

DOC / 544 - 18 / 03

+

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



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEEN



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT D'ETAT
ES-SCIENCES PHYSIQUES
OPTION : CHIMIE PHYSIQUE

Par: ZOHEIR ARRAR

Thème

Quaternisation de la Poly(4-vinylpyridine)
par des Groupements Hydrosolubles :
Etude Physico-Chimique en Solution

Soutenue à Tlemcen, le / 12 / 2008 devant le jury composé de:

M ^r Sid Ahmed	TALEB BENDIAB	Président	Professeur à l'UAB. Tlemcen
M ^r Ali	MANSRI	Directeur de thèse	Professeur à l'UAB. Tlemcen
M ^r Abdelaziz	SOUIZI	Examineur	Professeur à l'UIT. Kenitra (Maroc)
M ^r Driss	AINAD TABET	Examineur	Professeur à l'UDL. Sidi Bel Abbas
M ^r Abderrezak	MESLI	Examineur	Professeur à l'UDL. Sidi Bel Abbas
M ^r Boufeldja	TABTI	Examineur	Professeur à l'UAB. Tlemcen



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en grande partie au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) sous la direction du Pr Ali MANSRI, Directeur du laboratoire. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude et ma reconnaissance pour l'aide qu'il m'a fourni, les judicieux conseils qu'il m'a prodigué et la patience qu'il a eu à m'encadrer pour l'aboutissement de cette thèse.

Que Monsieur le Professeur Belkheir HAMMOUTI, Directeur du Laboratoire de Chimie des Eaux et Corrosion, Faculté des Sciences, Oujda ainsi que son équipe trouvent ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté de me recevoir dans leur laboratoire afin d'y réaliser une partie de ce travail.

Ma reconnaissance va aussi au Dr Yahia HAREK pour son aide à la réalisation des essais d'inhibition.

Mes remerciements vont à Mr le Professeur Sid Ahmed TALEB BENDIAB d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Que Messieurs les Professeurs Abdelaziz SOUIZI, Abderrezak MESLI, Driss AINAD TABET et Boufeldja TABTI soient remerciés pour avoir eu la patience de lire ce travail et d'avoir accepter d'être membre du jury.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux et à toutes celles qui, de près ou de loin, y ont contribué.

S O M M A I R E

Introduction Générale	1
Chap. I : Rappel sur le poly(vinylpyridine)	3
I-1- Généralités sur le poly(vinylpyridine)	3
I-2- Polymérisation en solution des vinylpyridine(s)	3
I-3- Intérêt et caractéristiques	6
I-4- Applications des polymères	6
I-5- Phénomènes d'adsorption	9
I-6- Inhibiteurs utilisés	10
Références Bibliographiques.....	11
Chap. II : Synthèse et caractérisation des copolymères	14
II-1- Synthèse des copolymères dérivés du poly(4-vinylpyridine).....	14
II-2- Synthèse du nosylate de poly(N-trioxadécyl-4-vinylpyridinium) [P4VPPOENs].....	15
II-2-1 Synthèse du nosylate de POE [POE-Ns]	16
II-2-2 Quaternisation du poly(4-vinylpyridine)(P4VP) par le POE-Ns..	17
II-3- Synthèse du bromure de poly(N-trioxadécyl-4-vinylpyridinium) [P4VPPOEBr].....	17
II-4- Etude viscosimétrique de la P4VPPOENs	19
II-5- Tensiométrie des solutions aqueuses du copolymère [P4VPPOENs]..	24
Références Bibliographiques	29
Chap.III : Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en milieu H₂SO₄ 1M	30
III - 1 Etude de l'influence de l'addition du poly(4-vinylpyridine) par la méthode électrochimique stationnaire.....	31
III - 2 : Etude de l'influence de l'addition du P4VPPOENs par la méthode électrochimique stationnaire.....	39

Sommaire

III - 3 : Etude de l'influence de l'addition du P4VPPOEBr par la méthode électrochimique stationnaire.....	44
III - 4 : Etude de l'influence de l'addition du poly(4-vinylpyridine) par voie gravimétrique.....	47
III-5 : Etude de l'influence de l'addition du P4VPPOEBr par voie gravimétrique.....	49
III- 6 : Comparaison des efficacités relatives des copolymères P4VPPOEBr et P4VPPOENs	51
III-7 : Isothermes d'adsorption.....	52
III-7-1 : Isotherme d'adsorption du P4VP.....	52
III-7-2: Isotherme d'adsorption du P4VPPOE (Br et Ns).....	53
Références bibliographiques	55
Chap. IV : Influence des copolymères dérivés de la pyridine sur le comportement de la corrosion de l'alliage Cu/Zn (60/40) en milieu HNO₃ 0.5M	56
IV-1- Etude électrochimique	56
IV-1-1- Influence de l'addition du P4VP	56
IV-1-2- Influence de l'addition du P4VPPOEBr	58
IV-2- Etude gravimétrique	60
IV-2-1- Influence de l'addition du P4VP	60
IV-2-2- Influence de l'addition du P4VPPOEBr	62
IV-2-3- Influence de la température	63
IV-2-4 : Isothermes d'adsorption.....	65
IV-3- Conclusion	69
Conclusion Générale	70
Annexes	72

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Les polymères sont, dans les différents domaines de la vie courante, utilisés dans une multitude d'applications allant de l'industrie à l'agriculture.

Les chaînes hydrocarbonées étant souvent non solubles dans l'eau, la modification de polymères afin de les rendre hydrosolubles augmente de façon sensible leurs domaines d'application et leurs utilisations. La recherche de propriétés spécifiques passe généralement soit par la sélection du monomère, soit par la modification chimique des chaînes macromoléculaires

La poly(4-vinylpyridine) est un de ces polymères pouvant avoir une multitude d'applications et se prête bien à la modification chimique par quaternisation des groupements pyridile, ce qui conduit à des chaînes partiellement chargées. Différents greffons peuvent être fixés, conférant au polyélectrolyte des propriétés très variables. Ces propriétés peuvent être de nature chimique (hydrophobes-hydrophiles, ..), physico-chimique (thermotropes, liquides cristallins) ou physique (tensioactifs, polyélectrolytes) selon la nature et la taille des groupes utilisés.

La modification chimique de la P4VP, par quaternisation fragilise cependant la chaîne et peut, dans certains cas conduire à la scission des chaînes. De plus la quaternisation n'est pas totale (c.a.d ne touche pas 100% des groupes pyridyle). Il a été par contre établi que la polymérisation spontanée de la 4-VP (4-vinylpyridine) en présence d'un agent alkylant peut conduire à des polymères totalement quaternisés. Peu de travaux traitent de l'effet de la nature de l'alkylant sur les masses molaires des polymères obtenus par cette voie et encore moins concernant l'effet du contre ion sur les cinétiques de quaternisation et sur les masses molaires obtenues.

Le choix de ce polymère est lié à ses qualités de barrière anticorrosion à la surface des métaux et ses propriétés intrinsèques de complexation chimique (complexation d'ions métalliques, de composés organiques ...). Ce champ d'application peut être élargi si le polymère traité chimiquement, ce qui conduit à de nombreuses possibilités de fonctionnalisation.

Après un bref rappel sur la poly(4-vinylpyridine), le travail que nous présentons comporte :

- une première partie traitant en détail de la synthèse et caractérisation des copolymères utilisés, de la préparation des échantillons pour l'étude de l'inhibition de la corrosion, des méthodes utilisées ainsi que des conditions expérimentales de cette étude
- une seconde partie traitant de l'étude de l'influence des copolymères à base de pyridine sur le comportement à la corrosion du fer armco en milieu acide sulfurique
- une troisième partie traitant de l'étude de ces mêmes copolymères sur le comportement à la corrosion de l'alliage Cu/Zn (60/40) ou laiton en milieu acide nitrique

Chapitre I

Chapitre I : Rappel sur le polyvinylpyridine

I-1 Généralités sur le poly(vinylpyridine)

Les poly(4-vinylpyridine) (P4VP) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine ~~(en présence)~~ rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine) notamment celles avec les acides, la quaternisation et la complexation des métaux.

I-2 Polymérisation en solution des molécules de vinylpyridine

Au début des années 60, Szwarc^N définit, dans le cadre de l'étude de la polymérisation anionique des monomères vinyliques, le terme de polymérisation "vivante" [1]. Cette polymérisation est caractérisée par l'absence de réactions de terminaison spontanées et par la grande stabilité de ses centres actifs (azote).

L'existence de polymères vivants synthétisés à partir de vinylpyridine est découverte peu après : Fontanille et Champetier [2-3] étudient la formation de copolymères (vinylpyridine/styrène), amorcée par du naphthalène sodium, à basses températures (-70°C). Ils démontrent que, dans ces conditions expérimentales, la polymérisation de la 2-vinylpyridine peut conduire à des polymères vivants.

Ces résultats seront confirmés par la suite [4-5] : grâce à différents amorceurs (cumylpotassium, biphénylsodium, naphthalènesodium), des polymères de 2-vinylpyridine possédant des extrémités carbanioniques très stables sont synthétisés. Les masses moléculaires des polymères obtenus sont quasiment identiques à celles prévues théoriquement.

Des études similaires sont menées avec la 4-vinylpyridine et montrent le caractère vivant de sa polymérisation, à une température de -80°C [6]. Des essais réalisés plus récemment [7] ont montré que la 4VP développait une polymérisation vivante dans le THF (tétrahydrofurane), à 0°C .

Une attention particulière est accordée à la nature des amorceurs et à leur influence sur la stéréospécificité des polymères formés. Dès 1960, Natta synthétise, dans le toluène, des poly(2-vinylpyridine) isotactiques en amorçant la polymérisation anionique avec des composés organométalliques dérivés du magnésium [8]. Hogen-Esch, en utilisant un autre type d'amorceurs (organolithiens) réussit à synthétiser des oligomères stéréoréguliers de 2-vinylpyridine dans le tétrahydrofurane [9,10].

Après avoir réalisé des essais de polymérisation anionique de la 2-vinylpyridine amorcée par des composés organomagnésiens symétriques dans le tétrahydrofurane [11], et après avoir démontré la possibilité d'obtenir des polymères vivants à partir de ce monomère [1,4,5], Soum et Fontanille entreprennent une étude globale de la polymérisation anionique vivante et stéréospécifique de la 2-vinylpyridine [12-15]. ils démontrent que l'emploi d'amorceurs organomagnésiens (dibenzylmagnésium, benzylpicolylmagnésium) conduit à l'obtention de polymères fortement isotactiques. En effet, ces amorceurs permettent la formation d'un complexe intramoléculaire entre le contre-ion et les cycles pyridiniques des dernier et avant-dernier motifs (figure 11.1). L'utilisation du benzylpicolylmagnésium permet, de plus, d'éliminer les réactions parasites qui peuvent se produire au cours de la polymérisation.

Plus récemment, l'emploi de nouveaux amorceurs (organohafnium) a permis d'obtenir des polymères de 2-vinylpyridine à fort taux d'isotacticité [16].

La polymérisation anionique des molécules de vinylpyridine est souvent accompagnée de réactions secondaires parasites. La copolymérisation de la 4VP avec du styrène donne lieu à des réactions de greffage du styrène sur le cycle pyridinique, sur le carbone situé en position α de l'azote [4-5]. Cette réaction a été rencontrée lors de la métallisation de la 2-vinylpyridine [17]. Après attaque du cycle pyridinique par un organométallique (Buthyl-lithium), l'azote du cycle devient chargé négativement et peut initier une polymérisation. L'amorçage de réactions secondaires par l'atome d'azote du cycle pyridinique a déjà été évoqué [18-20] pour la polymérisation de la 2 et de la 4-vinylpyridine, amorcée par des organométalliques. L'amorçage, par des organomagnésiens, de la polymérisation de la 2-vinylpyridine dans le tétrahydrofurane [4-5] engendre également des réactions secondaires, par attaque du carbone situé en α de l'azote. De telles réactions ont été mises en évidence dans le cas de l'oligomérisation vivante de la 2-vinylpyridine [21-22]. Elles se produisent également lors de la synthèse de copolymères constitués de vinylpyridine et d'autres monomères (butadiène, styrène) [23-24].

De manière générale, c'est l'attaque du cycle pyridinique sur le carbone situé en α de l'azote qui est la réaction secondaire la plus fréquemment rencontrée [25-26]. Les molécules de vinylpyridine polymérisent également par voie radicalaire, grâce à des amorceurs tels que l'azobisisobutyronitrile (dans le toluène: [27,28]), ou les ylures [29].

Plus récemment, Sekine s'est intéressé à la synthèse électrochimique de films de poly (2- vinylpyridine) et de poly(4-vinylpyridine) en milieu aqueux (eau, et mélange eau/méthanol) sur électrode d'acier. Les films sont identifiés et caractérisés mais aucun mécanisme réactionnel n'est proposé.

Il effectue ensuite une cuisson de ces films et teste leurs propriétés anticorrosion : les meilleurs résultats sont obtenus avec les films de poly(2-vinylpyridine) [30]. De Bruyne et ses collaborateurs ont reproduit la synthèse de poly(2-vinylpyridine) dans des conditions expérimentales très proches de celles utilisées par Sekine, mais sur des électrodes de zinc, et à 50°C [31-32].

I-3 Intérêt et caractéristiques

La paire libre de l'azote, qui ne participe pas à l'aromaticité du noyau pyridinique, confère à la molécule de 4-vinylpyridine des propriétés particulières de réactivité qui sont encore accrues par la position privilégiée de l'azote sur le cycle par rapport à la 2 et 3-vinylpyridine . Cette réactivité se traduit par des phénomènes d'adsorption de la molécule à la surface de nombreux métaux.

I-4 Applications des polymères

Nous passons en revue les applications des polymères synthétisés à partir des 2 et 4-vinylpyridine (figure I-2). L'homopolymère et les copolymères fabriqués à partir des molécules de vinylpyridine sont utilisés dans des domaines variés: la lutte anticorrosion, la dépollution, les pacemakers [33-34]. Nous détaillons ici quelques-unes de leurs applications principales.

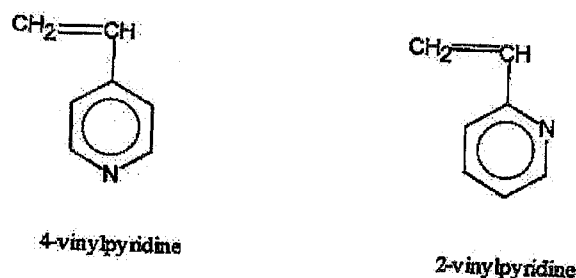


Figure I-2 : Représentation des molécules de 4-vinylpyridine et 2-vinylpyridine

Dans le cadre de la lutte anticorrosion, la poly(4-vinylpyridine) a été utilisée pour protéger le zinc en milieu acide [35] .En s'adsorbant, par l'azote du cycle pyridinique, sur la surface métallique, le polymère réduit le nombre de sites susceptibles de se corroder. Des films de poly(vinylpyridine), électropolymérisés sur des surfaces métalliques, puis soumis à un traitement thermique, présentent d'excellentes propriétés anti-corrosion pour les aciers doux [30] et pour différents métaux (cuivre, nickel,...) [36].

Dans les années 70, la poly(2-vinylpyridine) a été largement employée dans les batteries des simulateurs cardiaques à base de lithium et d'iode [37]. Ces batteries sont composées d'une anode en lithium, d'une cathode constituée d'un complexe poly(vinylpyridine)/iode, et d'un électrolyte lithium/iode qui se forme in-situ lors du fonctionnement de la batterie. La poly(2-vinylpyridine) présente l'avantage de former un complexe de transfert de charge avec l'iode, stable et aux propriétés semi-conductrices [38].

Dans le domaine de la chromatographie, la poly(4-vinylpyridine) est utilisée pour traiter la surface des gels qui constituent la phase stationnaire de la colonne [39] : elle peut être ensuite quaternisée, ce qui confère au support des propriétés « d'échangeurs d'ions ».

Des copolymères à base de vinylpyridine et de divinylbenzène ou d'éthylène glycol diméthacrylate, après réticulation, peuvent constituer la phase stationnaire de colonnes de chromatographie liquide [40]. Ces résines, après quaternisation, acquièrent des propriétés "échangeuses d'ions" et sont utilisées pour l'analyse de multiples composés tels que les carbohydrates, les protéines. . Les polymères à base de vinylpyridine jouent un rôle important dans l'industrie de la dépollution. Pour le traitement de l'eau, on emploie des résines réticulées, synthétisées à partir de copolymères polyvinylpyridine-divinylbenzène, pour extraire des composés organiques des eaux usées (phénol) [41]. Après un simple rinçage avec des solvants organiques tels que l'acétone ou le méthanol, la résine est régénérée. Des résines réticulées à base de vinylpyridine sont aussi capables de complexer des ions métalliques, (cuivre, fer, zinc, nickel) présents dans une solution aqueuse [42].

Les propriétés d'agent complexant de la vinylpyridine sont également exploitées dans le domaine du nucléaire. La poly(4-vinylpyridine) est déposée sur des billes de silice; après avoir subi des traitements de quaternisation et de réticulation, elle présente des propriétés de complexation du sulfate d'uranium supérieures à celles des résines réticulées commercialisées pour cet usage [43].

Parmi les résines commerciales fabriquées à partir de la vinylpyridine, la résine Reillex HPQ (commercialisée par Reillex Ind.) est formée d'un copolymère contenant 70% de 1-méthyl, 4-vinylpyridine et de 30% de divinylbenzène. Une partie des atomes d'azote du cycle pyridinique est quaternisée par un groupement méthyle; ces atomes constituent les sites "échangeurs d'ions" de la résine. Cette résine présente une capacité d'adsorption élevée du plutonium présent dans une solution d'acide nitrique, et une stabilité chimique remarquable dans ce milieu [44]; de plus, les résultats obtenus sont globalement ~~supérieurs~~ à ceux rencontrés avec des résines divinylbenzène-styrène.

Reillex

Les résines à base de vinylpyridine présentent l'avantage d'être stables vis à vis des radiations ionisantes par rapport aux autres résines échangeuses d'ions.

Enfin, la résine Reillex a été utilisée pour le traitement des effluents liquides [45] et en raison des bonnes propriétés de complexation du ruthénium, un brevet consacré au piégeage du ruthénium gazeux sur la poly(4-vinylpyridine) a été déposé [46] : ce procédé permet de récupérer le ruthénium radioactif qui provient de combustibles nucléaires irradiés.

Des films de Langmuir-Blodgett ont été construits à partir de polymères de vinylpyridine quaternisés avec de longues chaînes de bromure d'alkyle [47]. Des monocouches de polymères sont préparées sur des surfaces aqueuses; les films présentent de nombreuses qualités telles qu'une grande compacité, une structure ordonnée, et sont, de surcroît, assez simples à synthétiser.

Les polymères formés à partir de la 4-vinylpyridine sont très utilisés comme matrice dans laquelle on vient incorporer des particules de matériaux divers.

Les poly(4-vinylpyridine) sont capables de former des complexes avec des matériaux céramiques (sulfure de cuivre et de cadmium) : les matériaux obtenus sont photoconducteurs [48].

1-5 Phénomènes d'adsorption

De nombreuses études ont mis en évidence des phénomènes d'adsorption du cycle pyridinique (soit au niveau de l'azote seul, soit au niveau du cycle) sur des surfaces métalliques variées: sur le cuivre [49], l'or [50], le platine [51], l'argent, grâce à des mesures de SERS (spectroscopie raman à effet exalté de surface) : [52,60] et également sur le nickel: [61,65].

De tels phénomènes se rencontrent également pour les polymères synthétisés à partir de 4VP: l'adsorption de poly(4-vinylpyridine) sur électrode d'argent (après polymérisation de la 4-vinylpyridine en solution) a été mise en évidence par SERS (figure I.1).

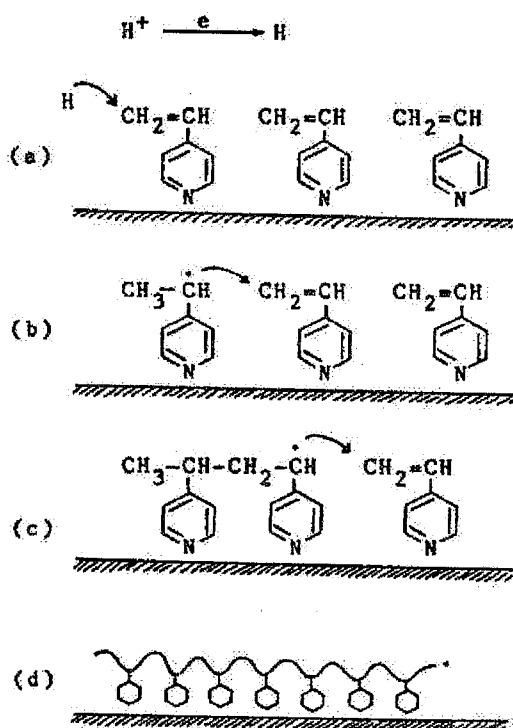


Figure I-1 : Schématisation des phénomènes d'adsorption sur une électrode d'argent de poly(4-vinylpyridine) en milieu aqueux[60]

I- 6 Inhibiteurs utilisés

Les inhibiteurs testés dans notre travail sont les suivants :

- le poly(4-vinylpyridine) désigné par P4VP,
- le poly(bromure de N-trioxadécyl- 4-vinylpyridinium) noté P4VPP3OEBr
- le poly(nosylate de N-trioxadécyl- 4-vinylpyridinium) noté P4VPP3OENs

Références bibliographiques

- [1] M.Szwarc :Nature, 178,1169,(1956)
- [2] M.Fontanille,P.Sigwalt, Compte rendu de l'Académie des Scieces,p2947,(1960)
- [3] G.Champetier, M.Fontanille, A.Korn , P.Sigwalt, J of polymer sciences, 58,911, (1962)
- [4] M.Fontanille,P.Sigwalt, Bull de la Soc Chimique de France,11, 4083,(1967)
- [5] M.Fontanille,P.Sigwalt, Bull de la Soc Chimique de France, 11,4087,(1967)
- [6] E.Franta, P.Rempp, Compte rendu de l'Académie des Sciences, p 674, (1962)
- [7] S.Creutz, P.Teyssie, R.Jerôme, Macromolécules,30,1,(1997)
- [8] G.Natta, G.Mazzanti, G.Dallasta, P.Longi, Makromol Chem ,37,160,(1960)
- [9] T.E.Hogen-Esch, C.F.Tien , J of polymer Science , polymer letters edition,16, 297, (1978)
- [10] E.Hogen-Esch, C.F.Tien , J of polymer Science , polymer letters edition, 17,431, (1979)
- [11] A.Soum, M.Fontanille, P.Sigwalt, J of polymer Science , polymer chemistry, 15, 659, (1977)
- [12] A.Soum, M.Fontanille, polym prep, 21,23,(1980)
- [13] A.Soum, M.Fontanille, Makrom Chem, 181,799,(1980)
- [14] Soum, M.Fontanille, Makrom Chem, 182,1743,(1981)
- [15] A.Soum, M.Fontanille, Makrom Chem, 183,1145,(1982)
- [16] M.E.E.Meijer-Veldman, Y.Y.Tan, H.J. De Liefde , polymer communications, 26, 200, (1985)
- [17] A.Dondos,Bull de la Soc Chim de France, 3,911,(1967)
- [18] M.Tardi, P.Sigwalt, European polymer journal, 8,151, (1972)
- [19] M.Tardi, P.Sigwalt, European polymer journal, 8,137,(1972)
- [20] M.Tardi, P.Sigwalt, European polymer journal, 9,1369,(1973)
- [21] C.CMeverden, T.E.Hogen-Esch, Makromol Chem, Rapid Comm.,4,563,(1983)

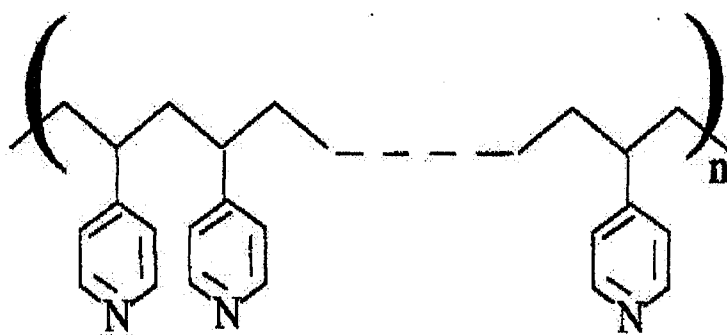
- [22] C.C.Meverden, T.E.Hogen-Esch, Makromol Chem, Rapid Comm.,5,749,(1984)
- [23] A.R.Luxton, A.Quig, M.J.Delvaux,L.J.Fetters, Polymer, 19,1320,(1978)
- [24] R.I.Stankovic, R.W.Lenz, F.E.Karasz,Eur pol Journal, 26, 359,(1990)
- [25] S.K.Varshney, X.F.Zhong, A.Eisenberg, Macromolécules, 26,701,(1993)
- [26] F.P.Schmitz, H.Hilgers, B.Gemmel, Makromol Chem, 191,1033,(1990)
- [27] K.Matsuzaki, T.Matsubara, T.Kanai, J of polymer Science polymer chemistry, 15, 1573, (1977)
- [28] F.P.Schmitz, H.Hilgers, J of liquid chromatography, 9,2809,(1986)
- [29] S.Saini, R.Vasishtha,P.Shukla,A.K.Srivastrava, Macromolécules, 22,1025,(1989)
- [30] I.Sekine, K.Kohara, T.Sugiyama, M.Yuasa, J. Electrochem. Soc., 139,3090, (1992)
- [31] H.O.Finklea, R.S.Vithanage, J Electroanal Chem, 161,283,(1984)
- [32] A.De Bruyne, J.I.Delplancke , R.Winand, J of Applied Electrochemistry, 25, 284, (1995)
- [33] J.M.J.Frechet, Polym.Prepr,Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem, 24,340,(1983)
- [34] P.Guiot,M.A.Ryan, D.J.Berry, E.F.V.Scriven, Informations Chimie,339,137,(1992)
- [35] A.Mostafa, S.M.Abdel-wahab, E.M.Mabrouk, Surface and coatings technology, 27, 317, (1986)
- [36] M.Yuasa, T.Sugiyama, I.Sekine, Hyomen gijutsu, 44,230,(1993)
- [37] C.C.Strein, P.J.Moran, J Electrochem Soc, 137,8 , (1990)
- [38] S.Aronzon, S.B.Wilenski, J. polym sci polym chem ed, 26,1259,(1988)
- [39] G.Ma, T.Fukutomi,S.Nozaki, J of Applied polymer Science,47,1243,(1993)
- [40] A.Sugii,K.Harada, J of chromatography , 544,219, (1991)
- [41] N.Kawabata, K.Ohira, Environmental Science and technology, 13,1396,(1979)
- [42] H.Nishide, E.Tsuchida, Makromol Chem , 177,2295,(1976)
- [43] Chanda, G.L.Rempel, IndEng Chem Res, 32 ,726 ,(1993)
- [44] S.F.Marsh, Rapport N°LA-11490, Los Alamos National Laboratoty, USA , Avril 1989
- [45] J.Foos, M.Lemaire, A.Guy, B.Chomel, R.Chevillotte, P.Doutreluingne, M.Draye, Separation science and technology, 30,1245,(1995)

- [46] J.Foos, M.Lemaire, A.Guy, B.Chomel, A.Deloge, P.Doutreluingne COGEMA, Brevet Européen, mars **1993**, N°EP0559536
- [47] F.Davis,P.Hodge ,X-H.Liu , Z.Ali-abid , *Macromolécules*,27,1957,(**1994**)
- [48] M.E.Wozniak, A.Sen, *Chem.Mater.*, 4,753,(**1992**)
- [49] J.Rodriguez, *Surface Science*,273,385,(**1992**)
- [50] F.Henglein,D.Kolb, L.Stolberg,J.Lipkowski, *Surface Science*,291,325,(**1993**)
- [51] B.Ren, Q.Huang, W.Cai,B. Mao, F.Liu, Z.Tian, *J of Electroanal. Chem.*, 415,175, (**1996**)
- [52] M.Kobayashi, M.Imai, *Surface Science*, 158, 275,(**1985**)
- [53] Y.Ikezawa , H.Saito, K.Matsui, G.Toda, *Surface Science*,176,603,(**1986**)
- [54] H.Yamada, H.Negata, K.Toba, Y.Nakao, *Surface Science*, 182, 269,(**1987**)
- [55] R.Garrell, K.Beer, *Spectrochimica Acta*, 43B , 617,(**1988**)
- [56] R.Garrell, K.Beer, *Langmuir*, 5 , 452 ,(**1989**)
- [57] J.Lippert, E.Steven Brandt, *Langmuir*,4,127,(1988)
- [58] T.Lopez-Rios,Y.Borensztein, *Surface Science*, 226, 131,(**1990**)
- [59] J.Rodriguez, *Surface Science*, 226,101,(**1990**)
- [60] K.Tashiro, K.Matsushima, M.Kobayashi, *J. Phys Chem* , 94,3197,(**1990**)
- [61] R.Sheets,R.Hansen, *The J of Physical Chemistry*, 76,972,(**1972**)
- [62] N.J.DiNardo,P.Avouris ,J.E.Demuth, *J.Chem.Phys.*81,2169,(1984)
- [63] S.Aminpirooz,L. Becker , J.Haase,*Surface Sciences Letters* 244, L152, (**1991**)
- [64] M.R.Cohen, R.P.Merrill, *Surface Sciences* 245 , 1,(**1991**)
- [65] V.Fritzsche, S.Bao, P.Hofmann, K.Schindler, A.Bradshaw, R.Davis, D.Woodruff, *Surface Science* ,319, L1, (**1994**)

Chapitre II

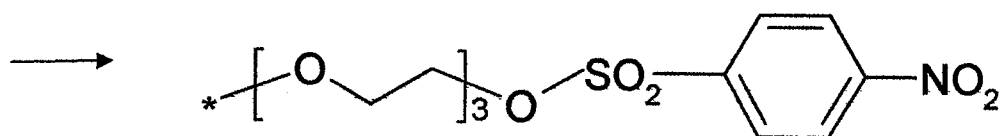
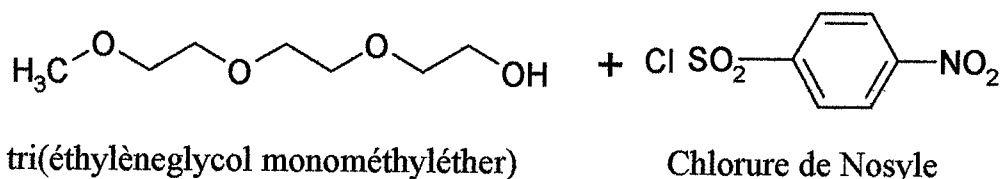
CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COPOLYMERES**II-1 : Synthèse des copolymères dérivés du poly(4-vinylpyridine)****• Synthèse du poly(4-vinylpyridine)**

Le P4VP a été préparé par polymérisation radicalaire sous vide de la 4-vinylpyridine dans le méthanol à la température de 65°C sous pression 15mmHg, en utilisant l'azo-bis-isobutyronitrile comme initiateur [1]. Le polymère a été fractionné par une précipitation partielle dans une solution de méthanol et d'acétate d'éthyle. La structure du P4VP a été identifiée à partir des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) et d'infrarouge (IR). Le poids moléculaire a été estimé par des mesures de viscosité en utilisant l'éthanol comme solvant [2]. Deux polymères ont été obtenus de poids moléculaires différents 7500 et $6 \cdot 10^6$ g/mole nommés respectivement P4VP1 et P4VP2



II-2 : Synthèse du Nosylate de poly(*N*-trioxadécyl-4-vinylpyridinium) (P4VPPOENs)

II-2-1 : Synthèse du Nosylate de POE



Deux méthodes peuvent être utilisées pour la nosylation : soit dans le toluène soit dans la pyridine.

Synthèse dans le toluène :

Dans un ballon tricol de 500ml muni d'un réfrigérant, d'une circulation d'azote et d'une ampoule à addition, on place 0.1 mole (16.4g) de POE dans 200 ml de toluène anhydre préalablement distillé. On maintient une bonne agitation magnétique et on refroidit à l'aide d'un bain eau-glace en nous assurant que la température reste inférieure à 2°C.

Dans l'ampoule à addition, on place la solution de chlorure de 4-nitrobenzènesulfonyle (26.6g, soit 0.1 mole) dans la pyridine (88ml). L'addition du chlorure de nosyle s'effectue goutte à goutte pendant une heure. L'agitation est maintenue pendant 24 heures à température ambiante. Après cela on ajoute délicatement le mélange réactionnel à un litre d'eau et de glace contenant 100ml d'acide chlorhydrique à 35%. La solution ainsi obtenue est agitée et la phase organique séparée. On extrait alors la phase aqueuse trois fois au chloroforme

(250ml). La phase organique ainsi obtenue est séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis séchée sur évaporateur rotatif. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (trichloroéthane (TCE) puis TCE-dichlorométhane) et sa pureté vérifiée par CCM.

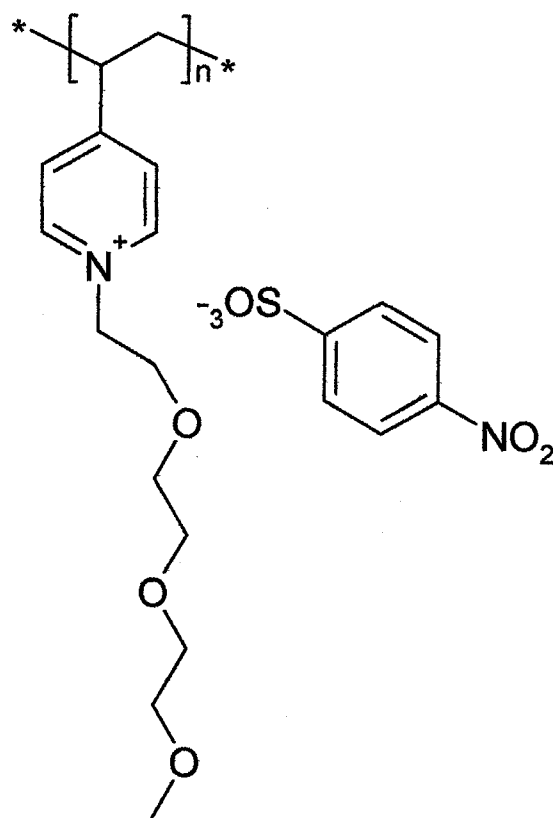
Synthèse dans la pyridine :

Une solution de chlorure de nosyle (26.6g, 0.1 mole) dans la pyridine (20ml) est ajoutée goutte à goutte et sous agitation à une solution de POE (0.1 mole) dans la pyridine (50ml). Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C pendant près de 12h après la fin de l'addition du chlorure de nosyle. Le mélange réactionnel est ensuite traité comme décrit ci-dessus, à savoir extraction de la phase aqueuse, séchage puis purification par chromatographie sur colonne.

Dans notre travail, nous avons opté pour la première méthode.

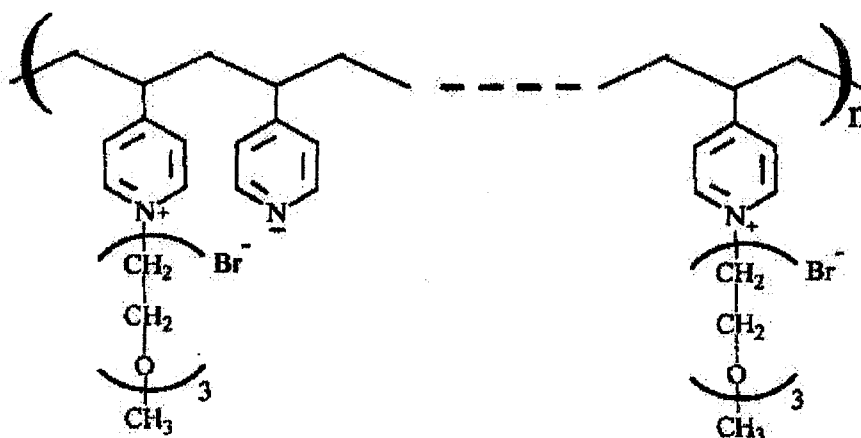
II-2-2 : Quaternisation de la poly(4-vinylpyridine) (P4VP) par le POE-Ns.

Dans un ballon de 100 ml muni d'un barreau magnétique, on introduit le POE-Ns (6g), de la P4VP (3g) (Sigma Aldrich 25232-4-1) et de l'éthanol (40ml). Ce mélange est dégazé plusieurs fois, puis le récipient est placé, à l'abri de la lumière dans un bain thermostaté (70°C) et maintenu sous agitation pendant la durée de la réaction (72h). 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} mm Hg) à 50°C pendant au moins 48h. On vérifie par C.C.M. (éluant : chloroforme) que les polymères ne contiennent aucune trace de nosylate de POE résiduel.



II-3 : Synthèse du bromure de poly(N-trioxadécyl-4-vinylpyridinium) noté P4VPP3OEBr

Le P4VPP3OE bromé, nouvellement synthétisé, a été obtenu en mélangeant 0.7516 g de P4VP en solution dans le DMF à 6 ml de bromure de tri(éthylèneglycol monométhyléther) (Br-POE) à T = 60°C



Le poly(bromure de 3-polyoxyde d'éthylène 4-vinylpyridinium) a été obtenu à 20% (noté P4VPPOE1) et 80% (noté P4VPPOE2) de quaternisation et ce respectivement après 6 heures et 72 heures de réaction. Ils ont été ensuite précipités dans l'éther, lavés par le méthanol puis précipités dans l'éther et ensuite séchés.

Le taux ou pourcentage de quaternisation a été obtenu par dosage argentimétrique le principe de calcul est le suivant : Soit V_{eq} le volume équivalent d' $AgNO_3$ (10^{-3} M) nécessaire pour doser les ions Br^- . Le nombre de Br^- présents dans la solution représente le nombre de motif quaternisés (n_q)

$$n_{Br^-} = n_q = V_{eq} \times 10^{-3}$$

La masse molaire du motif quaternisé étant de 332 g/mole, la masse réellement quaternisée est $m_q = n_q \times M_q$

La masse de P4VP non quaternisée est alors la différence entre la masse initiale et la masse quaternisée : $m_{nq} = m_i - m_q$. d'où un nombre de motifs non quaternisés de P4VP de $n_{nq} = m_{nq} / M_{P4VP}$

Le taux de quaternisation est alors donné par :

$$\% \text{Quat.} = n_q / (n_q + n_{nq})$$

Pour le copolymère obtenu après 6 heures de réaction, $V_{eq} = 16.6 \text{ ml}$ d'où un $\% \text{Quat} = 19.96\%$

Pour le copolymère obtenu après 72 heures de réaction, $V_{eq} = 35 \text{ ml}$ d'où un $\% \text{Quat} = 80.67\%$

II-4 : Etude viscosimétrique du P4VPPOE-Ns :

Une des plus anciennes et importantes applications de la viscosimétrie en chimie macromoléculaire est la détermination expérimentale de la masse moléculaire des polymères. La viscosité intrinsèque est donnée par la loi de Mark-Houwink :

$$[\eta] = k M^a$$

où k et a sont des constantes pour un couple polymère solvant à une température donnée et a prend des valeurs comprises entre 0.5 et 1.

$$\text{Log } [\eta] = \text{Log } k + a \text{ Log } M$$

Le tracé de la droite $\text{Log } [\eta] = f(\text{Log } M)$ permettra de déduire les constantes k et a .

D'autre part, le tracé de $\eta_{sp}/C = (\eta - \eta_0) / (\eta_0 * C)$ pour des valeurs de C variables et l'extrapolation à $C = 0$ donne la viscosité intrinsèque.

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre capillaire type « Ubbelohde » AVS200 à mesure automatique du temps d'écoulement, thermostaté à $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ dans le mélange eau-éthanol (9/1)[3].

C (g/ml) $\times 10^5$	5	6	7	8	9	10
Viscosité réduite (ml/g)	108.5	122.18	131.75	150.69	156.95	165.76

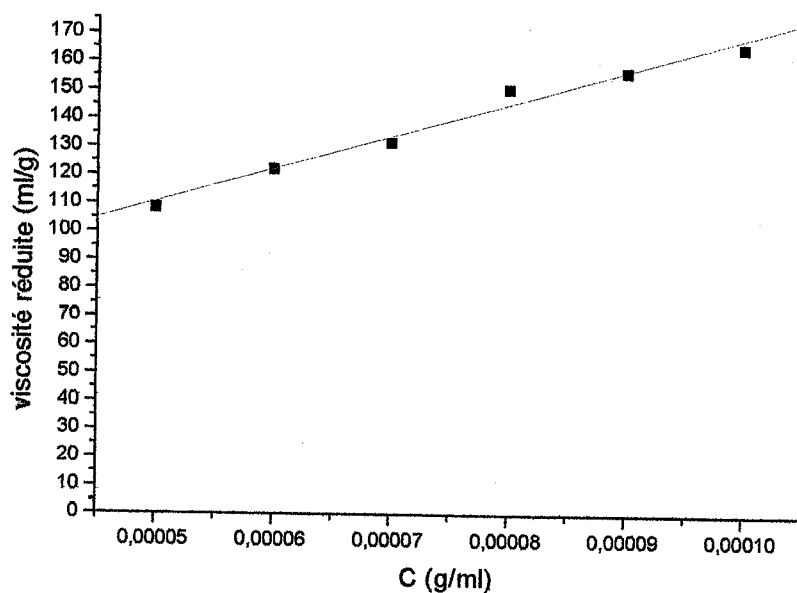


Figure II-1: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en copolymère à 25°C en présence d'éthanol

Résultat:

$$[\eta] = 105 \text{ ml/g}$$

$$[\eta] = k M^a$$

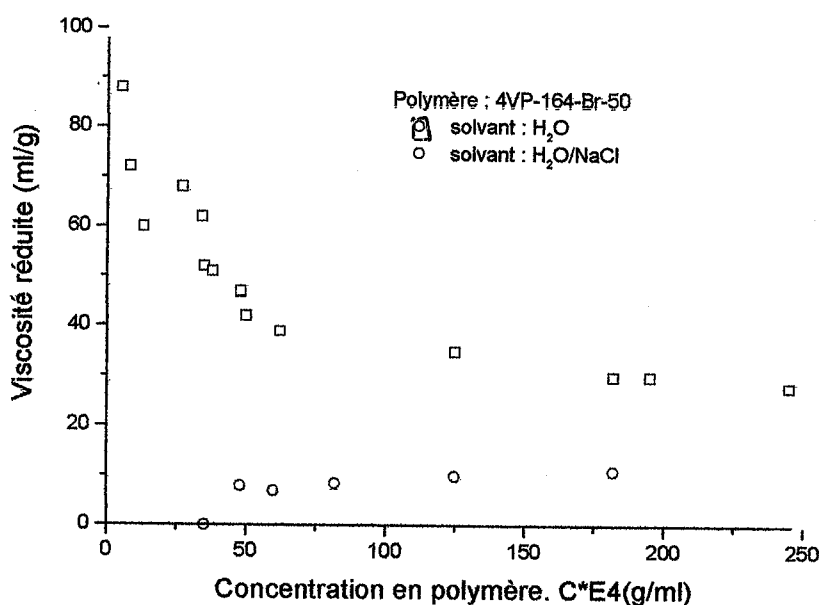
$$k = 0.0455 [3]$$

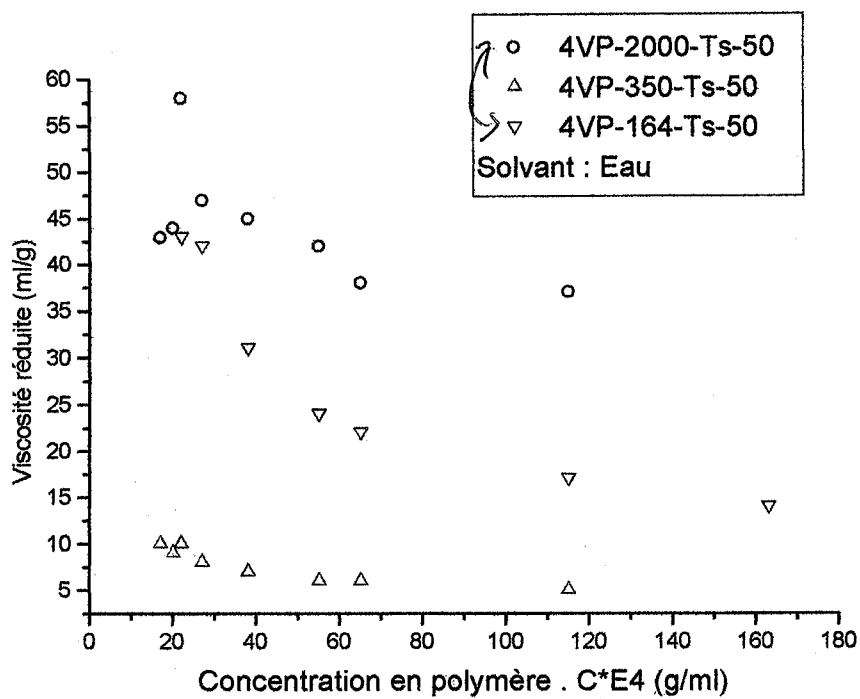
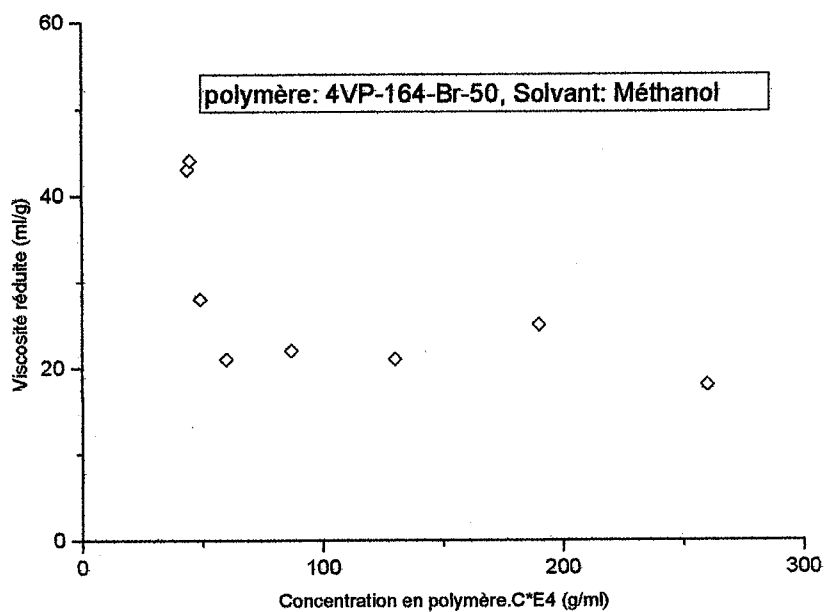
$$a = 0.7 [3],$$

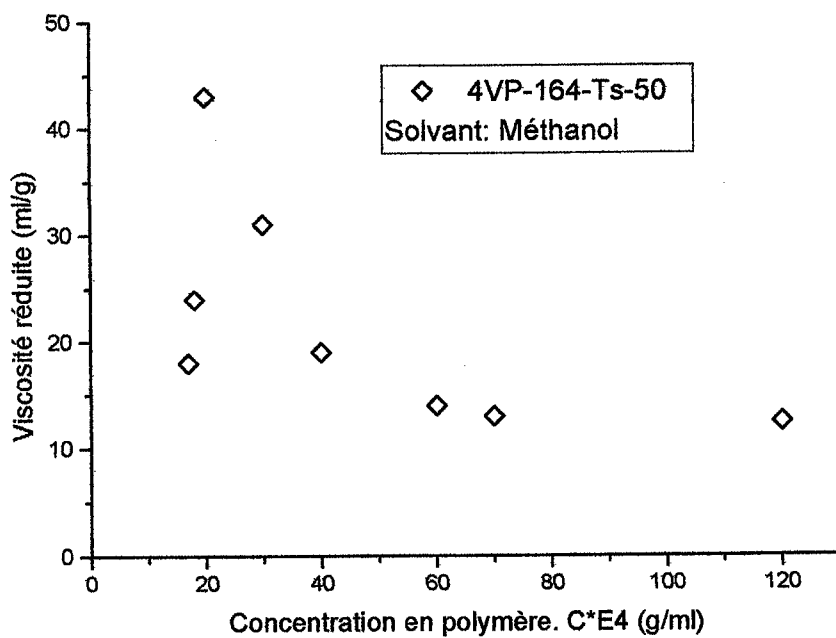
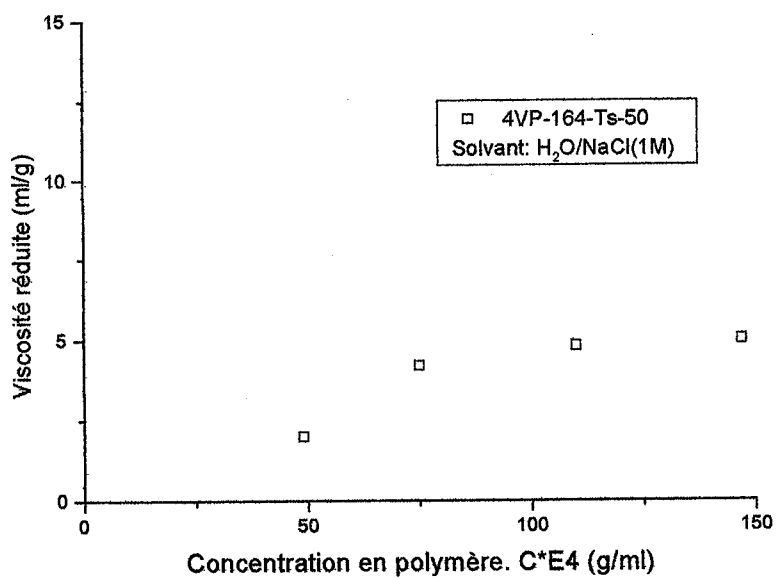
Dans notre cas, l'eau bidistillée peut être considérée comme solvant. La masse molaire du P4VPPOE est égale à 63758g/mole.

Etudes des propriétés viscosimétriques de quelques copolymères à base de P4VP [4] :

Les polymères P4VPPOETs, dont la chaîne de polyoxyde d'éthylène a une masse supérieure à 350 ne présentent pas de caractère polyélectrolyte dans le méthanol comme le montre leurs viscosités réduite qui ne change presque pas avec la concentration. Ils peuvent alors être considérés comme polymère neutres, contrairement aux P4VP164Ts, Br ou Ns qui eux ont un comportement polyélectrolyte dans l'eau et le méthanol. Dans une solution saline par contre, ce caractère disparaît complètement. Ceci est dû à l'annulation des effets d'interaction des charges (augmentation du rayon de giration)







II-5 : Tensiométrie des solutions aqueuses du copolymère P4VPPOENs

II-5-1 : Rappels théoriques

La tension superficielle appelée énergie d'interface, ou énergie de surface, est la tension qui existe à la surface de séparation de deux milieux. Cet effet permet par exemple aux insectes de marcher sur l'eau, à la rosée de ne pas s'étaler sur les pétales de fleurs.

En générale la tension superficielle diminue régulièrement à mesure que la concentration en agent tensioactif augmente. Ceci est dû à l'adsorption des monomères d'agent tensioactif à l'interface liquide-gaz (eau-air). Ceci atteint un point limite~~ux~~, auquel il y a un changement brusque de la variation de la tension superficielle avec la concentration en surfactant. Ce point d'arrêt est la concentration critique en micelle appelée CMC du système et est le point auquel l'agent tensioactif commence à former des agrégats (micelles) dans la solution. Cependant, pour des mélanges de polymère-surfactant, la situation est plus complexe et différents types de comportement de tension superficielle sont observés, selon le polymère et/ou le tensioactif spécifiques étant étudiés. Cependant, la tension superficielle demeure toujours l'une des techniques macroscopiques principales utilisées dans l'étude de ces mélanges.

II-5-2 : Méthodes de mesure de la tension de surface

Il existe différentes méthodes pour la mesure de la tension de surface des solutions tensioactives. Parmi ces méthodes, on cite: la technique de Wilhelmy (lame de verre ou de platine), méthode de du Noüy (anneau),...

- **Méthode de Wilhelmy [5,6]**

On affleure délicatement la surface d'un liquide par une verticale. Au moment du contact, un liquide monte brutalement. La force f_w exercée par ce

ménisque sur la plaque (qui correspond d'ailleurs au poids du ménisque) est donnée par la relation :

$$f_w = p \cdot \gamma \cos \theta$$

où p : périmètre de la ligne de contact du liquide sur le solide (Fig. II-7).

γ : tension de surface

θ : angle de contact entre la plaque et la solution

Le tensiomètre mesure cette force (on fait un "zéro" par rapport au poids de la plaque) et affiche la tension de surface correspondante. Cette mesure suppose que l'angle de contact est nul. Cette condition est assurée par un nettoyage de la lame par le bec bunsen. Nous utilisons ici une lame de verre quasi-équivalente.

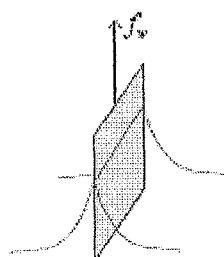


Figure II-7 : Ménisque sur une plaque

Dans la partie expérimentale, on a utilisé la méthode de lame de Wilhelmy.

II-5-3 : Appareillage utilisé

Les mesures tensiométriques ont été effectuées en utilisant un tensiomètre digital type Gibertini TSD.

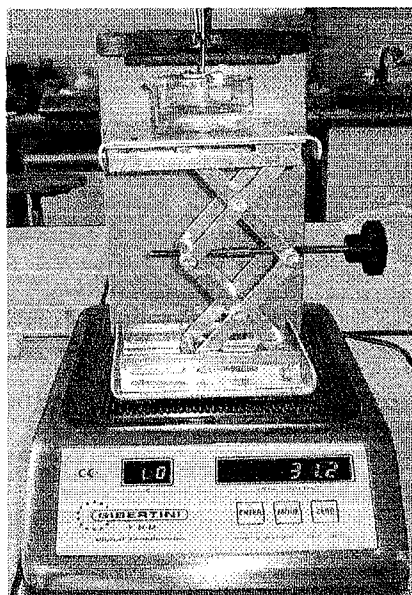


Figure II-8 : Tensiomètre utilisé type Gibertini TSD

La figure II-9 représente le schéma d'un tensiomètre Gibertini TSD. L'appareil comprend les parties suivantes: une suspension (1), un système de suspension pour la lame de verre (2), un conteneur à échantillon (3), un clavier (4), une molette d'ajustement pour l'élévateur (5), une vis de blocage pour le transport (6) et une sonde de température (7).

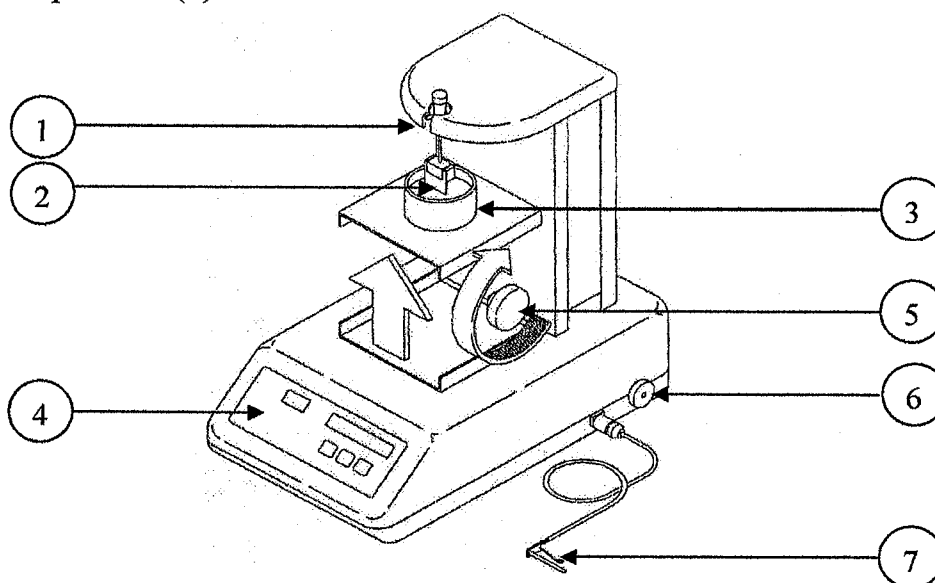


Figure II-9 : Schéma du tensiomètre utilisé type Gibertini TSD

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

Pour ce faire, on procède comme suit:

- On place la lame sur son support;
- On nettoie la lame au bec bunsen;
- On suspend le support sur la balance à l'endroit prévu à cet effet;
- On place sur l'élévateur le conteneur avec la solution déjà introduite puis on fait monter lentement jusqu'à ce que la lame touche le liquide.

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

II-5-4 : Partie pratique :

Le solvant utilisé est un mélange (eau/éthanol) (v/v) (90/10). Sa tension superficielle est : $\gamma = 47,3 \text{ dyn/cm}$.

C(g/l)	0.0005	0.001	0.004	0.005	0.01	0.015	0.016	0.02	0.04
$\gamma(\text{dyn/cm})$	44.2	43	44.4	47.1	48.9	47.5	47.5	46.7	48.5

Ces résultats sont illustrés dans la figure suivante.

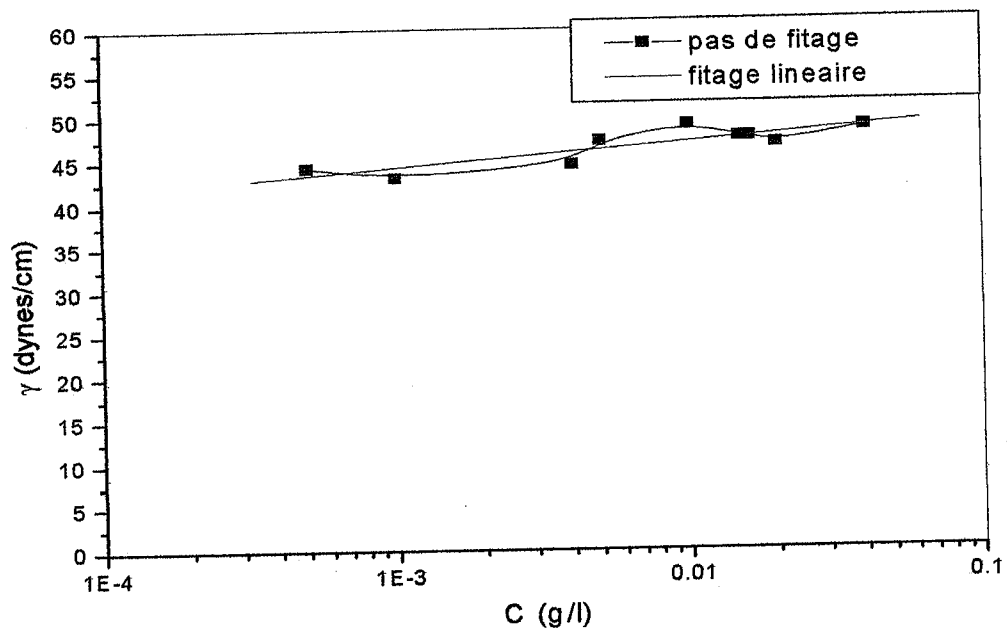


Figure IV: Variation de la tension superficielle du P4VPPOE-Ns en fonction de sa concentration à $T = 25\text{ °C}$

On constate une très légère augmentation de la tension superficielle en fonction de la concentration. Le copolymère étudié n'a pas de propriétés tensioactives particulières.

Références Bibliographiques

- [1] C. B. Arends, J. Chem. Phys., 39, 1093, (1963)
- [2] d.w. Xia, J. Smid ; J. Polym. Sci.-Polym. Letters Ed, vol.22,617, (1984)
- [3] S. Bedjaoui, Mémoire de magistère, Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen, juin 2006
- [4] A. Mansri, Thèse de doctorat d'état, Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen, juin 1995
- [5] A.G. Gaonkar, R.D. Neuman ; Jour. of col. and interface sci., vol.98, n°1, (1984)
- [6] W. Asche ; Söfw. Seifen, Öle, Fette, Waschse., vol.112, n°15, (1986)

Chapitre III

Chapitre III : Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en milieu H_2SO_4 1M

La protection du fer de la corrosion en milieu acide par des composés organiques azotés [1], les acides aminés [2], les pyrazoles [3,4], les bipyrazoles [5,6], les triazoles et les tétrazoles[7,8] a été largement étudiée. Plusieurs produits de chaque série étudiée ont manifesté une excellente action inhibitrice vis-à-vis de la corrosion [9-14] du fer, du cuivre, cuivre-zinc, aluminium, nickel, plomb... Ceci nous a incité à tester l'effet inhibiteur de quelques polymères à base de pyridine sur la corrosion du fer en milieu acide.

Les études de l'inhibition de la corrosion du fer armco dans l'acide sulfurique molaire, par le poly(4-vinylpyridine) sous deux masses molaires différentes 7500g/mole et 2.10^5 g/mole et par ses dérivés ; le poly(bromure de 3-polyoxyde d'éthylène 4-vinylpyridinium) noté P4VPP3OE Br et le poly(nosylate de 3-polyoxyde d'éthylène 4-vinylpyridinium) noté P4VPP3OE Ns (dont les méthodes de synthèse ont été citées dans le chapitre précédent ont été réalisées.

Les méthodes utilisées dans cette étude sont : la gravimétrie et les méthodes électrochimiques stationnaires telles que le tracé des courbes intensité-potentiel, mesure de la résistance de polarisation. L'étude comparative a été réalisée entre les polymères utilisés selon leur efficacité inhibitrice.

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
milieu H₂SO₄ 1M

III-1 Etude de l'influence de l'addition du poly(4-vinylpyridine) par la méthode électrochimique stationnaire

Nous utiliserons dans cette étude des échantillons de fer Armco dont la composition est précisée dans le tableau suivant et des échantillons Cu/Zn de composition 60 % en cuivre et 40% en zinc.

Tableau III - 1 : Teneurs en % en masse des impuretés présentes dans le fer Armco.

<i>Element</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Fe</i>
% en masse	0.012	0.010	0.070	0.006	0.008	0.025	0.020	0.015	0.042	0.072	99.720

Les échantillons du fer Armco sont préparés avant immersion, par polissage au papier abrasif jusqu'au grain 1000, puis rincés à l'eau distillée et séchés à l'air chaud.

La solution corrosive est une solution aqueuse normale d'acide sulfurique obtenue par dilution de l'acide concentré de marque Riedel de Haen avec de l'eau bi distillée.

a/ Courbe intensité-potentiel

La méthode des tracés des courbes intensité-potentiel est très souvent utilisée pour la détermination de la vitesse de corrosion [15-16]. En effet, cette technique expérimentale apparaît comme étant extrêmement simple et rapide. Le tracé du courant étant effectué en échelle logarithmique, l'utilisation de la

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
milieu H_2SO_4 1M

méthode de Tafel[12-15] permet d'accéder directement à la valeur du courant de corrosion par une simple lecture sur le tracé.

Les courbes de polarisation ont été obtenues à l'aide d'un montage classique à trois électrodes (Tacussel type CEC/TH) qui comprends :

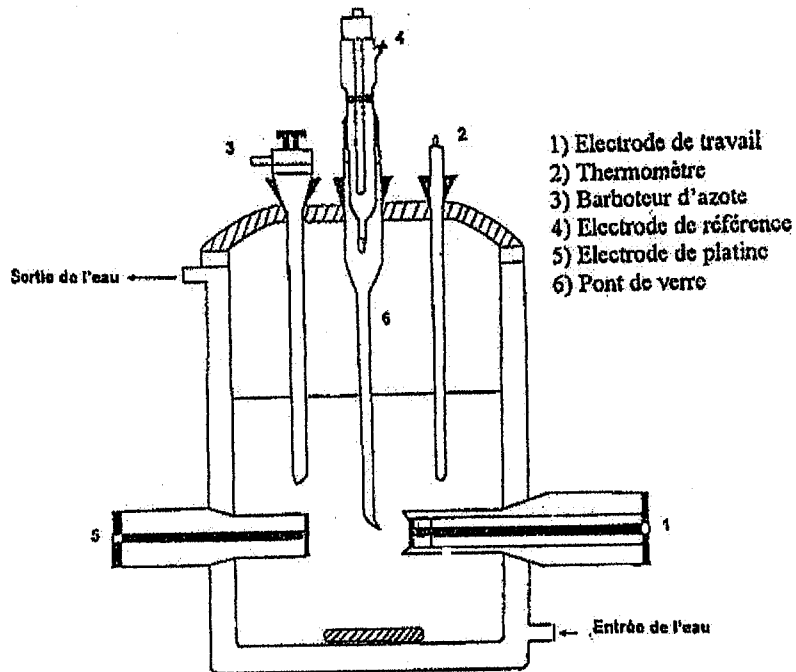
- Une électrode de référence au calomel saturé (ECS)
- Une contre électrode de platine de 1 cm^2 qui est sous forme de disque placé en face de l'électrode de travail
- Une électrode de travail de fer Armco ou de Cu/Zn (60/40) de 1 cm^2 de surface, constituée d'un disque du fer ou de l'alliage collé sur un support en acier pour assurer le contact

L'appareillage électrochimique comprend :

- Un potentiostat Amel modèle 550
- Un générateur de signaux Amel modèle 567 qui permet d'obtenir une rampe de potentiel de $20 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ à $10\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$
- Une interface commandant une table traçante (un ensemble Hewlett Packard)

Le tracé des courbes potentiocinétiques s'effectue grâce à un potentiostat permettant d'imposer une différence de potentiel, rigoureusement constante, entre l'électrode de travail et auxiliaire. A chaque instant, il ajuste cette valeur pour que la différence de potentiel entre ces électrodes soit égale au programme défini par le générateur de signaux.

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
milieu H_2SO_4 1M



Les conditions opératoires sont les mêmes qu'en absence d'inhibiteurs, à savoir une température égale à $25^{\circ}C$ et une vitesse de balayage est de $1mV/s$

Les courbes de polarisations cathodique et anodique du fer armco en milieu H_2SO_4 1M désaéré en absence et en présence du poly(4-vinylpyridine) 7500 g/mole et 2.10^5 g/mole désignés respectivement par P4VP1 et P4VP2 sont représentées par les figures III-1-1, 2 et 3.. Le tracé des courbes est effectué après un maintien préalable à E_{corr} pendant 30 mn et à $-800mV/ECS$ pendant un temps de 10 min.

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
 P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
 milieu H_2SO_4 1M

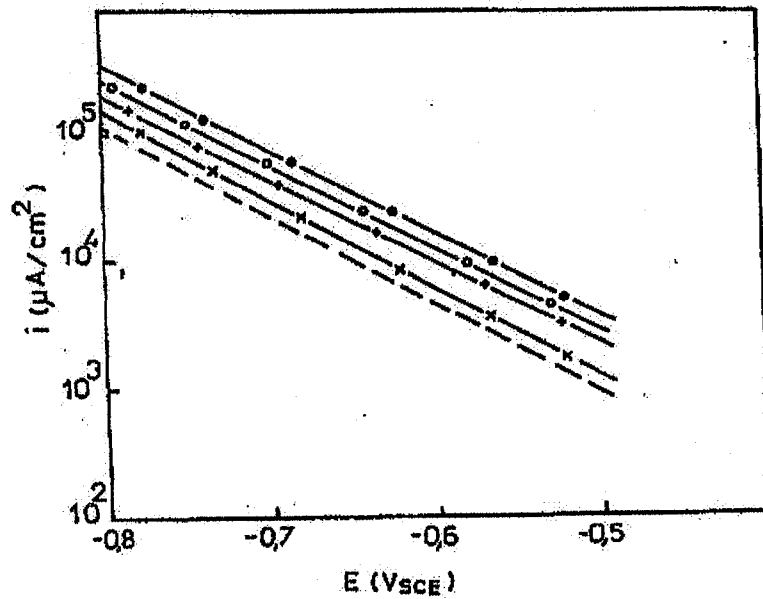


Fig .III-1-1 : Courbes cathodiques du fer Armco en milieu H_2SO_4 1 M sans et avec addition de P4VP1 à différentes concentrations : (•)1M H_2SO_4 ; (o) 10^{-12} ; (+) 10^{-7} M; (x) $6,66 \cdot 10^{-6}$ M et (-) $3,33 \cdot 10^{-5}$ M

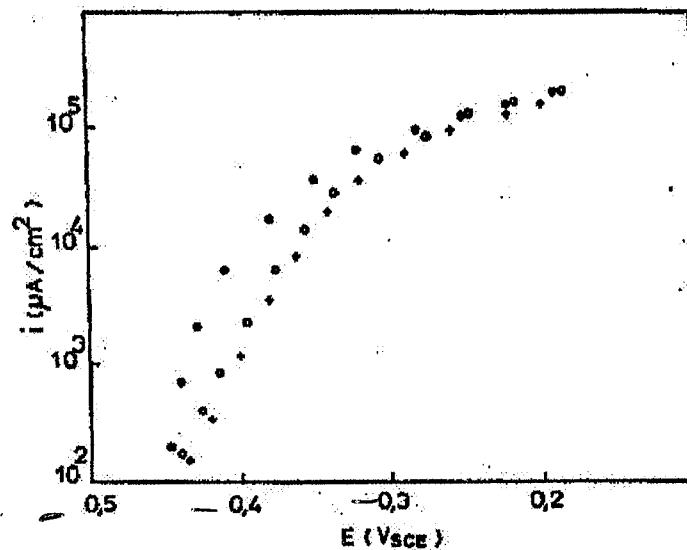


Fig .III-1-2 : Courbes anodiques du fer Armco en milieu H_2SO_4 1 M sans (•) et avec addition de (+) $3,33 \cdot 10^{-5}$ M de P4VP1 et (o) $2,8 \cdot 10^{-8}$ M de P4VP2

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en milieu H_2SO_4 1M

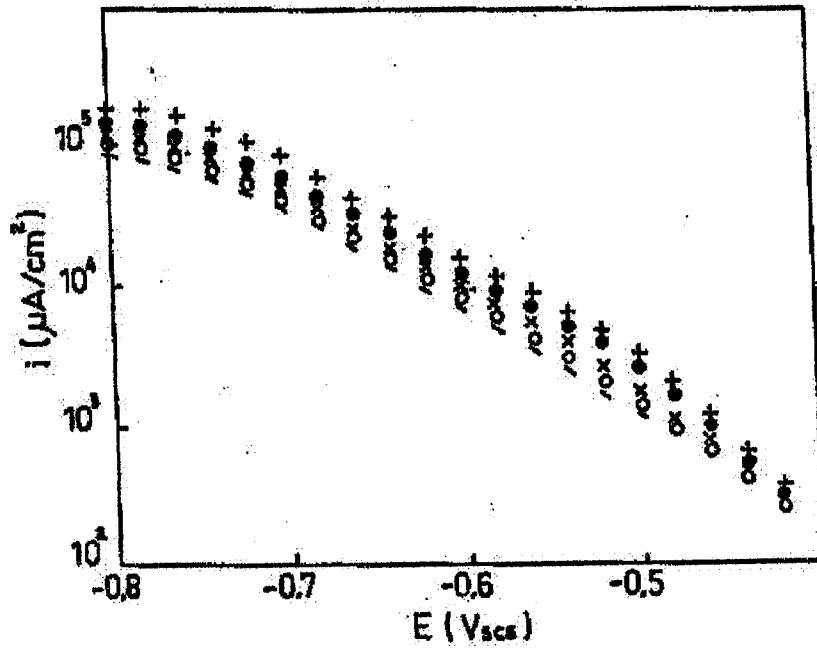


Fig .III-1-3 : Courbes cathodiques du fer Armco en milieu H_2SO_4 1 M sans et avec addition de P4VP2 à différentes concentrations : (+) 1M H_2SO_4 ; (•) 10^{-12} M ; (x) 10^{-7} M ; (o) $6.66 \cdot 10^{-6}$ M et (-) $3.33 \cdot 10^{-5}$ M

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
 P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
 milieu H_2SO_4 1M

Tableau III-1 : Paramètres électrochimiques du fer Armco en milieu H_2SO_4 1M sans et
 avec addition de P4VP1 à différentes concentrations.

C (M)	E_{corr} (mV/ECS)	b_c (mV/dec)	I_{corr} (μ/cm^2)	E %
0	-440	137	1500	/
10^{-12}	-442	140	1250	17
5.10^{-10}	-442	133	1140	24
10^{-9}	-444	142	1080	28
10^{-8}	-442	140	1050	30
2.10^{-8}	-446	140	1005	33
$6.6.10^{-8}$	-444	141	930	38
10^{-7}	-445	138	930	38
10^{-6}	-446	146	495	67
$1.7.10^{-6}$	-447	131	470	69
$3.3.10^{-6}$	-445	136	510	66
$6.6.10^{-6}$	-447	135	480	68
10^{-5}	-446	136	438	73
$1.7.10^{-5}$	-448	136	390	74
$3.3.10^{-5}$	-452	134	350	77

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco
milieu H₂SO₄ 1M

La présence du P4VP, comme le montrent les figures III-1-a, b et c diminue les densités de courant cathodique dans les deux cas (P4VP1 et P4VP2). Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en P4VP est élevée.

L'efficacité inhibitrice à travers cette méthode est définie par l'expression suivante :

$$E\% = \left(\frac{I_{\text{corr}}^{\circ} - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^{\circ}} \right) \cdot 100$$

Où I_{corr} et I_{corr}° représentent respectivement les densités de courant de corrosion dans le milieu, avec et sans inhibiteur, dans des conditions expérimentales identiques. Ils sont déterminés par extrapolation des droites cathodiques expérimentales de Tafel au potentiel de corrosion (E_{corr}).

A deux poids moléculaires différents, les efficacités inhibitrices augmentent avec la concentration en poly(4-vinylpyridine) pour atteindre 78% dans le cas de P4VP1 et 77% pour P4VP2 pour une concentration de 250ppm. Donc le pouvoir inhibiteur du poly(4-vinylpyridine) dépend plutôt de la structure du polymère plutôt que de la masse.

La présence du P4VP1 et P4VP2 dans le domaine anodique, (Figure III-1-2), diminue légèrement les densités de courant dans un domaine de potentiel très restreint. Pour les potentiels supérieurs à -330mV, le poly(4-vinylpyridine) n'a pas d'effet sur les courbes anodiques. Le poly(4-vinylpyridine) ne semble pas affecter le processus de dissolution du fer Armco dans H₂SO₄. Ainsi, le P4VP présente un caractère essentiellement cathodique.

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
milieu H₂SO₄ 1M

b- Résistance de polarisation

Une vitesse de balayage égale à 0.5mV/sa été choisie pour détermination de la résistance de polarisation (Rp) qui a été mesurée au voisinage de E_{corr}, dans un domaine de polarisation de ±10mV autour de E_{corr}. les valeurs de la résistance de polarisation (Rp) obtenues sont rassemblées dans le tableau III-2.

Le calcul de l'efficacité inhibitrice se fait dans ce cas selon l'expression :

$$E\% = (Rp' - Rp) * 100 / Rp'$$

Rp et Rp' sont les résistances de polarisation, respectivement en absence et en présence de l'inhibiteur.

Tableau III-2 : Résistance de polarisation et E% correspondantes du fer Armco en milieu H₂SO₄ 1M sans et avec addition de P4VP1.

	Concentration		Rp (Ω.cm ²)	E%
	(M)	(ppm)		
H ₂ SO ₄ 1M	/	/	16	/
P4VP1	10 ⁻⁶	7.5	61.5	74
	10 ⁻⁵	75	64	75
	3.33.10 ⁻⁵	250	76.2	79
P4VP2	2.10 ⁻⁹	12	51.61	69
	10 ⁻⁸	60	88.9	82
	4.2.10 ⁻⁸	250	80	80

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
milieu H_2SO_4 1M

Comme nous pouvions le prévoir, les valeurs des résistances R_p augmentent avec l'accroissement de la concentration du poly(4-vinylpyridine) que ce soit dans le cas de P4VP1 ou P4VP2, ce qui entraîne une diminution des valeurs de I_{corr} . L'efficacité inhibitrice déterminée à partir des mesures de R_p atteint 79% pour P4VP1 et 80% pour P4VP2 à 250ppm. Les efficacités obtenues ne sont pas très loin de celles calculées à partir de I_{corr} .

III – 2 : Etude de l'influence de l'addition du P4VPPOENs par la méthode électrochimique stationnaire

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique de contenance de 200 ml, en verre pyrex à double-enveloppe, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes :

- Fer ARMCO comme électrode de travail (ET),
- le platine comme électrode auxiliaire (CE),
- une électrode au calomel $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ saturé (ECS) comme électrode de référence.

Cette dernière électrode est munie d'un capillaire de Luggin, rempli d'électrolyte, dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique. L'électrode de travail, sous forme d'un disque en fer armco de surface active $0,95\text{ cm}^2$, est introduite dans un porte échantillon en polytétrafluoroéthylène disposé face à la contre-électrode de platine (1 cm^2).

Les courbes intensité-potential sont obtenues en mode potentiodynamique; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec vitesse de balayage égale à $0,5\text{ mV s}^{-1}$, de -700 à -200 mV vs. ECS . Cette faible valeur de vitesse nous permet la réalisation des essais dans des conditions quasi-

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en milieu H_2SO_4 1M

stationnaires. Avant le tracé des courbes de polarisation, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 1 heure.

Toutes les mesures électrochimiques sont réalisées avec un système électrochimique comprenant un potentiostat-galvanostat PGZ201, type VOLTALAB-21 de marque Radiometer, piloté par un logiciel « Voltmaster 1 ».

Cette première partie est l'étude de l'influence de la présence de polymère que nous présenterons comme P4VPPOE-Nos poly(nosylate de 3-polyoxyde d'éthylène 4-vinylpyridinium).

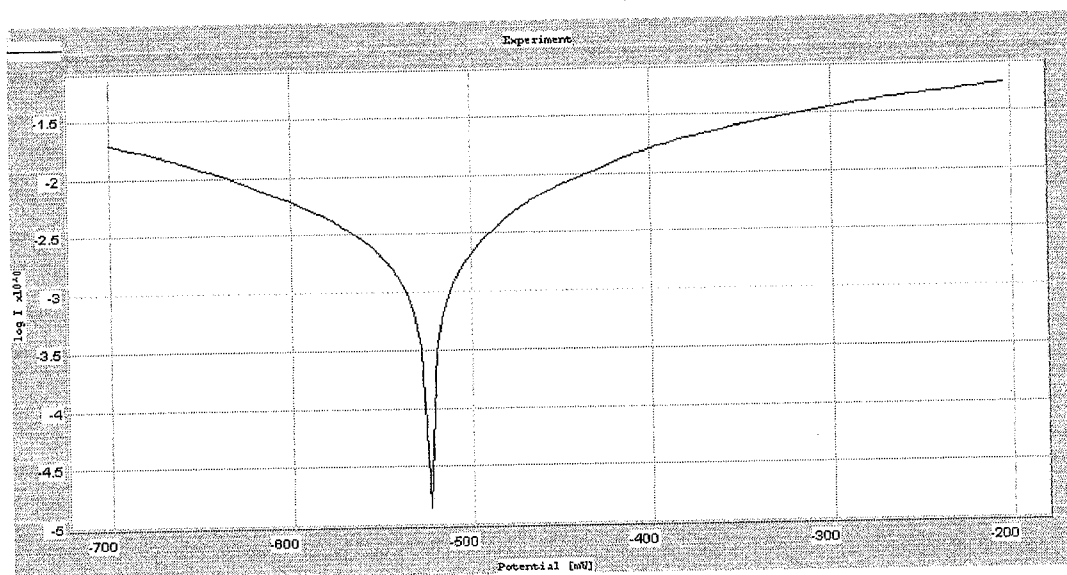


Fig III-2-a : Courbe de polarisation du fer armco en milieu H_2SO_4 1M en absence de P4VPPOE-Nos

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
milieu H_2SO_4 1M

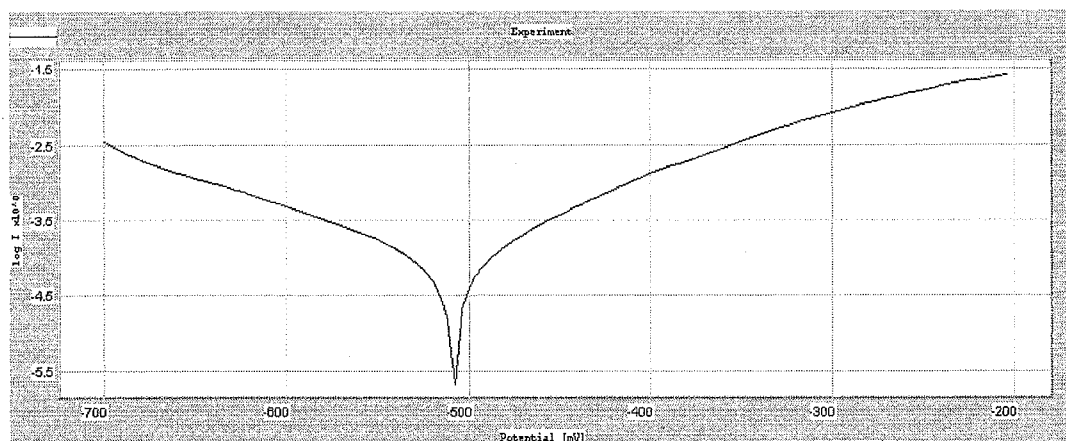


Fig III-2-b : Courbe de polarisation du fer armco en milieu H_2SO_4 1M
en présence de P4VPPOE-Nos à $C= 5 \times 10^{-7}M$

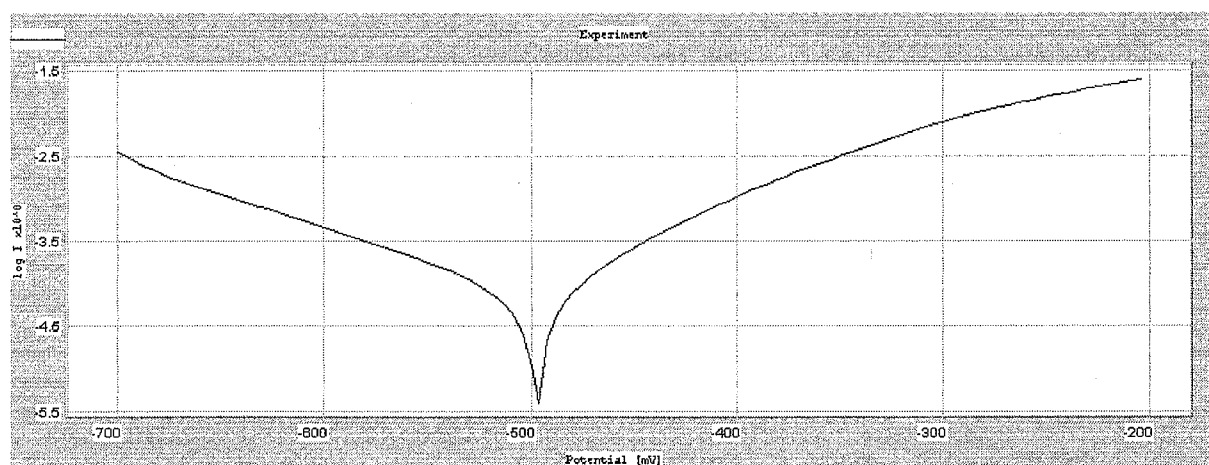


Fig III-2-c : Courbe de polarisation du fer armco en milieu H_2SO_4 1M
en présence de P4VPPOE-Nos à $C= 1 \times 10^{-6}$

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
milieu H_2SO_4 1M

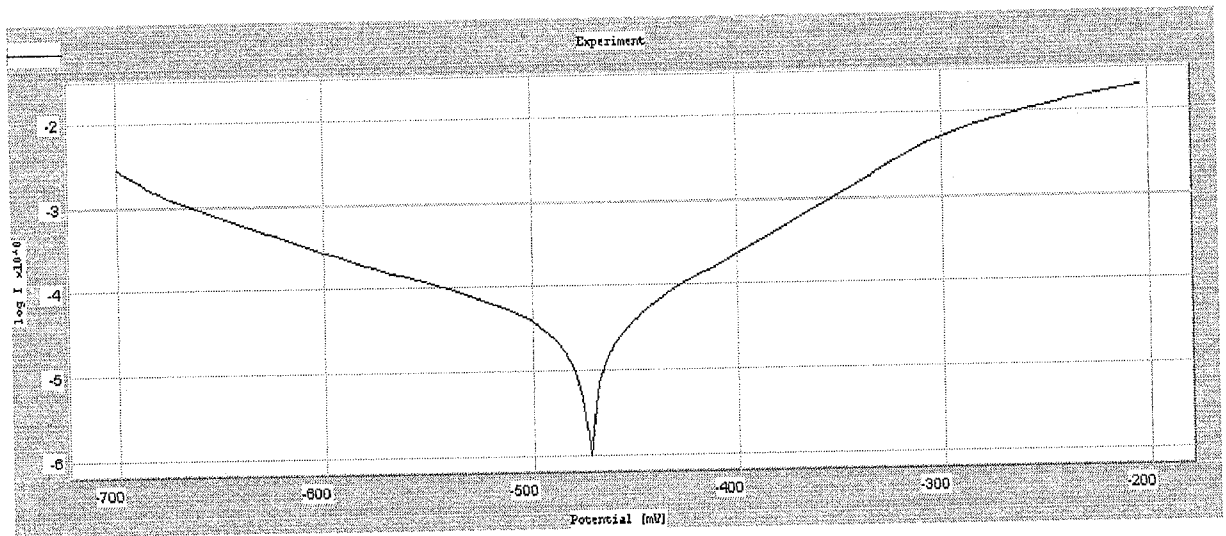


Fig III-2-~~4~~³ Courbe de polarisation du fer armco en milieu H_2SO_4 1M
en présence de P4VPPOE-Nos à $C= 5 \times 10^{-6}$

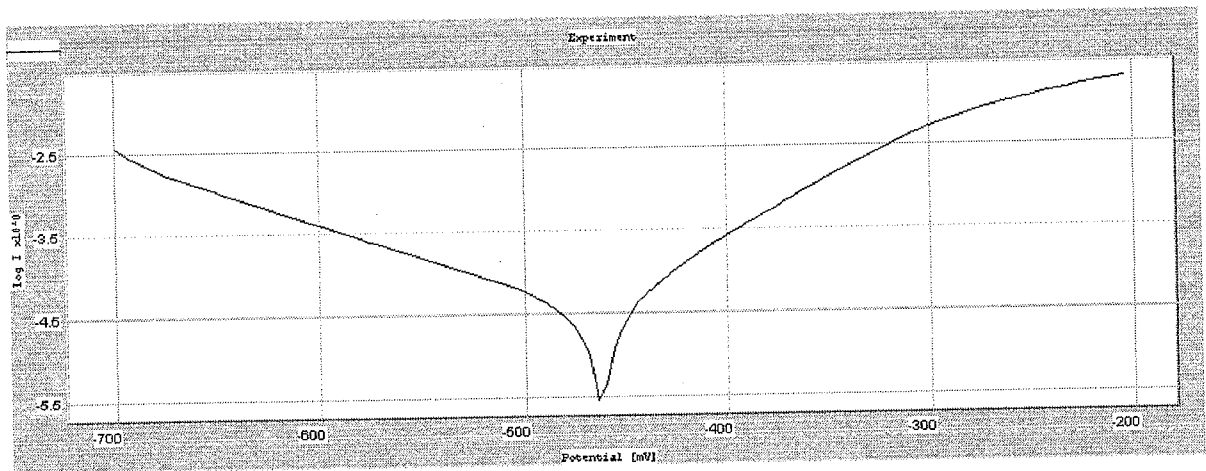


Fig III-2-~~4~~⁴ Courbe de polarisation du fer armco en milieu H_2SO_4 1M
en présence de P4VPPOE-Nos à $C= 1 \times 10^{-5}$

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en milieu H_2SO_4 1M

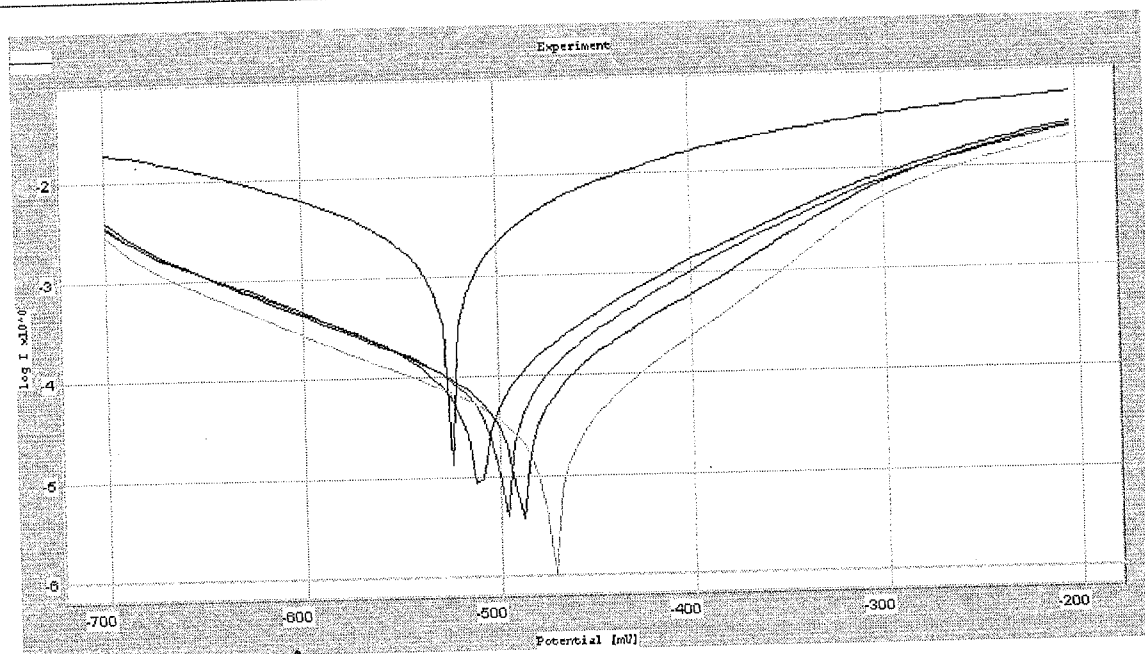


Fig. III-2-^f: Courbes de polarisation du fer armco en milieu H_2SO_4 1M en présence de P4VPPOE-Nos à :

$$C = 5 \times 10^{-7}$$

$$C = 1 \times 10^{-6}$$

$$C = 5 \times 10^{-6}$$

$$C = 1 \times 10^{-5}$$

Tableau III-3 : Variations de I_{corr} du fer Armco en milieu H_2SO_4 1M sans et avec addition de P4VPPOE-Ns à différentes concentrations.

C (M)	0	5×10^{-7}	1×10^{-6}	5×10^{-6}	1×10^{-5}
E_{corr} (mV)	-524	-471	-487	-495	-510
I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	169.8	9.3	6.0	5.4	2.7
b_c (mV/dec.)	125	138	122	135	128
E %	/	94.5	96.4	96.8	98.4

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
milieu H_2SO_4 1M

Les valeurs des intensités de courant de corrosions I_{corr} tirées des courbes représentées en Figures III-2 « a à e » sont regroupées dans le tableau III-3. Elles montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration pour atteindre 98.4% à $10^{-5}M$.

III – 3 : Etude de l'influence de l'addition du P4VPPOEBr par la méthode électrochimique stationnaire

Une seconde étude relative à l'addition du poly(bromure de 3-polyoxyde d'éthylène 4-vinylpyridinium) désigné par P4VPPOEBr comme inhibiteur de corrosion du fer armco dans H_2SO_4 1M a été réalisée à la température de $25^\circ C$. Des résultats similaires sont obtenus pour P4VPPOEBr1 dont le taux de sites quaternisés avoisine 20% et P4VPPOEBr2 de 80% de quaternisation. L'action inhibitrice du P4VPPOEBr est donc indépendante du degré de quaternisation du polymère. Dans ce qui suit, nous n'allons présenter que les résultats relatifs à P4VPP3OEBr2, afin de pouvoir les comparer à ceux du P4VPPOE-Nos synthétisé dans les mêmes conditions. Dans ce qui suit, nous noterons le polymère utilisé P4VPPOE-Br.

a- Courbe intensité-potentiel

La représentation des courbes de polarisation obtenues dans le cas du fer armco, sans et avec addition du P4VPP3OE-Br à différentes concentrations est en figure III-3 et les différents paramètres issus de cette représentation sont rassemblés dans le tableau III-5.

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
 P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
 milieu H_2SO_4 1M

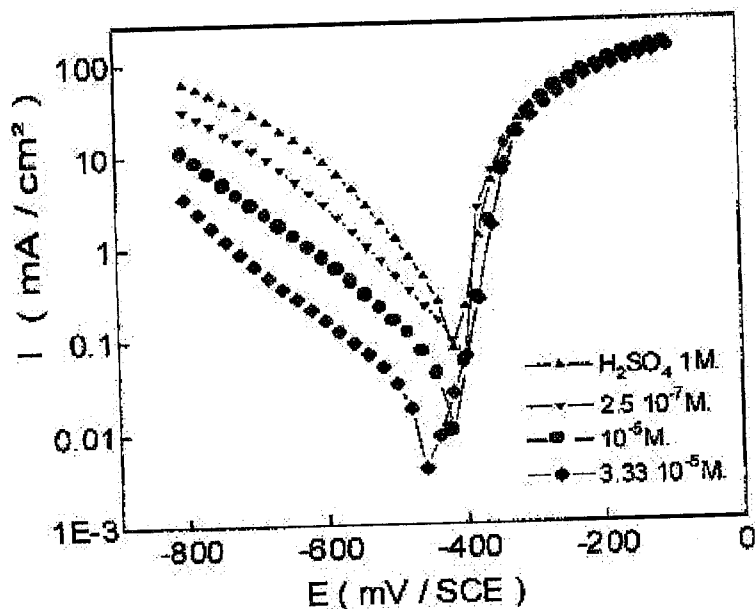


FIGURE III -3 : Courbes de polarisation du fer armco dans H_2SO_4 en absence et en présence de P4VPP3OEBR à différentes concentrations

Tableau III-5 : Paramètres électrochimiques du fer Armco en milieu H_2SO_4 1M sans et avec addition de P4VPP3OE-Br à différentes concentrations

C (M)	E_{corr} (mV/SCE)	b_c (mV/dec.)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_2\%$
0	-448	137	1500	/
10^{-8}	-453	140	1300	11
10^{-7}	-454	135	1200	16
$2.5 \cdot 10^{-7}$	-446	138	360	80
$5 \cdot 10^{-7}$	-448	136	280	82
10^{-6}	-442	133	140	89
$5 \cdot 10^{-6}$	-452	136	110	94
10^{-5}	-444	139	77	94
$3.3 \cdot 10^{-5}$	-457	145	28	98

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
milieu H_2SO_4 1M

Le P4VPPOE Br, comme le P4VPPOE-Nos, agit seulement sur le processus cathodique. Son addition diminue les densités de courant cathodique. Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en P4VPP3OE-Br est élevée. La loi de Tafel est vérifiée dans le domaine cathodique, la décharge du proton se fait donc selon une activation pure, cela implique que la surface accessible pour cette décharge est réduite, il y a donc blocage des sites actifs par les espèces adsorbées. Les droites de Tafel sont parallèles, l'addition du P4VPPOE Br ne modifie pas le mécanisme de réduction de l'hydrogène. Le potentiel de corrosion du fer varie légèrement vers les potentiels moins nobles en présence de P4VPPOE-Br par rapport au cas témoin.

La densité de courant de corrosion diminue avec la concentration en P4VPPOE Br pour atteindre $28 \mu A/cm^2$ à $3.3 \cdot 10^{-5}M$ et une efficacité d'inhibition de 98%. Le P4VPPOE Br est donc un excellent inhibiteur.

Ces résultats ont été confirmés par l'étude réalisée pour la détermination de l'efficacité inhibitrice par la méthode de la résistance de polarisation (R_p). Il a été remarqué que R_p augmente avec la concentration de P4VPP3OE-Br. L'efficacité inhibitrice calculée à partir des valeur de R_p augmente aussi avec la concentration de P4VPP3OE et atteint 98% à $3.3 \cdot 10^{-5}M$ qui est la même valeur obtenue à partir des courbes de Tafel [15]

III-4 Etude de l'influence de l'addition du poly(4-vinylpyridine) par voie gravimétrique

Par étude gravimétrique on entend les mesures de pertes de masse d'un échantillon placé dans une solution d'acide et en présence ou non de polymère. Cette étude, réalisée à différentes concentrations en poly(4-vinylpyridine), (P4VP1 et P4VP2) permet d'évaluer directement la vitesse de corrosion pour un temps d'immersion d'un échantillon de 1cm², poli très finement au papier à verre extrêmement fin, pendant une heure à une température de 25°C.

La vitesse de corrosion W_{corr} est donnée dans ce cas par l'expression suivante :

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

Δm étant la perte de masse exprimée en mg,

t est le temps d'immersion (en heure)

et S est la surface de l'échantillon en cm².

Et l'efficacité d'inhibition est obtenue par l'expression suivante :

$$E\% = ((W_0 - W) / W_0) 100$$

où W_0 et W sont les vitesses de corrosions, respectivement en absence et en présence d'inhibiteur.

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en milieu H₂SO₄ 1M

Tableau III-5 : efficacités inhibitrices des P4VP1 et 2 sur la corrosion du fer armco en milieu H₂SO₄ (1M) déterminées par mesures gravimétriques

	Concentration		W _{corr} (mg. h ⁻¹ .cm ⁻¹)	E%
	(M)	(ppm)		
H₂SO₄ 1M	/	/	0.319	/
P4VP1	10 ⁻¹²	7.5 10 ⁻⁴	0.287	10
	10 ⁻⁹	7.5 10 ⁻³	0.280	17
	10 ⁻⁸	7.5 10 ⁻²	0.255	20
	10 ⁻⁷	0.75	0.233	27
	10 ⁻⁶	7.5	0.105	67
	6.66 10 ⁻⁶	50	0.083	74
	10 ⁻⁵	75	0.102	68
	1.66 10 ⁻⁵	124.5	0.076	76
	3.33 10 ⁻⁵	250	0.070	78
P4VP2	5 10 ⁻¹²	0.03	0.262	18
	5 10 ⁻¹¹	0.3	0.268	16
	5 10 ⁻¹⁰	3	0.239	25
	10 ⁻⁹	6	0.128	60
	2 10 ⁻⁹	12	0.121	62
	10 ⁻⁸	60	0.077	76
	1.25 10 ⁻⁸	75	0.077	76
	2.10 10 ⁻⁸	126	0.073	77
	4.16 10 ⁻⁸	250	0.067	79

Nous constatons que plus les concentrations des P4VP1 et P4VP2 sont élevées, plus la vitesse de corrosion diminue. E% atteint respectivement 78% et

79% à la concentration de 250 ppm en poly(4-vinylpyridine). L'ordre de grandeur des efficacités inhibitrices obtenues à travers la méthode gravimétrique est le même que celui déterminé par la méthode électrochimique.

Cette méthode confirme la conclusion tirée à la base des résultats de la méthode électrochimique, à savoir que l'action inhibitrice du poly(4-vinylpyridine) ne dépend pas de la masse molaire du polymère, ceci a été trouvé précédemment par la méthode électrochimique (78%).

III-5 Etude de l'influence de l'addition du P4VPPOEBr par voie gravimétrique

L'étude des mesures de pertes de masse en présence des copolymères n'a pu être réalisée qu'en présence de P4VPPOEBr, vu la non disponibilité d'échantillon de fer armco dans notre laboratoire ou les études sur le P4VPPOENs ont été faites. Ses mesures ont été effectuées au laboratoire de Chimie des Eaux et Corrosion. Les mesures de pertes de masse ont été réalisées de la même façon que précédemment. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III-6 et leur examen permet de noter que la vitesse de corrosion du fer en milieu H₂SO₄ 1M décroît avec la concentration de P4VPP3OEBR. L'efficacité inhibitrice augmente quand la teneur en P4VPP3OEBR croît. Ce dernier assure une inhibition quasiment complète à 250ppm. En effet E%= 99% à cette concentration et elle est de l'ordre trouvé par la méthode électrochimique (98%).

Le poly(bromure de 3-polyoxyde d'éthylène 4-vinylpyridinium)est donc un excellent inhibiteur du fer armco en milieu H₂SO₄.

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPP3OEBr et P4VPP3OENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
milieu H₂SO₄ 1M

Tableau III-7: Efficacités inhibitrices et vitesses de corrosion correspondantes du fer armco en présence et en absence de P4VPP3OEBr déterminées par mesure gravimétrique.

	Concentration		W _{corr} (mg. h ⁻¹ .cm ⁻²) ¹⁾	E%
	(M)	(ppm)		
H₂SO₄ 1M	/	/	0.319	/
P4VPP3OEBr	10 ⁻⁸	0.075	0.274	14
	10 ⁻⁷	0.75	0.265	17
	2.5 10 ⁻⁷	1.875	0.070	78
	5 10 ⁻⁷	3.75	0.051	84
	10 ⁻⁶	7.5	0.041	87
	5 10 ⁻⁶	37.5	0.026	92
	10 ⁻⁵	75	0.019	94
	3.3 10 ⁻⁵	250	0.003	99

III-6 Comparaison des efficacités relatives à P4VPP3OE Br et Ns

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
milieu H₂SO₄ 1M

Sur le tableau suivant (III-8) sont représentées les efficacités des P4VPPOE obtenues par les différentes méthodes.

Tableau III-7 : Efficacités inhibitrices des P4VPP3OE (Br et Ns)
déterminées par différentes méthodes

Concentration C (M)	E% (Gravimétrie)	E% ((Polaris.cath.)	E% (Resis. Polari.)
P4VPPOE Br			
10 ⁻⁶	87	90	89
5 10 ⁻⁶	92	94	94
1x 10 ⁻⁵	94	94	94
C (M) P4VPPOE Nos			
1x10 ⁻⁵	/	98	/

A la lecture de ces résultats, on peut dire qu'un accord satisfaisant est observé entre toutes les méthodes utilisées avec une efficacité légèrement supérieure pour le polymère nosylé. Ceci est probablement dû à la nature la chaîne du contre ion

La comparaison de l'efficacité d'inhibition des polymères à base de 4-vinylpyridine, montre que la présence du quaternisant $-(CH_2-CH_2-O)_3-CH_3$ ainsi que du contre ion confèrent une plus grande réactivité donc efficacité par rapport à la P4VP. L'efficacité passe de 77 à 93 et 98.4% pour une même concentration respectivement pour P4VPPOEBr et P4VPPOENs, ce qui confirme l'intérêt de la quaternisation.

III-7 : Isothermes d'adsorption

III-7-1 : Isotherme d'adsorption du P4VP

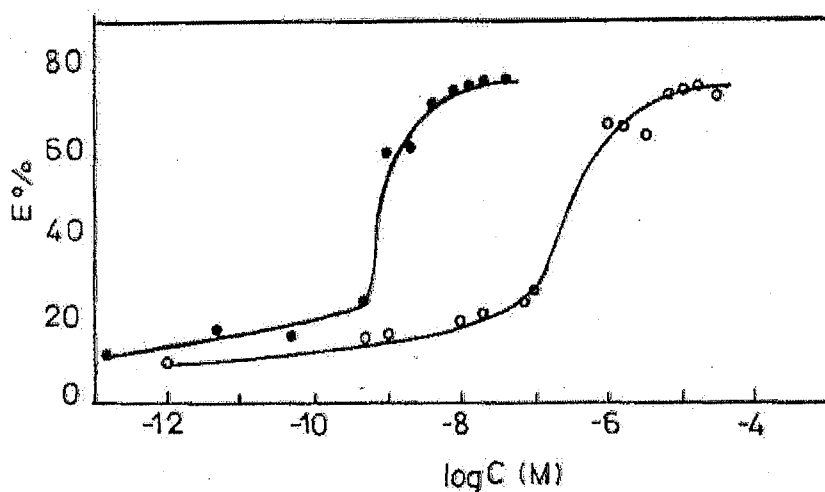


Figure III-4 : Isotherme d'adsorption de Frumkin du P4VP1 (o) et P4VP2 (•) à la surface du fer armco en milieu H₂SO₄.

Ces isothermes représentent la variation inhibitrice déterminée par la méthode gravimétrique, en fonction du logarithme de la concentration en P4VP. Le taux de recouvrement de la surface métallique (Θ) étant difficile à mesurer directement sur le métal corrodé, il est supposé généralement que $\Theta = (1 - W/W_0)$ [16] ou W_0 et W représentent les vitesses de corrosion, respectivement en absence et en présence d'inhibiteur.

La variation de $\log(\Theta/1 - \Theta)$, qui correspond à l'efficacité, en fonction du logarithme de la concentration a la forme d'un « S » ce qui indique que l'adsorption du P4VP à la surface du métal se fait selon le modèle de l'isotherme de Frumkin dont l'équation générale est :

$$\Theta(1 - \Theta)^{-1} \exp(-f \Theta) = KC \text{ où } K = 1/55.5 \exp(-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/RT)$$

K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption

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

f est un paramètre lié à la variation de l'énergie d'adsorption des espèces avec le taux de recouvrement, il est caractéristique des interactions des espèces adsorbées.

Les efficacités maximales obtenues à la même concentration (250ppm) en P4VP1 et P4VP2 sont très proches (78% et 79%)

$$\Delta G^\circ_{ads} = -49.15 \text{ (kJ/mol)} \text{ et } f = -4.16$$

La valeur négative de ΔG°_{ads} indique que l'adsorption se fait instantanément sur la surface du fer.

III-7-2: Isotherme d'adsorption du P4VPPOE (Br et Ns)

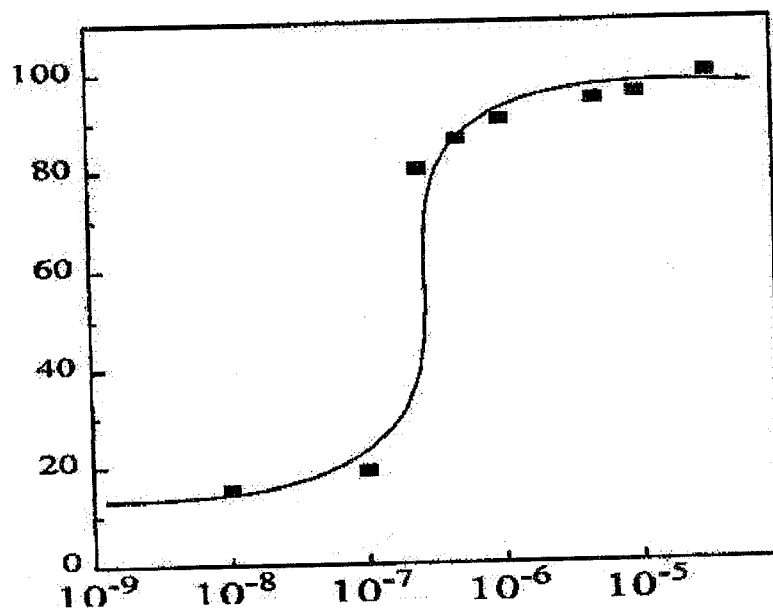


Figure III-5 : Isotherme d'adsorption de Frumkin du P4VPP3OE (Br et Ns) à la surface du fer armco en milieu H_2SO_4

La variation de l'efficacité en fonction du logarithme de la concentration du P4VPP3OE (Br et Nos) qui sont très voisines (légèrement supérieure pour le Nos par rapport au Br) est représentée sur la figure III-5. L'allure de la courbe est

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPPOEBr et P4VPP3OE sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
milieu H₂SO₄ 1M

similaire à celle de P4VP, elle prend la forme d'un « S » ce qui montre que les arrangements du P4VP et P4VPP3OE sont les mêmes à la surface du fer. Les valeurs de ΔG°_{ads} et de f calculées dans le cas de P4VPP3OE sont les suivantes : $\Delta G^{\circ}_{ads} = -63.12$ kJ/mole et $f = -6.41$.

La valeur négative de ΔG°_{ads} indique que l'adsorption de P4VPP3OE est forte et se fait spontanément à la surface du fer [17,18]. D'autre part nous constatons que :

$$\Delta G^{\circ}_{ads}(\text{P4VPP3OE}) < \Delta G^{\circ}_{ads}(\text{P4VP})$$
$$-63.12 \text{ kJ/mole} < -49.57 \text{ kJ/mole}$$

Ceci confirme la forte adsorption du P4VPP3OE par rapport à P4VP.

L'efficacité inhibitrice obtenue pour P4VPP3OE est égale à 98%, valeur supérieure à celle obtenue dans le cas de P4VP qui n'est que de 78%.

Conclusion

Références bibliographiques

1. M. STERN, A. L. GEARY, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 56.

Etude de l'influence du poly(4-vinylpyridine) et de ses copolymères dérivés
P4VPPOEBr et P4VPPOENs sur le comportement à la corrosion du Fer Armco en
milieu H₂SO₄ 1M

2. M. TALEB, Thèse de 3^{ème} cycle, Université Mohammed Premier Oujda, Maroc (1990)
3. YU.E. KIRSH S. K., PLUJHNOV T. M., SHOMINA, V.A. KABANOV et V.A.KARGIN, Vysokomolek. Soedin A12 (1970) 186.
4. Y. A. KIRSH, O.P. KOMAROVA et G.M.LUKOVKIN, Eur. Polym. J., 9 (1973) 1405.
5. F. MANSFELD et W. J. LORENZ, Corr. Sci., 21(1981) 647
6. V. G. LEVICH., Physicochem Hydrodynamics, Prentice Hall, New Jersey (1962).
7. M. STERN et A. L. GEARY, J. Electrochem. Soc., 104 (1957)56.
8. J.B.COTTON, Trans .Inst. Marine Eng, 77 (1965)165
9. F. MANSFELD, Corrosion, 32 (1976)143
10. I.EPPELBOIN, M.KEDDAM et H.TAKENOUTI, J. Appl. Electrochem., 2 (1972)71
11. A. CARANI, I. EPPELBOIN, Ph. MOREL et H.TAKENOUTI, Proc. 4th Eur. Symp. Corr. Inh. Ferrara Italy (1975) 517
12. A. AOUNITI, B. HAMMOUTI et S.KERTIT. Bull. Electrochem., 14 (1998)193
13. A. AOUNITI, B. HAMMOUTI, Y.ABED et S. KERTIT, Bulletin of electrochemistry, 17 (2000)13
14. A. AOUNITI, B. HAMMOUTI, M.BRIGHLI, S. KERTIT, F. BERHLI, S. ELKADIRI et A. RAMDANI, J. Chim. Phy., 93 (1996) 1262
15. F.TOUHAMI, A. AOUNITI, Y.ABED, B. HAMMOUTI et A. RAMDANI, Bulletin of Electrochemistry, 16 (2000) 245
16. Y.ABED, B. HAMMOUTI, S. KERTIT, K. ELKACEMI et A. MANSRI, Bull. Electrochem., (2001)
17. B.ECONWAY et E.GILEADI, Trans. Sco., 58 (1962) 2493.
18. B.ECONWAY et L. BAI, Electrochim. Acta, 31 (1986) 1013

CHAPITRE IV

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPPOEBr
sur le comportement de la corrosion de l'alliage
Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M

*Chap. IV : Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé
P4VPPOEBr sur le comportement de la corrosion de l'alliage
Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M*

Le poly(4-vinylpyridine) (P4VP) et le bromure de poly(N-trioxadécyl-4-vinylpyridinium) (P4VPP3OEBR) sont utilisés comme inhibiteurs de la corrosion contre l'alliage Cu/Zn 60/40 (alliage très répandu et utilisé dans les installations courantes) dans un milieu acide nitrique. Le choix de ces polymères dans cette étude est basé sur les résultats obtenus dans le cas du fer armco. Notons que cette étude n'a pu être réalisée pour le poly(nosylate de 3-polyoxyde d'éthylène 4-vinylpyridinium), synthétisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), ne disposant pas d'électrode en disque de Cu/Zn ni d'échantillon de même nature que celui utilisé pour l'étude de l'influence de P4VPPOEBr

IV - 1 Etude électrochimique

IV - 1 - 1 Influence de l'addition du poly(4-vinylpyridine) :

Le poly(4-vinylpyridine) de masse molaire 7500g/mole utilisé dans cette étude est le même que celle utilisée dans le chapitre précédent. La figure V-1 illustre les courbes de polarisation obtenues avec l'alliage Cu/Zn (60/40) en milieu HNO₃ 0.5M désaéré en absence et en présence de poly(4-vinylpyridine) désigné par P4VP1. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'en absence d'inhibiteurs, la température étant de 30°C et la vitesse de balayage est de 1mV/Seconde.

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPPOEBr
 sur le comportement de la corrosion de l'alliage
 Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M

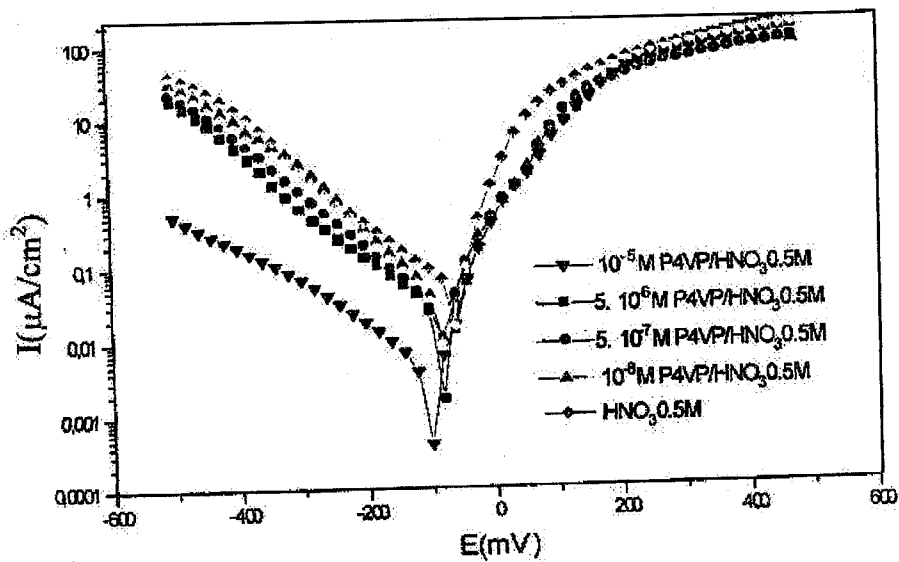


Figure IV-1 : Courbes de polarisation de l'alliage Cu/Zn en milieu HNO₃ 0.5M sans et avec addition de P4VP à différentes concentrations.

Tableau IV-1 : Paramètres électrochimiques dans le domaine cathodique de l'alliage Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M sans et en présence de P4VP à différentes concentrations.

C (M)	0	10 ⁻⁸	5 10 ⁻⁷	5.10 ⁻⁶	10 ⁻⁵
E _{corr} (mV/ECS)	-66	-90	-92	-94	-100
b _c (mV/dec)	150	112	142	140	182
I _{corr} (μA/cm ²)	50	34.88	38	19.98	4.38
E %	/	30	24	60	91

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPPOEBr
sur le comportement de la corrosion de l'alliage
Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M

L'efficacité inhibitrice E% a été déterminée, comme précédemment, par la relation :

$$E\% = ((I_{\text{corr}}^{\circ} - I_{\text{corr}})/I_{\text{corr}}^{\circ}).100$$

ou I_{corr} : densités de courant de corrosion dans le milieu, avec inhibiteur.

et I_{corr}° : densités de courant de corrosion dans le milieu, sans inhibiteur

Ils sont déterminés par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion (E_{corr}). L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de P4VP, ce qui était prévisible, et atteint 91% à 10⁻⁵M.

IV-1-2 : Influence de l'addition du P4VPPOEBr

Le bromure de poly(N-trioxadécyl-4-vinylpyridinium) désigné par **P4VPP3OEBR** a été testé comme inhibiteur de corrosion de l'alliage Cu/Zn (60/40) en milieu HNO₃ 0.5M à la température de 30°C. Etant donné que, comme dans le cas de l'étude de la corrosion du fer armco, des résultats similaires ont été obtenus pour P4VPPOEBr 1 dont le taux de sites quaternisés est 20% et P4VPP3OEBR 2 de 80% de quaternisation, nous pouvons dire que le pouvoir inhibiteur du P4VPPOEBr est indépendant du degré de quaternisation du polymère. Dans ce qui suit, on ne va présenter que les résultats relatifs à P4VPP3OEBR2.

La figure IV – 2 schématise les courbes de polarisation obtenues dans le cas de l'alliage Cu/Zn 60/40 sans et avec addition du polymère à différentes concentrations en milieu acide.

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPP3OEBr
sur le comportement de la corrosion de l'alliage

Cu/Zn(60/40) en milieu HNO_3 0.5M

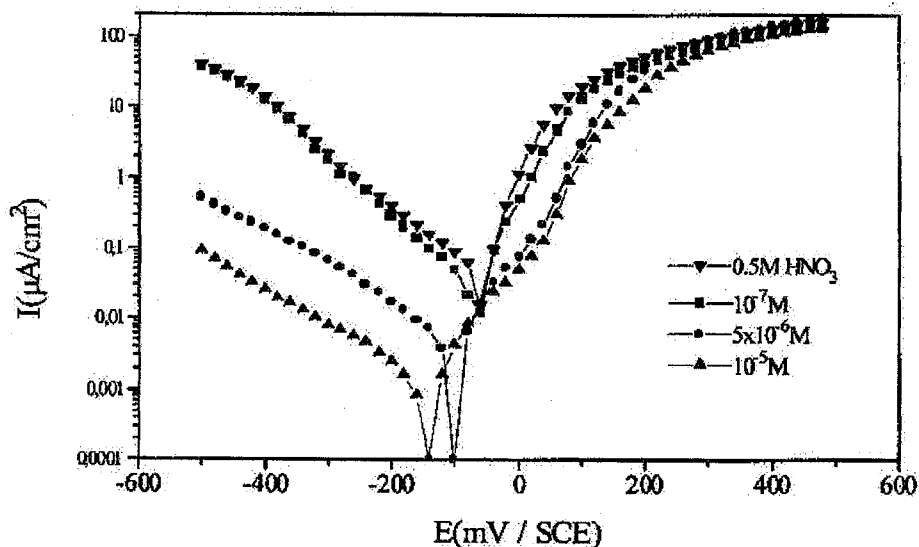


Figure IV-2 : Courbes de polarisation de l'alliage Cu/Zn 60/40 en milieu HNO_3 0.5M en présence de P4VPP3OEBr à différentes concentrations

Le potentiel de corrosion du métal varie vers les potentiels négatifs en présence de polymère par rapport à l'acide seul. L'inhibition prédominante est l'inhibition cathodique.

Tableau IV – 2 : Paramètres électrochimiques de l'alliage Cu/Zn (60/40) en milieu HNO_3 en présence de P4VPP3OEBr à différentes concentrations

C (M)	0	10^{-7}	5.10^{-6}	10^{-5}
E_{corr} (mV/ECS)	-66	-70	-100	-110
b_c (mV/dec)	150	142	156	206
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	50	39	3.4	1
E %	/	22	92	98

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPPOEBr
sur le comportement de la corrosion de l'alliage
Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M

L'efficacité inhibitrice (E%) augmente avec la concentration pour atteindre 98% à 10⁻⁵M. le P4VPP3OEBr est un bon inhibiteur.

IV-2 : Etude gravimétrique

IV – 2 – 1 : Influence de l'addition du P4VP

a – Influence de l'addition du P4VP1

Comme pour le fer armco, les essais ont été effectués pour une durée d'immersion d'une heure à 30°C pour différentes concentrations en poly(4-vinylpyridine).

La mesure de perte en poids permet indirectement d'évaluer la vitesse de corrosion qui dépend du temps d'immersion de l'échantillon dans la solution corrosive. La vitesse de corrosion W_{corr} est donnée par l'expression suivante :

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

Δm étant la perte de masse exprimée en mg t le temps en heure et S la surface de l'échantillon (cm²).

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPPOEBr
sur le comportement de la corrosion de l'alliage
Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M

Tableau IV-3 : Vitesses de corrosion du Cu/Zn (60/40) en présence et en absence de P4VP1 déterminées par mesures gravimétriques et efficacités inhibitrices correspondantes.

P4VP1 (M)	Vitesse de corrosion (mg.cm⁻².h⁻¹)	Efficacité inhibitrice (%)
0	8.03	/
3.33 10 ⁻⁵	0.64	92
10 ⁻⁵	0.56	93
5 10 ⁻⁶	5.73	66
10 ⁻⁶	4.42	45
5 10 ⁻⁷	5.86	27
2.5 10 ⁻⁷	6.74	16
10 ⁻⁷	7.23	10
10 ⁻⁸	6.50	19

Les résultats de ce tableau montrent que la vitesse diminue lorsque C augmente et E% atteint 92% à la concentration 3.33 10⁻⁵

b – Influence de l'addition du P4VP2

Les mesures gravimétriques ont été effectuées sur l'alliage en présence de P4VP2. L'efficacité a été déterminée pour chaque concentration et les résultats sont regroupés dans le tableau IV-4 :

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPPOEBr
sur le comportement de la corrosion de l'alliage
Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M

Tableau IV-4 : Vitesses de corrosion du Cu/Zn (60/40) en présence et en absence de P4VP2 déterminées par mesures gravimétriques et efficacités inhibitrices correspondantes

P4VP2 (M)	Vitesse de corrosion (mg.cm⁻².h⁻¹)	Efficacité inhibitrice (%)
0	8.03	/
4.2 10 ⁻⁸	0.16	95
10 ⁻⁸	0.32	96
5 10 ⁻⁹	3.21	60
10 ⁻⁹	5.22	35
5 10 ⁻¹⁰	6.02	25

Nous remarquons dans ce tableau que plus la concentration du P4VP2 est élevée, plus la vitesse de corrosion diminue. E% atteint 96% à la concentration 10⁻⁸M en polymère. L'ordre de grandeur des efficacités obtenues par la méthode gravimétrique est le même que celui déterminé par la méthode électrochimique.

IV-2-2 : Influence de l'addition du P4VPPOEBr

Les mesures de perte de poids ont été réalisées comme précédemment pour la même durée d'immersion (1 heure) et à la température 30°C, pour différentes concentrations en P4VPPOEBr.

Le tableau IV-5 regroupe les valeurs des vitesses de corrosion du Cu/Zn (60/40) dans HNO₃ 0.5M et les efficacités correspondantes.

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPPOEBr
sur le comportement de la corrosion de l'alliage
Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M

Tableau IV-5 : Vitesses de corrosion du Cu/Zn (60/40) en présence et en absence de P4VPPOEBr déterminées par mesures gravimétriques et efficacités inhibitrices correspondantes

P4VPPOEBr (M)	Vitesse de corrosion (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	Efficacité inhibitrice (%)
0	8.03	/
3.33 10 ⁻⁵	0	100
10 ⁻⁵	0	100
5 10 ⁻⁶	0.16	98
2.5 10 ⁻⁶	0.24	97
10 ⁻⁶	3.6	55
5 10 ⁻⁷	6.02	25
2.5 10 ⁻⁷	6.62	13
10 ⁻⁷	6.55	18
10 ⁻⁸	6.41	20

L'aspect de l'échantillon resté brillant pour les concentrations de l'ordre de 10⁻⁵ laissait présager ces résultats ou la vitesse de corrosion diminue pour atteindre 0 avec l'augmentation de P4VPPOEBr. L'efficacité inhibitrice atteint les 100% à partir de la concentration de 10⁻⁵M et un bon accord est obtenu par les méthodes gravimétrique et électrochimique.

IV – 2 – 3 : Influence de la température

Il est connu que la température peut changer le comportement d'un métal dans un milieu agressif. En effet, l'interaction métal-inhibiteur dépend énormément de la température.

Dans ce paragraphe, nous allons donc étudier donc, l'effet de la température sur le taux d'inhibition de la corrosion du Cu/Zn par le bromure de poly(N-trioxadécyl-4-vinylpyridinium), afin de déterminer les énergies

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPPOEBr
sur le comportement de la corrosion de l'alliage

Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M

d'activation du processus de corrosion et de voir quel est le mécanisme d'inhibition (adsorption physique ou chimique).

Cette étude sera réalisée par des mesures gravimétriques car cette méthode reflète mieux l'état réel de corrosion que peut subir un métal et est plus précise vu qu'il est relativement difficile de noter les intensités de courant de corrosion inférieures à $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Les mesures ont été effectuées à différentes températures allant jusqu'à 80°C qui est la température des bains de décapages pour les alliages de cuivre en général et le laiton en particulier. Les résultats sont reportés sur le tableau suivant (IV-6) pour une concentration de 10^{-5}M en P4VPPOEBr.

Tableau IV-6 : Influence de la température sur les vitesses de corrosion du Cu/Zn (60/40) en milieu HNO₃ en présence de 10^{-5}M de P4VPPOE

Température	W_0 (mg.cm ⁻² .h ⁻¹) 1)	W (mg.cm ⁻² .h ⁻¹) 1)	E (%)
303	8.03	0.00	100
313	12.01	0.40	97
323	20.50	0.16	99
333	24.82	0.48	98
343	40.16	0.00	100
353	51.57	0.00	100

Les résultats du tableau montrent que la vitesse de corrosion de l'alliage W_0 augmente avec la température, chose prévisible, alors qu'en présence de P4VPPOEBr W reste presque constante dans cet intervalle de température. L'efficacité inhibitrice ne dépend donc pas de la température ($E\% \approx 99\%$). Ce comportement indique que l'inhibition de la corrosion se fait par une adsorption

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPPOEBr
sur le comportement de la corrosion de l'alliage
Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M

physique (physisorption) à la surface du métal. P4VPPOEBr reste un excellent inhibiteur même à de hautes températures (E% = 100% à 80°C), ce qui le rend tout indiqué pour une utilisation dans les bains de décapage.

La vitesse de corrosion W étant nulle aux différentes températures, il est donc impossible de déterminer l'énergie d'activation donnée par la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Où k représente la constante de vitesse, A le facteur de fréquence et E_a l'énergie d'activation.

Par contre cette énergie est déterminée pour le métal dans l'acide nitrique seul et est égale à 14.53kcal/mole.

IV – 2 – 4 : Isothermes d'adsorption

Le taux de recouvrement de la surface métallique est équivalent au rapport : $\Theta = (1 - W/W_0)$ où W₀ et W représentent les vitesses de corrosion, respectivement en absence et en présence d'inhibiteur.

Les figures IV-3 , 4 et 5 donnent la variation de E% (log (Θ/(1- Θ))) en fonction du logarithme des concentrations respectives en P4VP1, P4VP2 et P4VPP3OEBr. On remarque qu'elles ont toutes la forme d'un « S ». Elles suivent donc l'équation de l'isotherme de Frumkin :

$$\Theta(1 - \Theta)^{-1} \exp(-f \Theta) = KC \text{ où } K = 1/55.5 \exp(-\Delta G_{ads}^{\circ}/RT)$$

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPPOEBr
sur le comportement de la corrosion de l'alliage

Cu/Zn(60/40) en milieu HNO_3 0.5M

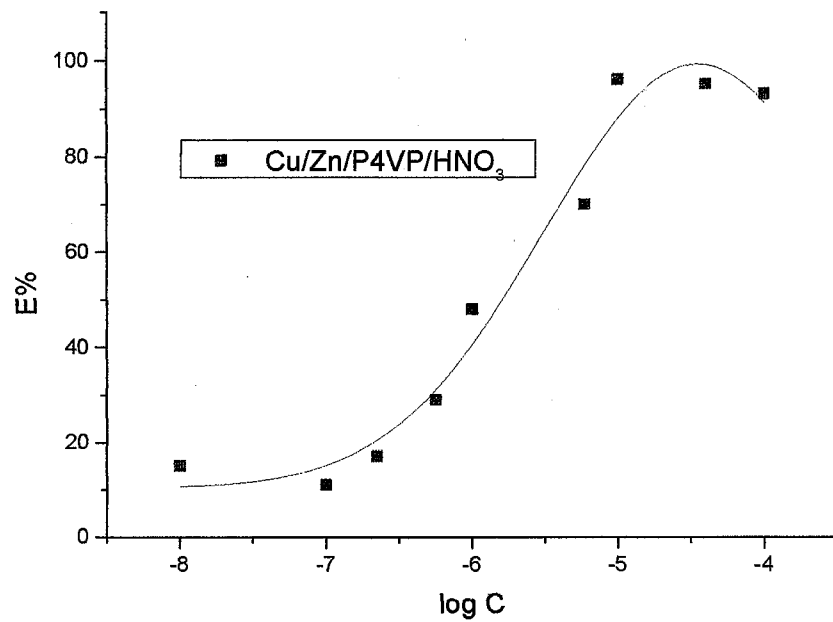


Fig V-3 Isotherme d'adsorption de Frumkin du P4VP1 sur
Cu/Zn (60/40) en milieu HNO_3

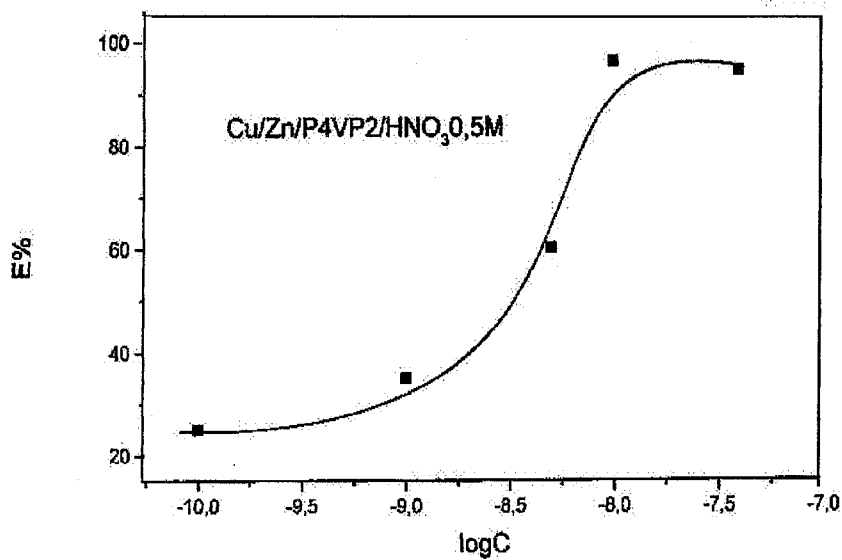


Figure IV-4 : Isotherme d'adsorption de Frumkin du P4VP2 à la surface de l'alliage
Cu/Zn (60/40) en milieu HNO_3 0.5M.

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPPOEBr
sur le comportement de la corrosion de l'alliage
Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M

Les efficacités maximales obtenues à la même concentration de 250ppm en P4VP1 et P4VP2 sont très proches (92 et 95%). On peut dire que l'inhibition de la corrosion de l'alliage en milieu HNO₃ n'est pas vraiment fonction du poids moléculaire du poly(4-vinylpyridine).

Les valeurs de ΔG°_{ads} et f relatives à ces deux polymères sont déterminées à partir des figures IV-3 et IV-4 :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} (\text{P4VP1}) = -21.184 \text{ kJ/mole} \quad \text{et} \quad f = 3.43$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} (\text{P4VP2}) = -31.246 \text{ kJ/mole} \quad \text{et} \quad f = 2.06$$

$\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$ indique que l'adsorption à la surface du Cu/Zn se fait spontanément

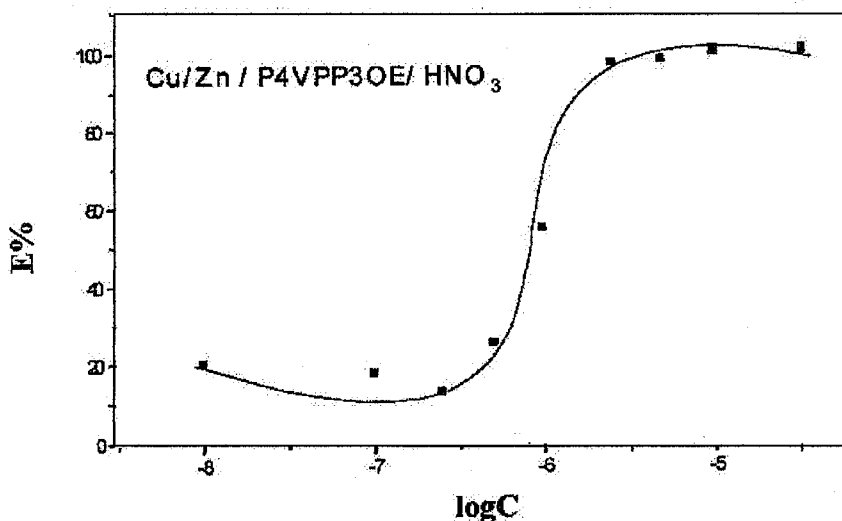


Figure IV-5 : Isotherme d'adsorption de Frumkin du P4VPP3OEBr à la surface de l'alliage Cu/Zn (60/40) en milieu HNO₃ 0.5M.

Il en est de même pour la variation de l'efficacité en fonction de logC pour le P4VPPOEBr qui est représentée sur la figure IV-5. Son allure est similaire aux courbes précédentes. Nous pouvons alors dire que l'arrangement des

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPPOEBr
sur le comportement de la corrosion de l'alliage

Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M

molécules à la surface du métal est identique pour le polymère P4VP et pour le polymère quaternisé. Les valeurs de ΔG°_{ads} et f calculées dans ce cas sont :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} (\text{P4VPP3OEBr}) = -21.25 \text{ kJ/mole} \quad \text{et} \quad f = 5.2$$

Les efficacités inhibitrices obtenues par les deux méthodes utilisées pour ces polymères sont regroupées dans le tableau suivant (IV-7). Leurs comparaisons nous font dire qu'il y a un accord très satisfaisant entre les méthodes utilisées.

Tableau IV-7 : Comparaison des efficacités inhibitrices à partir des différentes méthodes

/	E% (polari. Cathod.)	E% (Gravimé.)
P4VP	91	92
P4VPP3OEBr	98	100

Influence du poly(4-vinylpyridine) et de son copolymère dérivé P4VPPOEBr
sur le comportement de la corrosion de l'alliage
Cu/Zn(60/40) en milieu HNO₃ 0.5M

IV – 3 : Conclusion

Les différentes concentrations utilisées montrent que, pour une protection optimale, l'efficacité inhibitrice est obtenue autour de 250ppm. Il ressort de cette étude que le P4VP et le P4VP quaternisé ont des propriétés inhibitrices remarquables vis-à-vis de la corrosion de l'alliage Cu/Zn (60/40) dans HNO₃ 0.5M. Ces effets ne sont pas spectaculaires pour des concentrations plus faibles.

On suppose, à 250ppm, qu'un film protecteur est déposé sur la surface métallique et que les E% correspondantes sont alors de 92% pour P4VP1 et 95% pour P4VP2. Cette même étude nous permet de conclure sur l'excellente qualité protectrice du P4VPPOEBr qui peut atteindre les 100% pour le système Cu/Zn (60/40).

Le poly(4-vinylpyridine) et son dérivé, le poly(4-vinylpyridine poly3-oxyde éthylène) agissent selon le modèle de Frumkin.

Les différentes méthodes d'évaluation de l'inhibition de la corrosion sont en bon accord entre elles sauf pour les faibles concentrations en polymère. Ceci est probablement dû aux erreurs de mesure ainsi qu'à la lenteur de la formation de la couche adsorbée.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Le travail que nous présentons dans le cadre de cette thèse de doctorat d'état, se compose de trois volets essentiels :

- la synthèse des copolymères dérivés du poly(4-vinylpyridine) : le bromure, le nosyle de poly(N-trioxadécyl-4-vinylpyridinium) et de leurs précurseurs.
- la caractérisation des précurseurs et des copolymères obtenus, par des techniques différentes pour connaître leurs structures et leurs propriétés en solutions aqueuses.
- les tests d'inhibition de la corrosion du fer et du laiton dans des milieux acides, respectivement l'acide sulfurique et l'acide nitrique, en présence des copolymères P4VPPOENs et P4VPPOEBr, ainsi que du polymère poly(4-vinylpyridine).

Les copolymères sont synthétisés par des techniques relativement faciles et obtenus avec des rendements assez élevés. Cette facilité dans l'œuvre de synthèse représente un atout majeur, dans le cas d'une application industrielle de ces matériaux contre la corrosion. Les copolymères présentent tous des caractéristiques spectroscopiques qui confirment leurs structures chimiques.

Ce sont des matériaux destinés à être utilisés en milieu aqueux. Pour cette raison, nous avons effectué des caractérisations de leurs solutions aqueuses pour connaître leurs propriétés tensioactives et rhéologiques. Il ressort des explorations physicochimiques effectuées que ces matériaux n'auront aucun effet néfaste sur le milieu pour lequel ils sont destinés. D'autre part, ils présentent une hydro-solubilité parfaite, leurs permettant d'être véhiculés jusqu'à leur point d'action.

Les caractérisations effectuées montrent clairement que les comportements identifiés sur ces matériaux sont dus à l'effet synergétique entre les différentes parties composant le copolymère : le squelette partiellement chargé, le greffon de nature glycolique et les contre-ions spécifiques. Il faut noter au passage, que l'influence de ces derniers est assez faible.

Nous avons réussi à montrer que nos produits sont d'une remarquable efficacité pour la protection des surfaces des métaux étudiés. Les résultats obtenus montrent que ces copolymères sont utilisés à de très faibles concentrations et protègent bien les métaux étudiés contre la corrosion. Comme le montrent les valeurs des énergies libres, leur adsorption à la surface des métaux suit un mécanisme spontané et ne nécessite pas un équipement particulier. Il serait judicieux d'étudier l'efficacité de ces copolymères sur d'autres systèmes « métal/acide » afin de pouvoir généraliser cette conclusion et éventuellement aboutir à des applications industrielles de ces copolymères.

Résumé : La préparation de poly(4-vinylpyridine) et de ses dérivés (poly(4vinylpyridine poly3-oxyde d'éthylène)) et leur influence sur la corrosion du fer et du laiton (Cu/Zn, 60/40) en milieu acide ont été étudiés par les méthodes potentiodynamique, la résistance de polarisation et gravimétrie. La présence des polymères réduit la densité de courant cathodique et augment la résistance de polarisation. Ce phénomène s'accroît avec l'augmentation de la concentration des produits. Les pentes de Tafel obtenues à partir des courbes sont parallèles et indiquent qu'en absence et en présence de l'inhibiteur, la réduction du proton se fait selon le même mécanisme d'activation pure. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et atteint 83 et 91% dans le cas du P4VP pour le fer et le laiton et 99 et 100% dans le cas du P4VVP3OE à 250ppm. Les efficacités obtenues par les différentes méthodes sont en bon accord. L'inhibiteur s'adsorbe sur la surface métallique selon l'isotherme de Frumkin. Les mesures de polarisation montrent aussi que le composé agit essentiellement comme inhibiteur cathodique.

Mots Clés : Fer, Cu/Zn (60/40), poly(4-vinylpyridine), poly(4vinylpyridine tri(éthylène glycolmonométhyléther), inhibition, corrosion, acide sulfurique, acide nitrique

Abstract : Preparation of poly (4-vinylpyridine) and its derivatives (poly (4vinylpyridine poly3-oxide of ethylene)) and their influence on the corrosion of iron and brass (Cu/Zn, 60/40) in acid medium were studied by the methods potentiodynamic, the resistance of polarization and gravimetry. The presence of polymers reduces the density of current cathodic and augment the resistance of polarization. This phenomenon is accentuated with the increase in the concentration of the products. The slopes of Tafel obtained starting from the curves are parallel and indicate that in absence and in the presence of the inhibitor, the reduction of the proton is done according to the same mechanism of pure activation. The effectiveness of inhibition increases with the concentration and reaches 83 and 91% in the case of the P4VP for iron and brass and 99 and the 100% in the case of P4VVP3OE with 250ppm. The effectiveness obtained by the various methods is in concord. The inhibitor is adsorbed on metal surface according to the isotherm of Frumkin. Measurements of polarization also show that the compound acts primarily like cathodic inhibitor.

Key words: Iron, Cu/Zn (60/40), poly (4-vinylpyridine), poly (4vinylpyridine poly3-oxide of ethylene), inhibition, corrosion, acid sulphuric, acid nitric

ملخص : تحضير من مبلمرة (4-فينيلبريدين) ومشتقاته (مبلمرة (4-فينيلبريدين) [بول-3-واكسيد] من أنثين)) وإلى تأثيرهم من واحدة التآكل درست حديد وسلاح (ك/زن), (40/60) في وسط حامضية كان بالطرق [بوتنتيودنميك], المقاومة من إستقطاب وقياس جاذبية. يقلل وجود من بوليمر الكثافة من حالة مهبطية ويزيد المقاومة من إستقطاب. أكدت هذا ظاهر مع الزيادة في التركيز من المنتوجات. الانحدارات من [نقل] [ينال] [سترينغ فروم] المنحنيات المتوازي ويشير أن داخل وغياب في الوجود من الصاد، التخفيض من البروتون يعطي وفقا ل نفسه آلية من تنشيط صافيزيد الفعالية من تصديد مع التركيز و [رشس] 83 و91% في الصندوق من ال [ب4فب] لحديد وسلاح و99 وال 100% في الصندوق من [ب4فب3و] مع [250م]. الفعالية ينال بالطرق مختلفة في إتفاق. الصاد بمنز واحد معدنة سطوح باتجاه آخر وفقا ل الخط تحارر [فرومكين]. بيدي قياساتمن إستقطاب أيضا أن المركبة يتصرف أولا مثل صاد مهبطية

مفتاحية تآكل , مبلمرة (4-فينيلبريدين), مبلمرة (4-فينيلبريدين) [بول-3-واكسيد] من أنثين, تصديد: (حديد, ك/زن) (40/60) حامضية كبريتية, حامض نيتريكة