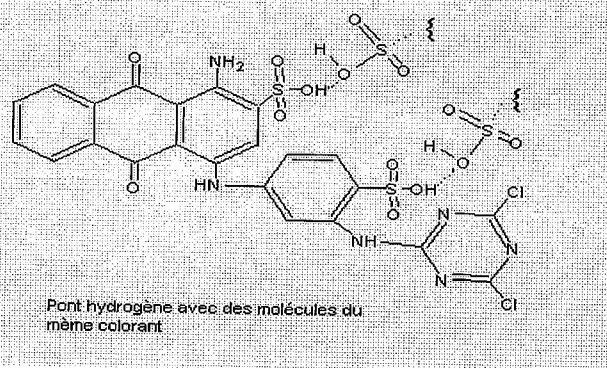
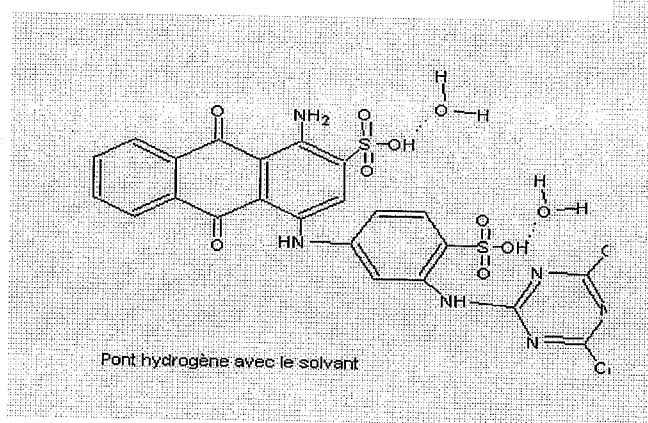
### A.3- le colorant traité par ( $H_2SO_4 : 1.84M$ ) à $pH = (1.33 ; 2.46 ; 5.07)$

Le colorant doit se trouver sous la forme d'un acide disulfonique



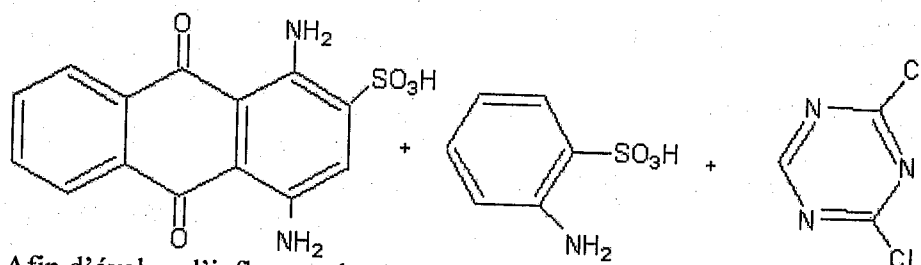
Les chromophores sont toujours les mêmes mais la forme acide permet davantage de liaisons hydrogènes avec les solvants et les liaisons intermoléculaires. On devra aboutir à une diminution de l'intensité d'absorption.

Le spectre UV-Visible montre que le colorant sous sa forme acide interagit avec le solvant d'analyse. Les structures qui en découlent sont représentées ci-dessous.



Dans un milieu acide le colorant doit se trouver sous sa forme acide, celle-ci laisse la possibilité aux ponts hydrogène de s'établir. Ces ponts sont à l'origine d'une association décolorante avec le solvant, par conséquent les intensités d'absorptions fléchissent.

En milieu trop acide, il semble que la structure du colorant se scinde en trois fragments au niveau de l'amine secondaire pour donner respectivement un groupe antraquinonique, benzénique et le groupe dichlorotriazinyle.



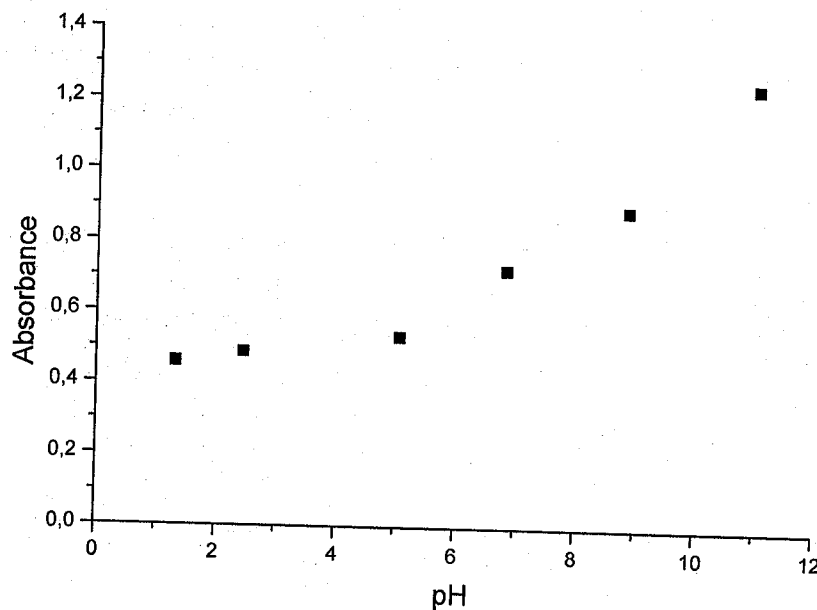
Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du colorant par le copolymère, nous avons mené une série d'expériences à différents pH compris entre 1.33 et 11.02, le milieu étant ajusté par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH.

#### A.4- forme acido-basique du colorant bleu basique

Les résultats de la forme acido-basique du colorant bleu basique obtenus sont représentés sur la figure 1.

De la figure 1, il ressort que l'absorption du colorant dépend fortement du pH. Le maximum d'absorption est obtenu à pH=11.02. A des pH inférieurs à 11.02, la quantité de colorant absorbée diminue au fur et à mesure que le pH diminue. Pour un pH compris entre 1 à 6 l'absorbance varie très peu alors que pour un pH compris dans l'intervalle (7 -11.02) la valeur de l'absorbance varie considérablement.





**Fig. 1 :** absorption ( $\lambda_{\max}=666\text{nm}$ ) en fonction de différentes valeurs de pH.

Forme acido-basique du colorant bleu basique en solution aqueuse ( $C= 4.70.10^{-6}\text{M}$ ).

#### A.5- Formation du point isobestique

La littérature définit ce point isobestique, comme étant la transformation de la couleur deux espèces colorées [14]. C'est-à-dire qu'une couleur intermédiaire se crée, quand les deux espèces colorées s'interfèrent (figures 2 et 2').

Une étude de la variation du pH sur l'adsorption du colorant nous a permis à mieux comprendre le comportement du colorant bleu basique en solution aqueuse.

##### A.5.1- Mode opératoire

On sélectionne six flacons, on introduit dans chacun d'eux un volume de (50ml) de la solution de colorant de concentration ( $1,56.10^{-6}\text{M}$ ), on varie le pH de 1,33 à 11,02 (figure2). Même mode opératoire que précédent, la concentration de la solution colorée ( $4.70.10^{-6}\text{M}$ ), le pH varie de 1,27 à 11,12 (figure2').

L'ajout du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou du  $\text{NaOH}$  est nécessaire pour ajuster le pH des solutions colorées [15]. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 2 et 2'.

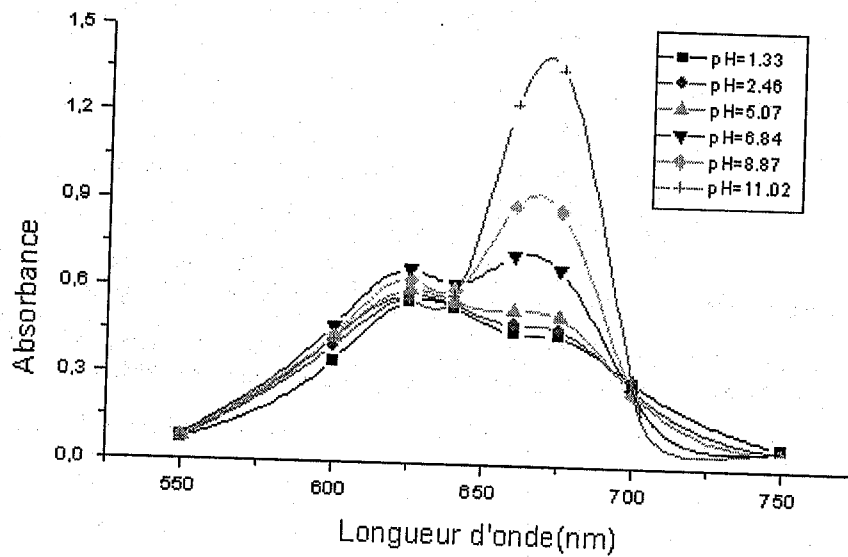


Fig.2: Effet du pH sur l'absorption en visible du colorant bleu basique ( $C = 1.56.10^{-6}M$ )

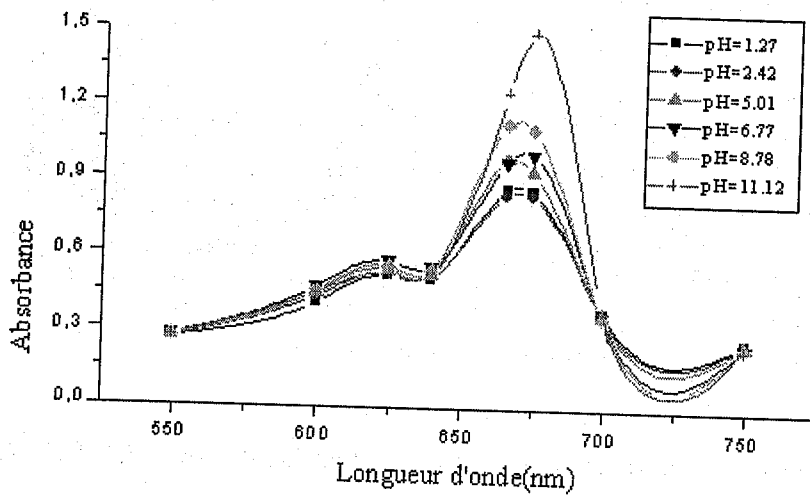


Fig. 2': Effet du pH sur l'absorption en visible du colorant bleu basique ( $C = 4.70.10^{-6}M$ )

Les chromophores sont toujours les mêmes, le colorant, sous sa forme d'un acide disulfonique, permet davantage de liaisons hydrogènes avec le solvant et les liaisons intermoléculaires. On devra aboutir à une diminution de l'intensité d'absorption.

Les spectres UV-Visible de la figure 2 et 2' montrent que le colorant sous sa forme acide interagit avec le solvant d'analyse. Ces liaisons sont à l'origine d'une association décolorante avec le solvant, par conséquent les intensités d'absorptions fléchissent et se condensent dans un intervalle de longueur d'onde (550 à 640 nm).

Le domaine UV-Visible de 650 à 700 nm, de la figure 2 et 2' obtenue à partir du colorant traité (pH basique), nous montre une intensité d'absorption maximale à  $\lambda_{\max} = 666\text{nm}$  qui décroît au fur et à mesure que le pH diminue, il est bien évident que le colorant est un sel au niveau du groupe  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

La conjugaison de la charge supplémentaire avec le système insaturé explique ce phénomène d'intensité d'absorption maximale. Le colorant sous forme de sel intégrale connaît des charges libres qui interagissent avec les différents chromophores et donc il y a une extension de la conjugaison, ce explique la variation de l'intensité maximale en fonction du pH. Un point isobestique à 700nm apparaît clairement dans la figure 2 et 2'.

D'après les explications avancées et vu les spectres des figures 2 et 2', on peut conclure que le pH n'a aucun effet bathochrome ou hypsochrome.

### III.4.2- Etude du mélange colorant polymère

Pour une concentration en colorant ( $\blacklozenge C = 4.70.10^{-6}\text{M}$ ), il existe deux domaines de variation du pH en fonction du temps.

- Une diminution notable du pH de 1 à 7heures
- Une augmentation progressive du pH de 7 à 12heures.
- le pH atteint sa valeur initiale au bout de 11heures.

Le colorant bleu basique, dans un premier lieu, libère ses protons, rendant ainsi le milieu acide, le copolymère s'associe par la suite au colorant, ce qui explique la variation du pH pour une concentration ( $\blacklozenge C = 4.70.10^{-6}\text{M}$ ), (figure3).

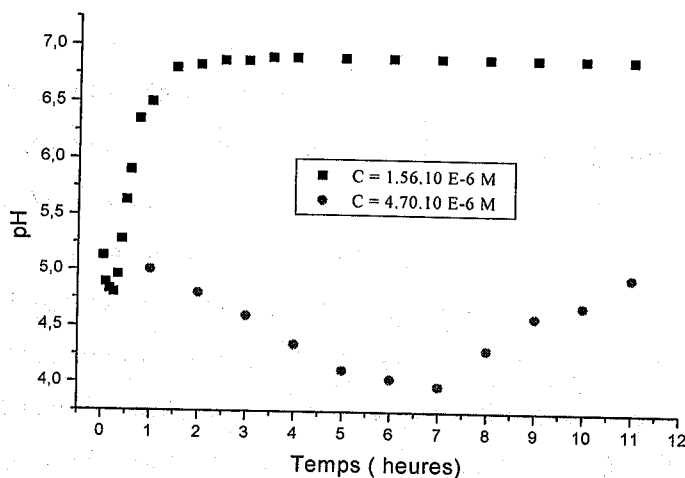


Fig. 3: Variation du pH en fonction du temps du mélange copolymère/colorant (P4VPBrDII) 50mg /50ml colorant ( $\blacksquare C = 1.56.10^{-6}\text{M}$ ,  $\blacklozenge C = 4.70.10^{-6}\text{M}$ )

Pour une concentration en colorant ( $C = 1.56 \cdot 10^{-6} M$ ), deux domaines de variation du pH en fonction du temps.

Dans la figure 3, on observe nettement une chute rapide du pH dans un intervalle de temps très court 2 à 20 minutes puis une augmentation progressive du pH.

Après 90 minutes le pH est égal à 6.87, au delà de ce temps le pH se stabilise complètement à pH égale à 6.90.

Il est clair que dans le cas de la figure 3 la concentration en colorant joue un rôle important dans l'évolution du pH et par conséquent le temps nécessaire pour un tel comportement reste attaché d'une part à la masse de copolymère utilisée et d'autre part à la concentration en colorant.

Pour interpréter ce phénomène d'interaction entre le copolymère et le colorant, il est nécessaire de comprendre leur comportement dans un mélange aqueux.

On fixe la masse du copolymère (50mg), seule la concentration en colorant qui varie, quand la concentration en colorant est petite ( $1.56 \cdot 10^{-6} M$ ) le copolymère interagit avec le colorant et donc il est en mesure d'accepter tous les protons libérés par le colorant, par ailleurs une neutralisation se produit pour la même ( $C = 1.56 \cdot 10^{-6} M$ ) et dans un délais de temps très court.

Par contre, quand la concentration en colorant est importante, avec une concentration égale à ( $4.70 \cdot 10^{-6} M$ ), la libération de protons est importante, le copolymère se trouver ainsi saturé en protons et le milieu reste acide, figure 3

Dans les deux cas on s'attend à l'établissement d'un pont hydrogène et à des liaisons électrostatiques qu'on schématise comme suit

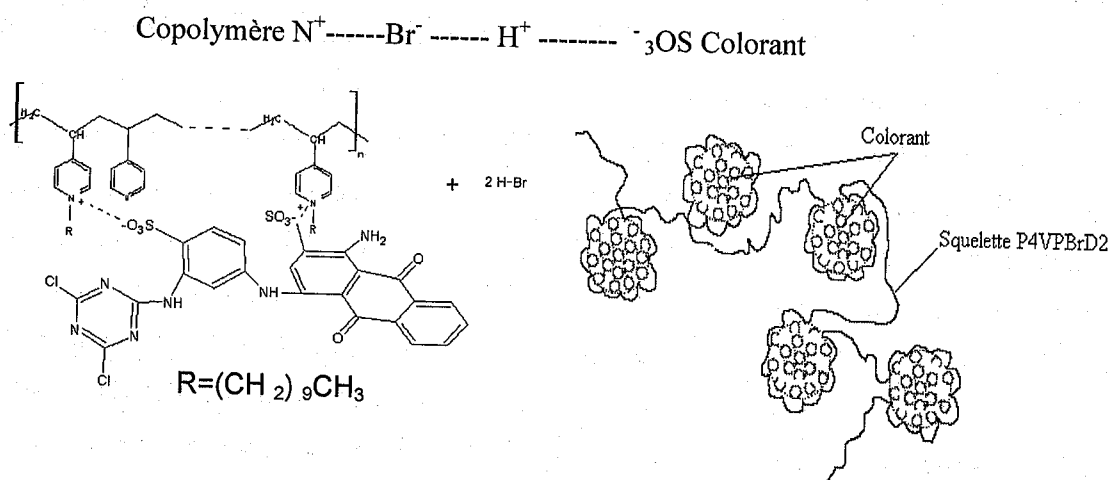


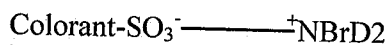
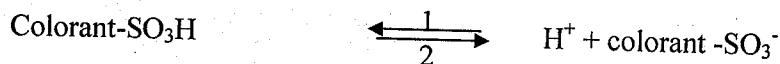
Fig. 5' : Représentation schématique de l'interaction colorant / polymère (Liaisons électrostatiques)

Fig.5'' : Représentation schématique de l'interaction colorant / polymère (Type chapelets)

P4VPBrD2: copolymère

Il y a une force électrostatique qui s'établit entre le colorant sous sa forme basique et le copolymère quaternisé. Le copolymère possède un groupe ionique, de ce fait il est possible de fixer simplement un colorant par des liaisons ioniques. Comme le copolymère est fortement hydrophobe et sa structure est très ouverte cela permet au colorant d'entrer facilement dans le copolymère, et d'établir avec lui des liaisons hydrogènes et de Van der Waals.

En milieu acide, la dissociation acido-basique du groupe  $-SO_3H$  est déplacé vers la droite (2)



$\text{N}^+\text{BrD2}$ : copolymère

Il y a en premier lieu libération des hydrogènes chargés du colorant puis échange d'électrons entre les charges du colorant bleu basique et les charges du copolymère, on assiste à un phénomène de dispersion, c'est ainsi que l'interaction copolymère- colorant a eu lieu.

### III.4.3- Cinétique d'adsorption

#### III.4.3.1- Etude de la cinétique d'adsorption du mélange polymère/colorant

##### A. Mode opératoire

On fixe une concentration en colorant égale à  $4.70 \cdot 10^{-6} \text{M}$ . On sélectionne des masses de copolymères de 10 à 120mg. Le pH du mélange (50ml) est fixé à 5. On lit l'absorbance du surnageant du mélange copolymère/colorant. Les résultats sont représentés dans la figure 4.

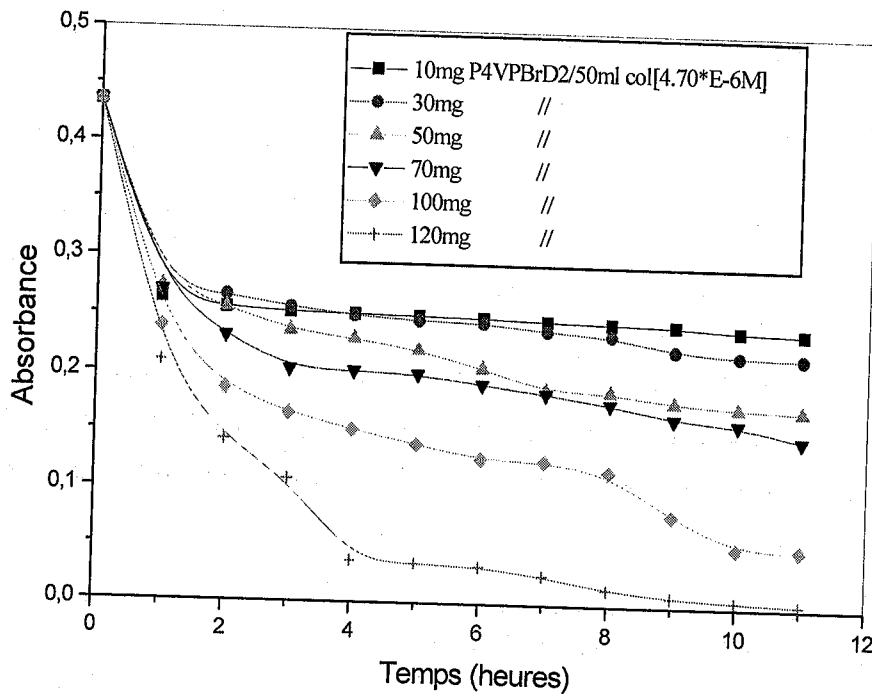


Fig. 4 : Variation de l'absorbance en fonction du temps [Colorant]<sub>cste</sub> =  $4.70 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , masse du polymère (10 ; 30 ; 50 ; 70 ; 100 ; 120mg)  $\lambda_{\text{max}} = 666 \text{nm}$ .

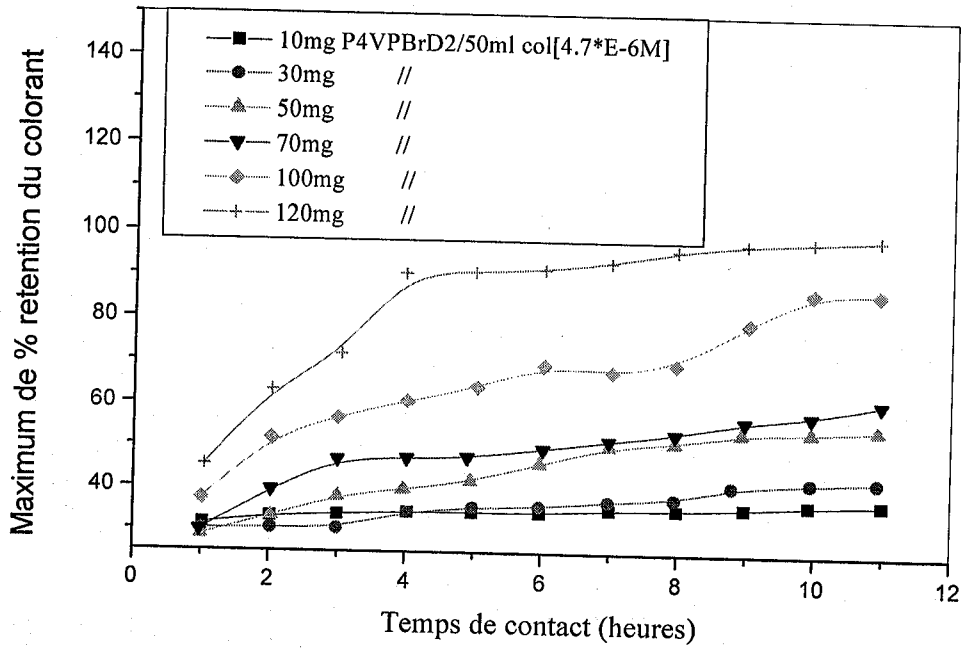
Dans la figure 4, on constate que l'absorbance chute en fonction du temps, en effet quand la quantité en copolymère est importante, le colorant s'adsorbe presque totalement.

La variation de l'adsorbance en fonction du temps est indépendante à la masse du copolymère ajouté.

**B. Pourcentage de rétention du colorant par le polymère**

Pour évaluer le maximum de rétention en fonction du temps, on fixe une concentration en colorant égale à  $4.70 \cdot 10^{-6} M$ . On choisi des masses de copolymère compris dans l'intervalle 10-160mg.

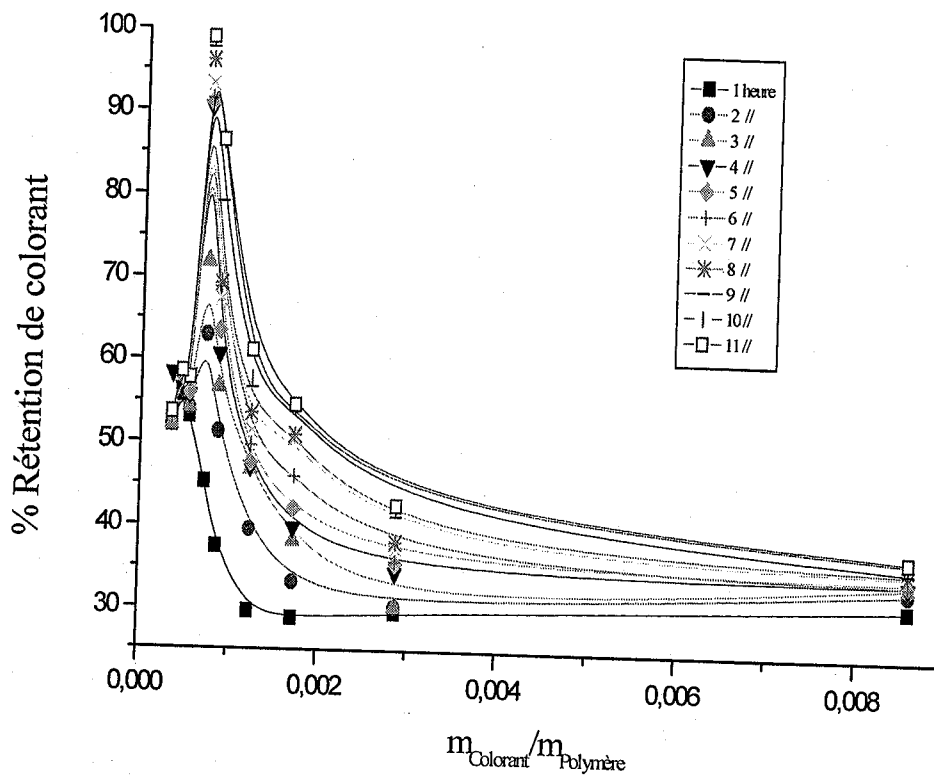
Les résultats du maximum de rétention en fonction du temps sont présentés dans la figure 5.



**Fig. 5 :** Influence du temps d'agitation de l'adsorption du colorant sur le copolymère

Dans la figure 5, le pourcentage de rétention du colorant sur le polymère augmente avec le temps, on atteint un seuil optimal de rétention au bout de 06 heures.

### III.4.4- Evaluation du taux de rétention du rapport colorant / polymère



**Fig. 6 :** Pourcentage d'interaction en fonction du rapport massique colorant/polymère.  $m_{\text{colorant}} = 0.086\text{mg}$ ,  $m_{\text{polym}} = (10, 30, 50, 70, 100, 120, 160, 190, 250\text{mg})$ . pH du mélange colorant/polymère = 5

D'après la figure 6 le maximum de rétention du colorant atteint son maximum pour un rapport colorant/polymère égal à  $7.16 \cdot 10^{-4}$  et pour un temps de contact de 06 heures.

#### Conclusion

- L'étude de l'interaction copolymère-colorant est suivie par spectrophotométrie.
- Le pH n'a aucun effet bathochrome ou hypsochrome.
- Les résultats de ce travail montrent que Le taux d'interaction du colorant atteint son maximum pour un rapport colorant / polymère égal à  $7.16 \cdot 10^{-4}$  et dans un délai de contact de 06 heures.



### Références bibliographiques

- 1- E.Tsuchida, H.Nishide et H.Nishikawa, Chem.Abstr, Japan, 76, 141, 470 (1976).
- 2- N.Kawabata, J.Yoshida et Y.Tanigara, Ind.Eng.Chem, Prd.Res.Dev, 20, 386 (1981)
- 3-K.Medjahed, Etude physico-chimique des colorants alimentaires, Thèse de magister, Univ. Tlemcen, Algérie (1991).
- 4-R. Announe et S.Bensalem, Nouvelle approche du traitement de l'eau dans l'industrie textile, mémoire d'ingénieur d'état, Univ.Batna, Algérie (1990).
- 5-W.Yong-ju, Li.Kean et T.Shen-yang, Chem.Abstr, Talanta 43, 1-10 (1996)
- 6-K.H. Shosinsky, M.Vargas, A.L.Esquivel et M.A.Chavarria, Clin, Chem, Acta, 33, 223 (1987)
- 7-K. Jung, H. Nikol et M.Pergande, Clin, Chim, Acta, 1987, 163 (1990)
- 8-K. Shirahama, K. Tsuji, T. Takagi, J. Biochem 75, 309 (1974)
- 9-B. Cabane, R. Duplessix, J. Phys, 43, 1529 (1982)
- 10-B. Cabane, J. Phys. Chem. 81, 1639 (1977)
- 11-B. Cabane B, R. Duplessix, Coll. Surf, 13, 19 (1985)
- 12-B. Cabane, R.Duplessix, J. Phys, 48, 651 (1987)
- 13-T. Ngoc Trang Phan, Supports à base de silice et de dérivés de cyclodextrine, Thèse de doctorat, Univ de lille, France (2000)
- 14-W.A.E. McBryde, Talanta, 21, 982 (1974)
- 15-S. Hamai, Bull. Chem. Soc, Japan, 65, 2323 (1992).

## Conclusion Générale

Le poly(4-vinylpyridine) (P4VP) et ses dérivées sont des polymères présentant de très grands intérêts de part le nombre important des applications auxquelles ils ont donné lieu [1-2]. Du point de vue chimique, c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.

Pour de nombreuses applications, il est important d'avoir des polymères hydrosolubles, répondant mieux aux exigences écologiques et économiques, l'eau étant le solvant idéal. A cause des forces attractives de types Van der Waals entre les monomères, les chaînes hydrocarbonées sont souvent insolubles dans l'eau.

Actuellement, la majeure partie des applications utilise les propriétés des polyélectrolytes au voisinage d'une surface. En effet, les polyélectrolytes semblent pouvoir jouer un rôle essentiel dans la protection des surfaces. Par exemple l'addition de copolymères dérivés du poly(4-vinylpyridine) aux solutions acides empêche la corrosion par formation d'une couche mince sur les surfaces métalliques [3]. Alors que les polymères neutres ne permettent qu'une stabilisation stérique pour empêcher la floculation de suspensions colloïdales comme par exemple les peintures, les polyélectrolytes permettent d'obtenir en plus une contribution électrostatique qui est répulsive et à longue portée. Ainsi, ils apparaissent comme les molécules les mieux adaptées à la stabilisation des dispersions polyélectrolytes que par un de ses constituants [4]. Toutefois, il est difficile, de venir greffer des chaînes de polymères sur des particules nanométriques (colloïdes). Il est tout aussi difficile de contrôler l'adsorption de ces chaînes. Les applications des polyélectrolytes sont diverses, on peut les trouver dans les savons, les détergents, les lotions de cheveux et les produits de beauté [5]. Dans la technologie de papier et de textile, où ils sont largement répandus, ils améliorent la réceptivité du colorant sur les fibres et augmentent leurs résistances à la traction [6].

Nous nous sommes intéressés à de nouveaux polymères de même type où la chaîne est le poly(4-vinylpyridinium) et les substituants latéraux sont des chaînes alkyles bromées: bromure d'isopropyle (IPBr), bromodécane (BrD) ou polyoxyde d'éthylène tosylé (PEOTs)). Nous nous sommes intéressés à leurs applications à la protection des surfaces métalliques et à l'interaction avec des colorants. Dans ce but, trois polyélectrolytes totalement chargés, dérivés de poly(4-vinylpyridinium) et greffés avec des chaînes latérales d'alkyles bromés et de polyoxyde d'éthylène tosylé (PEOTs)) ont été préparés.

Les applications des dérivés du poly(4-vinylpyridine) et de polyoxyde d'éthylène (PEO) proviennent de la nature du copolymère P4VP-POE et principalement des propriétés des liaisons de PEO [9-10], de leur caractère hydrophile [11] et de leur biocompatibilité [12].

L'étude de l'interaction du poly(4-vinylpyridine-G- Bromodecane) (P4VPBrD) avec le colorant textile bleu basique a été suivie par spectrophotométrie. Nous avons montré que le pH n'a aucun effet bathochrome, ni hypsochrome. Le temps nécessaire pour un maximum de rétention a été évalué à 6 heures. Le taux de rétention du colorant atteint son maximum pour un rapport massique colorant/polymère égal à  $7.16 \cdot 10^{-4}$ .

Nous avons appliqués les techniques électrochimiques et optimiser les conditions expérimentales pour l'étude de l'efficacité de nos inhibiteurs contre la corrosion. Les résultats expérimentaux ont été exploités pour une interprétation logique des phénomènes de surfaces. L'application des copolymères poly(4-vinylpyridine-G-bromure d'isopentyle) (P4VPIBr), poly(4-vinylpyridine-G-tosylate de polyoxyde d'éthylène) à la protection des surfaces métalliques et l'inhibition de la corrosion du fer pur dans  $H_2SO_4$  1M et dans  $H_2SO_4$  1M à  $80^\circ C$ .

Les mesures électrochimiques montrent que le polymère agit principalement comme un inhibiteur cathodique de la corrosion du fer pur dans  $H_2SO_4(1M)$  sans modifier le mécanisme de la réaction d'évolution d'hydrogène. Les mesures gravimétriques et électrochimiques sont en bon accord.

L'efficacité d'inhibition de P4VPIBr est indépendante de la température. L'adsorption du polymère sur la surface pure de fer en milieu acide sulfurique (1M) obéit au modèle d'isotherme d'adsorption de Frumkin. La résistance de polarisation augmente avec la concentration en polymère. L'efficacité inhibitrice est indépendante du degré de quaternisation du polymère. Elle atteint 100% à  $10^{-5}M$  de l'inhibiteur.

Le P4VPPEO5000TS est un excellent inhibiteur pour le fer pur en solution de  $H_2SO_4$  1M. L'efficacité d'inhibition du P4VPPEO5000Ts atteint une valeur maximum de 100% à  $2,5 \cdot 10^{-8}M$ . Il agit en tant qu'inhibiteur de type mixte sans modifier le mécanisme de l'évolution d'hydrogène. La résistance de polarisation du système augmente avec la concentration du polymère et est indépendante de la température. Ce copolymère montre un isotherme d'adsorption en forme de S avec deux étapes Consécutives.