

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



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID -TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

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

Mémoire de Master en Chimie

Option: Chimie Macromoléculaire

Présenté par

BENZEMRA NASSIBA

**SYSTEME
ACRYLAMIDE/4VP/BENTONITE,
PROPRIETES ET APPLICATIONS**

Soutenu à Tlemcen le 01 juillet 2013 devant le jury composé de:

Mr L. TENNOUGA	Président	Maître de Conférences A, EPST-Tlemcen
Mr K.I. BENABADJI	Examineur	Maître de Conférences B, université de Tlemcen
Mme E. CHOUKCHOU BRAHAM	Examinatrice	Maître de Conférences A, université de Tlemcen
Mr A. MANSRI	Encadreur	Professeur, université de Tlemcen

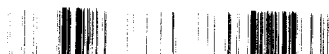
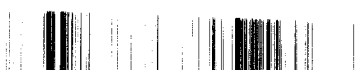


Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	6
Partie 1 : RAPPELS SUR LES POLYACRYLAMIDES.....	9
I.1.1. Rappels sur l'acrylamide.....	9
I.1.2. Polymérisation d'acrylamide.....	9
I.1.2.1. Polymérisation anionique.....	10
I.1.3. Rappel sur les polyacrylamide	11
I.1.4. Techniques de polymérisation de l'acrylamide.....	11
Partie 2: Rappels sur la bentonite	13
I.2.1. Introduction.....	13
I.2.2. Origine de la bentonite	13
I.2.3. Structure et composition de la bentonite	14
I.2.4. Propriétés de la bentonite	15
I.2.5. Le système Bentonite – Eau.....	17
Partie 3 : Concepts de la polymérisation adiabatique	18
I.3.1. Définition d'un processus adiabatique	18
I.3.2. Utilisation de la technique adiabatique dans la polymérisation	18
I.3.3. Le réacteur adiabatique	19
Partie 4 : LA COPOLYMERISATION.....	20
I.4.1. Rappels sur la copolymérisation des acrylamides.....	20
References bibliographiques	22
II.1 PRODUITS ET MATERIELS	25
II.1.1 les produits utilisés.....	25
II.1.2.Matériels utilisés.....	26
II.2 METHODES DE CHARACTERISATION	27
II.2.1 CONDUCTIMETRIE	27
II.2.2 SPECTROSCOPIE INFRA- ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	29
III.1.SHYNTHESE DE POLYACRYLAMIDE.....	33
III.1.1. Mode opératoire.....	33
III.1.2.Résultats	33
III.1.3. Résultats	35
III.2.5.Préparation d'un gel	36
III.3. Préparation de l'AM/Bentonite.....	44
III.3.1. Mode opératoire.....	46
III.3.2. Caractérisation du copolymère par IR.....	46
III.3.3. Gonflement du composite.....	46
Références bibliographiques	47
CONCLUSION GENERALE.....	49

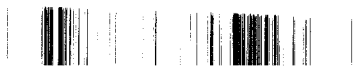
Liste des tableaux

Tableau III.1 : Quantités nécessaires pour la préparation de polymère.....	Erreur ! Signet non défini.34
Tableau III.2 : Polymérisation d'acrylamide.....	35
Tableau III.3 : Description des essais d'hydrolyse de PAM.....	37
Tableau III.4 : Attribution des différentes bandes de vibration du polyacrylamide non hydrolysé.....	41
Tableau III.5 : Quelques essais de préparation des gels	42
Tableau III.6 : Les différents tests d'écoulement des gels	43
Tableau III.7 : Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite brute.....	44
Tableau III.8 : Résultats du gonflement de PAM et de composite AM/Bentonite.....	45



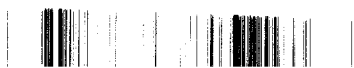
Liste des abréviations

- AM :** Acrylamide
- PAM:** Polyacrylamide
- APS:** Persulfate d'ammonium
- M:** Masse Molaire
- d :** Densité
- T_f :** Température de fusion
- T_{eb} :** Température d'ébullition
- T_g :** Transition Vitreuse
- K :** Constante
- UV:** Ultra Violet
- IRTF :** Infra rouge à la Transformée de Fourier





INTRODUCTION
GENERALE



INTRODUCTION GENERALE

Les polyacrylamides présentent un double intérêt : industriel et fondamental. Des masses moléculaires élevées peuvent être obtenues par polymérisation radicalaire. Ils trouvent leurs applications les plus importantes en tant qu'épaississants, flocculants pour le traitement des eaux [1-2], agents de traitement de sol [3-4], et dans beaucoup d'applications biomédicales [5-6]. En particulier, les gels et les membranes faits à partir des polyacrylamides ont été intensivement utilisés ces dernières années pour les séparations des protéines [7-8].

La réaction la plus importante qui se fait sur le polyacrylamide est son hydrolyse basique. Il s'agit d'un remplacement partiel des groupes amides du polymère par des groupes carboxylates. Cette réaction est affectée par plusieurs paramètres comme la température, la concentration initiale des réactifs et la force ionique du milieu réactionnel. Nous avons étudié cette réaction, en solution aqueuse, qualitativement et quantitativement.

La bentonite désigne généralement un minéral argileux constitué essentiellement de montmorillonite. Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques. Ces caractéristiques favorisent l'utilisation des bentonites dans plusieurs domaines : pelletisation du minerai de fer, boues de forage pétrolier, liant des sables de moulage dans les fonderies, adsorbant, charge des pesticides, engrais, aliments de bétail et amendement des sols, injection des sols dans les barrages, construction et autres usages.

L'une des propriétés essentielle de la bentonite est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux. Le pontage des bentonites réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

Dans ce travail; et d'après les différentes propriétés du polyacrilamide et de la bentonite citées précédemment, on a proposé une étude d'un système acrylamide/bentonite de façon d'optimiser les conditions de synthèse, et de faire l'application de ce système tend que flocculant au traitement des eaux.



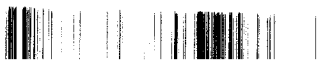
Ce travail est composé de trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, une large étude bibliographique sur les polyacrylamides, la bentonite et la réaction adiabatique est développée, ce qui permet d'aider à la synthèse et l'étude des propriétés de ces polymères.
- Dans le deuxième chapitre, on présente un rappel sur les principes et les détails pratiques des techniques expérimentales utilisées dans ce travail. L'ensemble des principes et techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail.
- Le troisième chapitre, décrit la synthèse et la caractérisation de polyacrylamide, son hydrolyse basique; ainsi que la préparation du composite (acrylamide/bentonite).

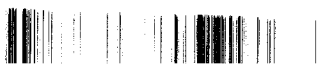
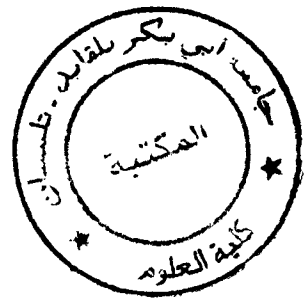


Références bibliographiques

- [1] C.A. Perman, CA. U.S. Patent 5, 071, 587, (1991).
- [2] M. Gagneja, P. Singh. J. Indian Chem Technol ; 2 (2) : 74 (1995).
- [3] C.A. Seybold. Commun Soil Sci Plant Anal; 25 (11-12): 2171 (1994).
- [4] A. RAI. Commun Soil Sci Plant Anal; 11(8):767 (1980).
- [5] P. Chabreck, D. Lohmann. In Process for coating a material surface, Eur. Pat. Appl.; (2001).
- [6] T. Marshall, K.M. Williams. Electrophoresis; 12(7-8): 461 (1991).
- [7] G. Patras, G.G. Qiao, D.H. Solomon. Electrophoresis; 21:3843 (2000).
- [8] M.J. Caulfield, H.H. Purss , D.H Solomon. Electrophoresis;22:4297 (2001).



ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE



Partie 1 : RAPPELS SUR LES POLYACRYLAMIDES

I.1.1. Rappels sur l'acrylamide

L'acrylamide est le monomère du polyacrylamide, c'est le C_3H_5NO ou le 2-propènamide, amide acrylique, carboxamide d'éthylène, possède les propriétés caractéristiques de la fonction amide (hydrolyse, déshydratation, estérification, condensation avec les aldéhydes) et celles du groupement vinylique (réaction d'addition, de polymérisation et de copolymérisation). L'acrylamide peut également réagir dangereusement avec les agents oxydants ou réducteurs, les acides ou les bases.

D'autre part, il se décompose au-dessus de $175^{\circ}C$ en donnant naissance à l'oxyde et dioxyde de carbone, de l'ammoniac et/ou des oxydes d'azote [1].

L'acrylamide se présente sous la forme de cristaux blancs pailletés, inodores, qui se subliment lentement à la température ambiante [2]. C'est une molécule cancérigène et reprotoxique, il est considéré par l'OMS comme présentant un risque pour la santé humaine [3]. Il se forme notamment lors de la cuisson (friture, rôtissage..) à haute température d'aliments riches en hydrate de carbone (amidon, sucres) et en protéines.

Il est très soluble dans l'eau ($215.5 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ à $30^{\circ}C$) et soluble dans de nombreux solvants organiques (acétone, acétate d'éthyle, éthanol...). Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes [4] :

- Masse molaire : 71.08 g/mol .
- Point de fusion : $84.5^{\circ}C$.
- Point d'ébullition : $125^{\circ}C$ sous 3.33 kPa .
- Densité : 1.122
- Point d'éclair : $138^{\circ}C$.

I.1.2. Polymérisation d'acrylamide

L'acrylamide peut se polymériser dans certaines conditions, comme l'exposition à l'humidité, sous l'action de la chaleur ou des rayons ultraviolets, des ultrasons ; en présence d'initiateurs même sous forme de traces, comme les peroxydes et les persulfates. La réaction est exothermique et peut devenir dangereuse [5]. La polymérisation de l'acrylamide conduit à des polymères à haut poids moléculaire, et les méthodes de synthèse ont été examinées [6].



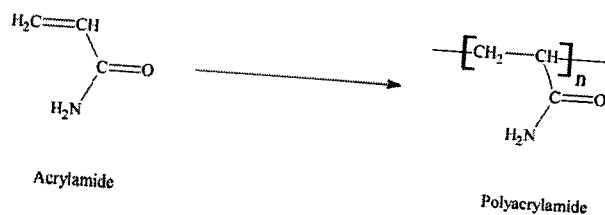


Figure I.1 : polymérisation d'acrylamide

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

I.1.2.1. Polymérisation anionique

Cette méthode a pour avantage de donner des chaînes de tailles bien spécifiques et très monodisperses, mais elle est assez longue et délicate à réaliser. La polymérisation en solution de l'acrylamide à haut pH, causée par les bases fortes, conduit à un polymère d'une structure totalement différente, par suite du réarrangement de la position de l'espace nucléophile, appelé poly(β -alanine) ou nylon-3 [7].

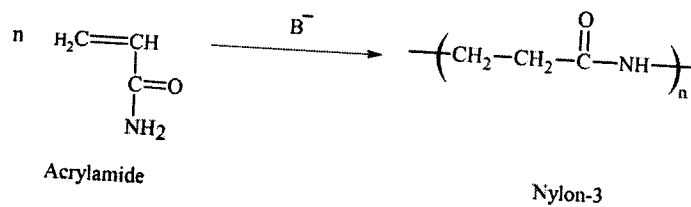


Figure I.2 : Polymérisation anionique de l'acrylamide

Le nylon-3 présente des propriétés intéressantes, il est très cristallin, la grande densité des groupes amides dans ce polymère lui confère une grande absorption d'humidité. Puisqu'il possède une valeur élevée de la température de transition vitreuse, il peut être assimilé à la soie et au coton, il est très utilisé dans les industries textiles. Pour le mécanisme de la polymérisation anionique de l'acrylamide, deux méthodes principales sont discutées [8,9].

I.1.2.2. Polymérisation radicalaire

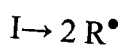
Cette réaction est extrêmement simple, qui donne généralement des chaînes de très grandes masses (3 à 8 millions), pas trop polydisperses ($p \approx 2$).

Le polyacrylamide issu de la polymérisation radicalaire de l'acrylamide est un solide amorphe de $T_g \approx 188^\circ\text{C}$, cette valeur élevée étant due à la présence des liaisons hydrogène.

La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne.



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



Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la double liaison $C = C$ pour former un nouveau radical. Ce processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire en croissance. Ceci constitue la phase de propagation. A un moment donné, la croissance de la chaîne se termine par disparition du centre réactif radicalaire. La polymérisation radicalaire comporte trois étapes classiques: l'amorçage, la propagation et la terminaison.

I.1.3. Rappel sur les polyacrylamide

Les polyacrylamides présentent des grandes importances technique et académique, leurs plus grandes applications industrielles sont dues à leur solubilité dans l'eau. Les usages les plus importants de ces polymères sont des flocculants des minéraux, additifs en papier, agents épaississants, utilisés dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires et la récupération assistée du pétrole [10,11].

Le terme polyacrylamide est réservé pour les homopolymères non ioniques de l'acrylamide. Le polyacrylamide solide complètement sec est blanc, non toxique, contrairement à son propre monomère. Commercialement, le polyacrylamide est disponible comme poudre de forme sphérique. Ces produits peuvent contenir des petites quantités d'additifs ce qui aident la stabilité et la dissolution de ce polymère dans l'eau. La présence de groupements amides ($-CONH$) dans les chaînes de polyacrylamide leur confère la solubilité dans l'eau et dans quelques autres solvants polaires, comme le glycérol, l'éthylène glycol et le formamide [12]. Il est généralement soluble dans la plupart des solutions salées.

I.1.4. Techniques de polymérisation de l'acrylamide

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

I.1.4.1. Polymérisation en solution

La polymérisation de l'acrylamide en solution aqueuse est la méthode la plus ancienne, elle est connue par sa production des polymères de haut poids moléculaire. Une solution de monomère désoxygénée, de concentration massique 10 à 70 % polymérise rapidement en



présence d'un initiateur radicalaire, elle commence en augmentant la température à 40-80°C, selon l'initiateur utilisé. Plusieurs études montrent que cette polymérisation est fortement influencée par la température, concentration du monomère et d'initiateur, additifs (sels inorganiques, acides de Lewis), et le pH [13-14]. La vitesse de propagation augmente avec la température, elle atteint un maximum à 50 jusqu'à 60°C, mais à des hautes températures, elle décroît à cause des réactions de pontage qui auront lieu (imidisation intermoléculaire).

1.1.4.2. Polymérisation en masse

Il existe deux méthodes pour réaliser ce type de polymérisation : à l'état solide ou à l'état liquide. Elle est intéressante pour les raisons suivantes : la polymérisation des cristaux de monomère conduit à un polymère cristallin et stéréorégulier, les impuretés provenant du solvant, du catalyseur et d'initiateur peuvent être évitées. Plusieurs études montrent que la propagation a lieu à l'interface polymère-monomère dans le cas d'une polymérisation à l'état solide, et à l'état fondu, la réaction est hétérogène à cause de l'insolubilité du polymère dans son propre monomère.

1.1.4.3. Polymérisation en émulsion inverse

La polymérisation en émulsion inversée est utilisée pour la préparation des polymères de très grandes masses moléculaires, elle s'appelle aussi « polymérisation en dispersion » [15].

Une solution concentrée de monomère dans l'eau est dispersée, sous agitation intensive, dans des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, en présence d'additifs (émulsifiants). La polymérisation peut être amorcée par des initiateurs solubles dans l'eau ou dans les huiles [16,17].

L'avantage de ce processus est basé sur la viscosité constante du mélange réactionnel, car l'augmentation de la viscosité a lieu seulement dans la phase dispersée. Par usage d'additifs, la dispersion s'inverse par agitation de l'émulsion dans l'eau.

1.1.4.4. Polymérisation en suspension

Pour la polymérisation en suspension, le système initial est obtenu par la dispersion d'une solution aqueuse de monomère dans un liquide organique, en présence d'un stabilisateur [18].

Le milieu de dispersion peut être un hydrocarbure aromatique ou aliphatique saturé. La polymérisation peut être amorcée par des initiateurs hydrosolubles, UV, radiations γ . Ce processus a lieu dans des gouttelettes de la solution de monomère, de diamètre 0,1-5,0 mm [19,20].



I.1.4.5. Polymérisation par précipitation

La polymérisation par précipitation se fait dans des solvants organiques ou dans un mélange de solvants organique et inorganique, qui sont des solvants pour le monomère, mais des non-solvants pour le polymère. Le processus de la précipitation a lieu durant la polymérisation et la réaction s'effectue sous des conditions hétérogènes. L'avantage de cette méthode est que le milieu ne devient jamais visqueux, et le polymère sera facile à isoler et sécher.

Partie 2: Rappels sur la bentonite

I.2.1. Introduction

La bentonite qui fait l'objet de notre travail désigne généralement un minéral argileux constitué essentiellement de montmorillonite. Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques. Ces caractéristiques favorisent l'utilisation des bentonites dans plusieurs domaines : pelletisation du minerai de fer, boues de forage pétrolier, liant des sables de moulage dans les fonderies, adsorbant, charge des pesticides, engrais, aliments de bétail et amendement des sols, injection des sols dans les barrages, construction et autres usages (céramiques et réfractaires).[5]

L'une des propriétés essentielle de la bentonite est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux. Le pontage des bentonites réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire. [6]

I.2.2. Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riche en verre entraînant la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites, les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la vienne (France) [21].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de se fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans



différents domaines telles que: épuration des eaux, décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, des savons des détergents et dans l'industrie pétrolière [22].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hamman Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [13].

I.2.3. Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initiale). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisée par la figure I.3.

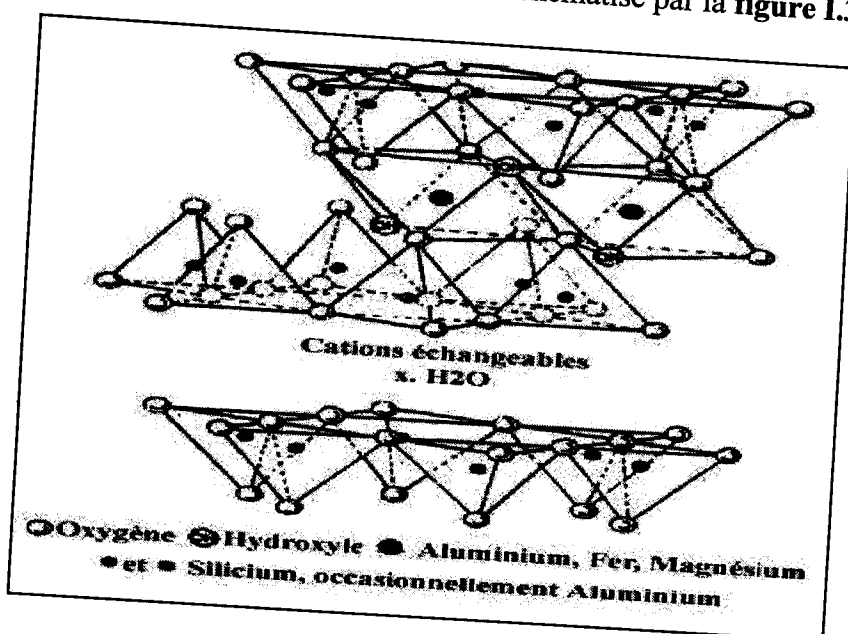


Figure I.3 : Structure d'une montmorillonite.

La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau.

Les montmorillonites possèdent, en plus de leur facteur de forme exceptionnel Longueur/Épaisseur, des feuilles qui sont comprises entre cent et mille dont les propriétés de gonflement sont les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates.

Les propriétés particulières de la montmorillonite sont [23]:



- La cohésion entre feuillets est faible, le clivage est aisé et spontané dans l'eau, il y a donc une grande dispersion.
- Lorsqu'il n'a pas de clivage l'eau de ces électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font s'écarter. Cette propriété de gonflement est spécifique. C'est la qualité principale des bentonites utilisées en forage.
- La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande et particulièrement vis-à-vis des ions OH⁻. La sensibilité au pH basique est tout spécialement importante.
- Inversement, cette activité de surface permet de fixer sur les feuillets des agents chimiques qui protègent l'argile contre les ions contaminants, ou même des agents d'inhibition qui isoleront la particule des influences extérieures.
- D'une façon générale, les suspensions de montmorillonites très finement divisées, très sensible à la valeur du pH; à la nature des électrolytes et à leurs concentration, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales, c'est pourquoi on parle souvent de "colloïdes argileux".
- La grande finesse des particules, conduit à un filtrat faible. En effet le cake est d'autant moins perméable, que ces constituants solides sont de plus petites dimensions. Le modèle structural de la maille généralement retenu est: $(Si_4 Al_2(OH)_2)_2$

I.2.4. Propriétés de la bentonite

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

I.2.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique(CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux [24].

- La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation des cations sur les surfaces externes [24]. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau



s'introduisent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [1].

- La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2 :1 ; elle dépend donc des charges permanentes [24]. La substitution la plus fréquente est celle d' Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possible.

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus important (dans la gamme de 80-150 meq/100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique [25].

1.2.4.2. Gonflement

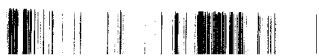
L'eau interfeuillet est responsable du phénomène de gonflement. Dans les smectites, les cations échangeables jouent le même rôle lors de l'hydratation intracristalline. Ainsi, dans une smectite les cations interfoliaires Na^+ , Li^+ , H^+ et Ag^+ échangés, provoquent un gonflement illimité de chaque feuillet. Au contraire, lorsqu'on opère avec les cations divalents, l'hydratation est très forte aux faibles humidités et limitée à trois couches d'eau aux humidités fortes. Lorsqu'on passe d'une smectite échangée aux cations cités plus haut, à une smectite échangée aux cations potassiums, on observe des difficultés de gonflement (généralement limité à une couche). Il en est de même pour tous les cations plus gros que K^+ .

1.2.4.3. Les modèles de sorption

Les interactions solides/solution sont à la base des phénomènes de sorption des radionucléides par des solides minéraux.

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature :

- Les modèles de complexations de surface
- Théorie des échangeurs d'ions



I.2.5. Le système Bentonite – Eau

Les particules de la bentonite présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qui est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets vont contribuer à accentuer les interactions bentonite-eau. Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets qui sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å [26]. Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la bentonite.

Les particules sont séparées les unes des autres par une quantité d'eau, relativement importante, mais elles ne sont cependant pas indépendantes. Du fait de la très grande étendue des feuillets dans leur plan et des forces d'attraction interfeuille, il se forme des connections entre particules par rapprochement de deux zones de feuillets extérieurs à deux particules adjacentes, ou par interaction entre feuillets que l'on détaillera par la suite [27]. Comme cela a été expliqué plus haut, les particules ainsi connectées forment des agrégats ou des super-agrégats suivant la densité des suspensions. Cette organisation est caractéristique de ce qu'on appelle milieu granulaire. Lorsque l'hydratation se poursuit par le gonflement des particules, on désigne l'état de la bentonite hydratée sous le terme de gel. Ces types des gels sont caractérisés par des particules très lâches constituées d'un nombre faible de feuillets (en moyenne 5), voire des feuillets isolés, situés à des distances allant de 30 à quelques centaines d'Angström (**Figure I.4**). L'ensemble forme un réseau très souple, aux propriétés importantes de viscosité et de thixotropie [28].

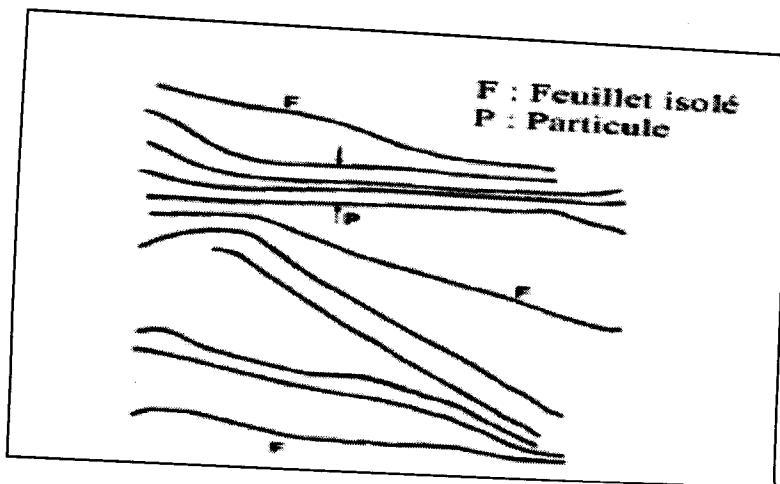
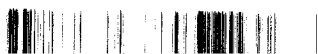


Figure I.4 : Représentation schématique de l'état gel



Partie 3 : Concepts de la polymérisation adiabatique

I.3.1. Définition d'un processus adiabatique

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

Des lois cinétiques de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide ont été établie obéissant aux hypothèses suivantes [29]

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

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

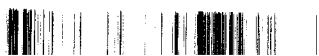
I.3.2. Utilisation de la technique adiabatique dans la polymérisation

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

Plusieurs types de monomères comme l'acrylamide, l'acrylate et le méthacrylate sont, en général, hautement réactifs et dégagent une grande chaleur qui conduit à une augmentation brutale de la pression durant leur polymérisation. Par conséquent, une réaction de polymérisation peut causer des dégâts considérables dans le cas de l'ignorance des mesures de sécurité [30].

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

La calorimétrie adiabatique est une technique qui a été introduite comme une mesure importante pour éviter les risques d'une réaction chimique exothermique [31].



La polymérisation de l'acrylamide est souvent effectuée dans des conditions adiabatiques. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été consacrées pour étudier la cinétique de cette réaction [32].

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

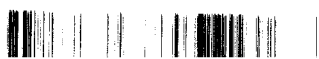
La polymérisation adiabatique s'effectue généralement dans un réacteur spécial appelé "Dewar", il est équipé d'un agitateur, un flux d'un gaz inerte et un thermomètre.

I.3.3. Le réacteur adiabatique

Un réacteur fonctionne en marche adiabatique lorsqu'il n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur. Le transfert thermique est nul : $\partial Q = 0$. Il en résulte que la chaleur absorbée ou dégagée par la réaction est prise ou cédée au milieu réactionnel lui-même, qui se refroidit ou s'échauffe proportionnellement à l'avancement de la réaction. L'acrylamide a été polymérisé dans un réacteur adiabatique, qui se constitue d'un récipient en aluminium avec une très mince couche interne d'un revêtant organique [33].

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

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



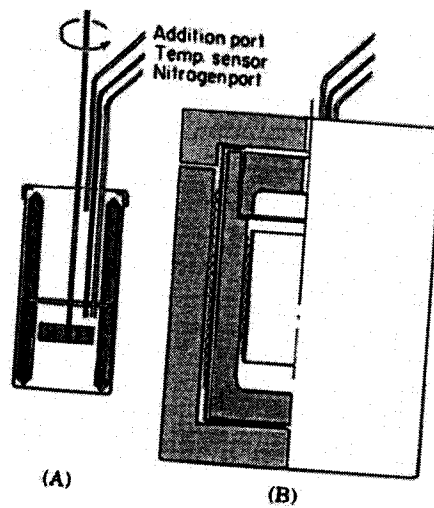


Figure I.5 : Modèle d'un réacteur adiabatique

Ferdinand et al. [34] ont étudié la photopolymérisation adiabatique de l'acrylamide. Ils ont utilisé un couple redox comme un système d'initiation, et la lumière UV pour amorcer la réaction. Cette méthode permet de produire des polymères de grandes masses moléculaires, mais les inconvénients de cette méthode résident dans la difficulté de réaliser le montage réactionnel et la pureté insatisfaisante des polymères obtenus.

Partie 4 : LA COPOLYMERISATION

I.4.1. Rappels sur la copolymérisation des acrylamides

Les copolymères à base d'acrylamide présentent un intérêt capital dans plusieurs domaines. L'acrylamide se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques, En milieu aqueux, les groupements hydrophobes s'associent entre eux et forment ainsi des domaines hydrophobes de différentes chaînes polymères, ils jouent un rôle de réticulant intermoléculaire, ce qui peut conduire à une augmentation significative de la viscosité et finalement à la formation d'un gel physique. Les propriétés rhéologiques [35] remarquables de ces copolymères conduisent à de nombreuses applications industrielles telles que la formulation des peintures, les cosmétiques, ils sont aussi utilisés dans différents autres procédés industriels tels que la floculation, coagulation, agent de séchage, etc....

Les copolymères d'acrylamide avec les monomères ioniques sont généralement solubles dans l'eau, mais ils présentent des propriétés différentes à celles du polyacrylamide neutre, la présence des unités monomériques chargées sur le copolymère provoque une expansion de la chaîne accompagnée d'un accroissement de la viscosité, à faible force ionique (effet polyélectrolyte).



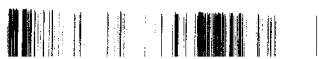
Les copolymères anioniques de l'acrylamide tels que les poly(acrylamide-co-acrylate d'ammonium), possèdent une importance pratique considérable. Ils peuvent être préparés en solution ou en émulsion inversée [36] et aussi par microémulsion inversée [37]. Les rapports d'activités varient avec le pH, quand le pH est élevé le rapport d'activité de l'acrylamide est élevé, il peut se former un copolymère aléatoire à un $\text{pH} \sim 5$.

Les copolymères à base d'acrylamide et des monomères cationiques sont fabriqués par plusieurs processus commerciaux. Les monomères cationiques les plus utilisés sont les dérivés d'ammonium quaternaires cationiques des esters d'acide méthacrylique, ces copolymères sont parmi les flocculants les plus importants grâce à la distribution uniforme des comonomères le long de la chaîne polymérique [38].

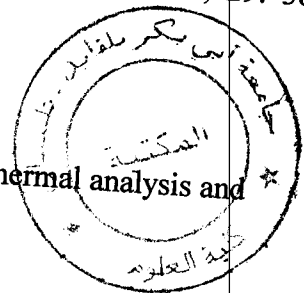


References bibliographiques

- [1] K. Othmer- Encyclopedia of chemical technology, 3ème éd., vol1. New-York. J. wiley, (1979).
- [2] Acrylamide poudre et solutions aqueuses-Fiches de données de sécurité. Rungis, Cyanamid SA, (1991).
- [3] Conclusion du Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires (JECFA) qui a évalué en (2005) l'innocuité de l'acrylamide dans les aliments.
- [4] H. Fresch, et SUA, R, F. Eirich. (academic Press, New York), 1 :525; (1956)
- [5] N.I. Sax, R.J. Lewis.- Dangerous properties of industrial materials, 7me éd.vol.II. New- York, V. N. Reinhold Co., (1984).
- [6] W. M. Kulicke, R. Kniewske, and J. Klein, Prog. Polym. Sci. 8, 373-468 (1982).
- [7] U. Morgenstern, and W. Berger, Macromol. Chem., 193(10): 2561 (1992). 82: 33183h (1975).
- [8] S. N. Bhadani , and Y. K. J. Prasad, Polym. Sci. Polym. Lett. Ed, 15: 721 (1977).
- [9] K. Kishore, and, K. N. J. Santhamalakshmi. Macromol. Sci. Chem. Part A, 20: 23 (1983).
- [10] J.M Adams, and S. Evans, Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. E. Davies chemicallaboratories, university college of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23NE, U.K. (1978).
- [11] S.J. Kim, Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 250 (1), 55-62 (2001).
- [12] S. P. Hyun. ET coll, Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 250 (1), 55-62 (2001).
- [13] R. Saito, X. Ni, A. Ichimura, and K. J. Ishizu. Appl. Polym. Sci., 69 (2): 211 (1998).
- [14] A. J. Restaino, and W. Bristowe, W. Ger. Offen. 2,348,400 to ICI Americas Inc.; C. A. (1995)

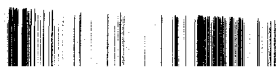


- [15] I. W. Vanderhoff, and R. McConnell, (1960). Brit. 841,127 to Dow Chemicals: C.A. 54: 26006e (1961).
- [16] S. Kiatkamjornwong, and P. J. Phunchareon, Appl. Polym. Sci., 72(10), 1349 (1999).
- [17] Y. Yamamoto, and M. V. Sefton, Polym. Tissue Eng., 189 (1998).
- [18] S. Munoz-Guerra, Makromol. Chem, Macromol. Symp., 48-49: 71 (1991).
- [19] Z. Yuan, L. H. Shen, D. F. Yang, and B. He, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 18(1): 154 (1997).
- [20] N. Bicak, A. Sarac, G. Koza, T. Atay, and Senkal, F. React. Polym, 21(1-2): 135 (1993).
- [21] T.M. Chen, Y.F. Wang, T. Sakaguchi, Y.J. Li, M. Kitamura, T. Nakayada. I. Sakurai, Eur. Polym. J., 32(11): 1263, (1996).
- [22] I. Cakmak, B. Hazer, Y. Yagci, Eur. J. Polym. 27(1): 101, (1991).
- [23] M. ILTIS, « contribution à l'étude du traitement des argiles gonflantes en cours de forage » thèse de docteur ingénieur (1979).
- [24] B. Robert, M. Bolte, J. Lamaire, J. Chem. Phys, Biol., 82: 361, (1985).
- [25] A. Mansri, K. I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, Desalination., 245: 95, (2009).
- [26] K.I. Benabadji, E. Choukchou-Braham, L. Tannouga, M. F. Guimon, J. Francois, Chem. A. Mansri, Phys. News., 21: 30, (2005).
- [27] E. Choukchou-Braham, I. Benabadji, A. Mansri, J. François. European Polymer Journal 39 : 297-303 (2003).
- [28] M. Tardi, D. Rouge, P. Sigwalt, Eur. J Polym. ., 3: 85, (1967).
- [29] V. F. Kurenkov, T.A. Baiburdiv, L.L. Stupen'kova, Polym. Sci. USSR., 29: 388, (1987).
- [30] J. A. Barton, P. F. Nolan, J. Hazard, Mat., 14: 233, (1987).
- [31] G. Maschio, J. A. Feliu, J. Ligthart, I. Ferrara, C. Bassani, J. Thermal analysis and calorimetry., 58: 201, (1999).
- [32] A. M. Ross, K. O. Chin, M. R. Christine, M. H. John, Makromol. Chem., 184: 1885, (1983).
- [33] A. K. Theresa, R. Ferdinand, J. of app. Polym. Sci., 28: 633, (1983).



ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

- [34] R. Ferdinand, H. C. Connie, K. C. Wayne, A. R. Mary, *J. App. Polym. Sci.*, 30: 1629, (1985).
- [35] E.K. Penott-Chang, L. Gouveia, I. J. Fernandez, A. J. Muller, A. E. Saez, *Colloids and surfaces*, 8: 038, (2006).
- [36] K. Plochocka, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C.*, 20(1): 67, (1981).
- [37] F. Candau, Z. Zekhnini, F. Heatley, *Macromolecules.*, 19: 1895, (1986).
- [38] R. Ha, S. Hou, *Gaofenzi Xuebao* 570, Oct. 1993, *Chem. Abstr.*, 122, 161506x, (1995).



II.1 PRODUITS ET MATERIELS

II.1.1 les produits utilisés

- ❖ **L'acrylamide (AM)** : utilisé est fourni par la société Chemika. ($M= 71,08 \text{ g/mol}$; $d=1,13 \text{ g/cm}^3$, $T_f= 84,5^\circ\text{C}$). Il est utilisé sans aucune autre purification.

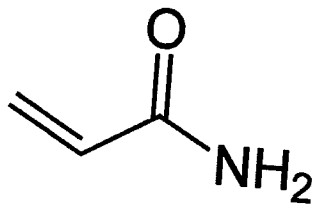


Figure II.1: Structure d'acrylamide

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

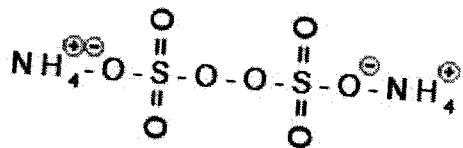


Figure II.2 : Structure d'APS

- ❖ **La bentonite** : c'est à base de sodium, qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau, commercialisée par la Société Bental.

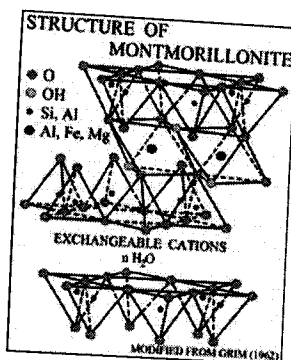


Figure II.3: structure de la bentonite



ETUDE EXPERIMENTALE

- ❖ **L'acétone** : c'est le composé le plus simple de la famille des cétones. De formule chimique CH_3COCH_3 ($M = 58,08 \text{ g/mol}$, $d = 791,00 \text{ Kg/m}^3$, $T_{\text{éb}} = 56 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_f = -95 \text{ }^\circ\text{C}$). Il est fourni par la société Biochem.

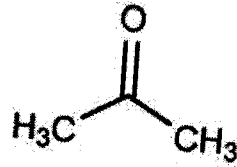


Figure II.4 : structure d'acétone

- ❖ **L'éthanol** : c'est un alcool éthylique, est un alcool de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. ($M = 46,06 \text{ g/mol}$, $d = 789,00 \text{ Kg/m}^3$, $T_{\text{éb}} = 78,37 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_f = -114 \text{ }^\circ\text{C}$). Il est fourni par la société Aldrich.

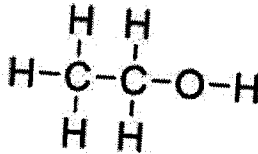


Figure II.5 : structure d'éthanol

- ❖ **L'eau distillée** : est utilisée comme solvant.
- ❖ **Hydroxyde de sodium** : (NaOH) c'est une base ($M = 40 \text{ g/mol}$, $d = 2,13 \text{ g/cm}^3$, $T_{\text{éb}} = 318 \text{ }^\circ\text{C}$), il est soluble dans l'eau ; méthanol ; éthanol.

II.1.2. Matériels utilisés

- ❖ **Le fer à souder** : d'une puissance de 60 Watt est utilisé pour amorcer la réaction.
- ❖ **Un Dewar** : est utilisé comme réacteur spécial, son couvercle est perforé de façon qu'il permette d'émerger le fer à souder.



II.2 METHODES DE CHARACTERISATION

II.2.1 CONDUCTIMETRIE

II.2.1.1 Rappels théoriques

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

II.2.1.2 Principe et fonctionnement d'un conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance R de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface S , distantes d'une longueur L . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [1].

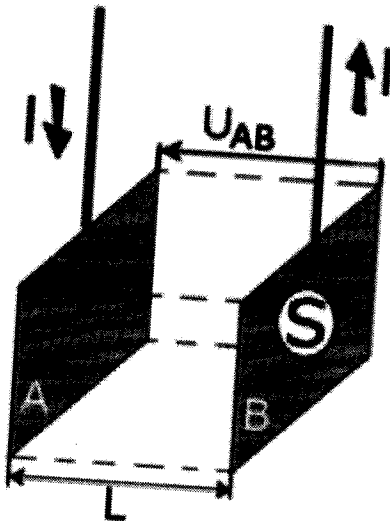


Figure II.6 : Schéma d'une cellule électrolytique

En appliquant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode A et les cations vers la cathode B. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions. Rapidement la migration s'arrête et l'intensité du courant s'annule et par conséquent la conductivité devient nulle. La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par une limitation de la tension efficace à environ 250 mV [1].



II.2.1.3 Conductance et résistance

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

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

Où R : Résistance de la solution.

K : Constante de cellule.

σ : Conductivité de la solution.

La résistance de la solution électrolytique piégée dans la cellule de mesure du conductimètre est donnée dans l'équation suivante: [2]

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\Omega) \quad (2)$$

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

R : Résistivité de la solution ($\Omega \cdot \text{m}$).

ρ : Conductivité de la solution ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$).

II.2.1.4. Appareillage utilisé

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



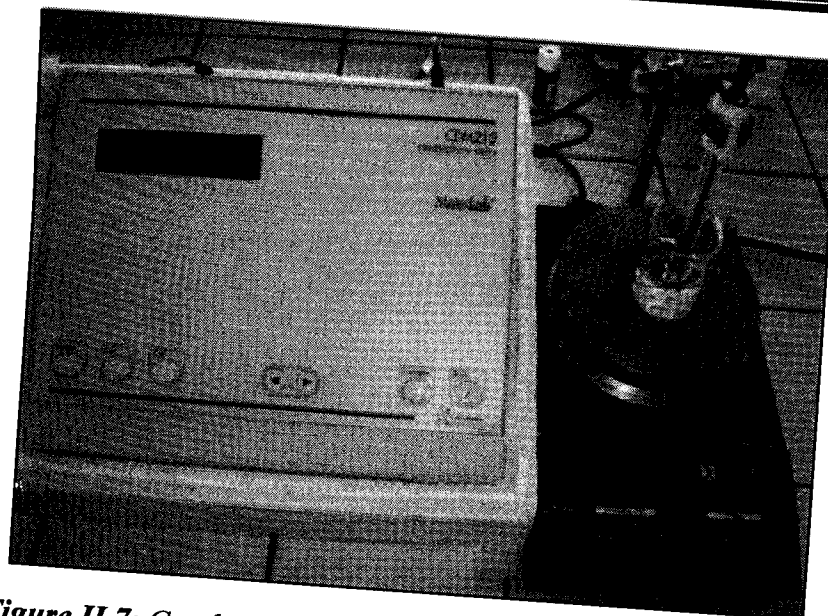


Figure II.7: Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique

II.2.2 SPECTROSCOPIE INFRA- ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

II.2.2.1 Introduction

La spectrométrie infrarouge est devenue une technique d'analyse de routine dans de très nombreux laboratoires industriels. Ses possibilités d'applications se sont en effet largement développées depuis l'apparition sur le marché des spectrophotomètres à transformée de Fourier.

La spectrophotométrie infrarouge est une technique de routine d'identification des polymères. Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que peut présenter le spectre de l'échantillon à identifier. Cette opération peut, dans certains cas, être fastidieuse car le nombre de spectres de référence disponibles dans la littérature [3] est extrêmement important. Fort heureusement, la généralisation des bibliothèques de spectres informatisés facilite considérablement ce travail d'identification.

II.2.2.2. Définition

Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance. Les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques.



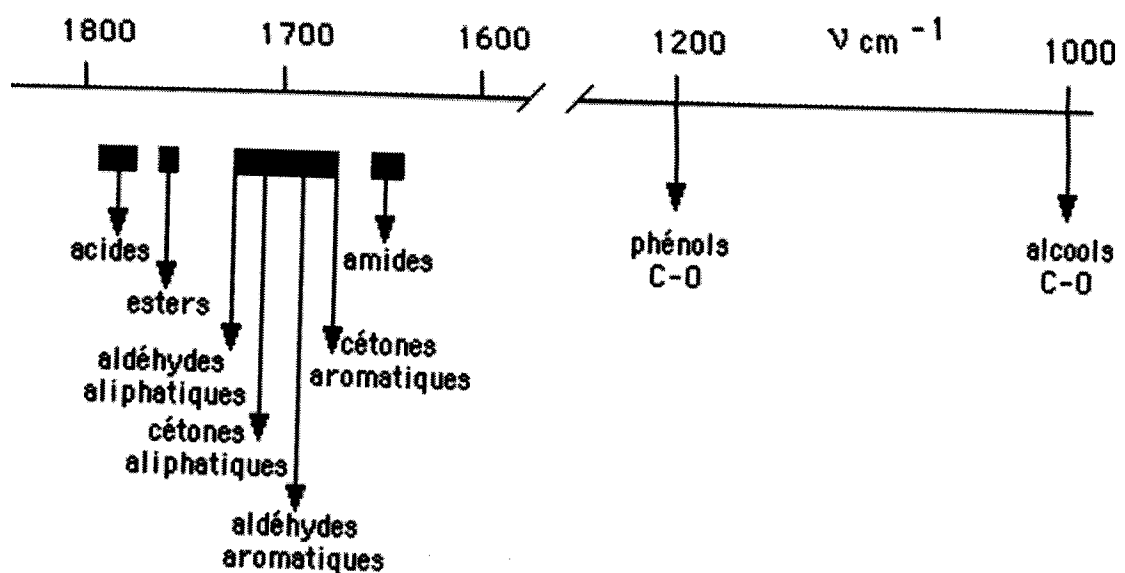


Figure II.8: Exemples de valeurs des vibrations de valence de quelques fonctions [3]

Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (compris entre 10 et 1500 $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$): la méthode est donc peu sensible mais il existe maintenant des appareils dits "à transformée de Fourier" qui permettent l'accumulation et le moyennage de spectres successifs d'un même échantillon. En augmentant le temps d'accumulation, on arrive alors à obtenir des spectres avec de très faibles quantités de substance. Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide, ou solide (pastillage dans du KBr).

II.2.2.3 Principe de la spectroscopie infra-rouge

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.[4]

Il existe différents types de vibrations :

- ❖ Les vibrations d'élongation, généralement intenses.
- ❖ Les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

II.2.2.4 Instrumentation

La spectrométrie IRTF est une spectrométrie multiplex. Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon est reçu globalement par le détecteur après avoir été « codé » par un interféromètre, qui se substitue au classique monochromateur des spectromètres dispersifs. Le signal enregistré, ou interférogramme, s'exprime en fonction de la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre. Le spectre infrarouge est calculé par transformation de Fourier à partir de l'interférogramme. La spectrométrie IRTF permet, grâce à son caractère multiplex, une amélioration très importante du rapport signal/bruit. De plus, de par la conception même du banc optique, le flux lumineux qui traverse le spectromètre est beaucoup plus important (suppression du monochromateur). [5]

Ces avantages de la spectrométrie IRTF par rapport à la spectrométrie dispersive offrent des possibilités d'applications particulièrement intéressantes pour l'analyse et la caractérisation des polymères. Ces applications tirent parti soit de l'amélioration importante de la sensibilité (mesures de réflexion, couplage avec la microscopie infrarouge, détection photo-acoustique), soit, à rapport signal/bruit constant, de la plus grande rapidité d'exécution de la spectrométrie IRTF.



Références bibliographiques

- [1] G, Milazzo, C Furlani, H Hilbert, M Lederer, E Levart. Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes. Dunod, Paris (1969).
- [2] The Aldrich Library of infrared spectra. Ed. J Charles Pouchert, Aldrich Chemical Company. (1998)
- [3] H. Frisch, et SUA, R, F Eirich., Academic Press, New York, 1: 525; (1956).
- [4] H Frisch, et SUA, R, F Eirich. .(Academic Press, New York), 1: 525; (1956).
- [5] Klein, J. and Heitzman, R., Makromol. Chem., vol. 179, no. 8, pp. 1895-1904 (1978).



III.1.SHYNTHESE DE POLYACRYLAMIDE

III.1.1. Mode opératoire

Dissoudre l'acrylamide (AM) dans l'eau distillée de façon à avoir une concentration massique bien définie (un petit chauffage si nécessaire). Verser cette solution dans le réacteur adiabatique. Ce dernier est muni d'un agitateur magnétique.

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

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

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

- ❖ Première voie: traitement par le couple (solvant/non solvant) qui est (eau/acétone) ou (eau/éthanol). Les polymères sont purifiés par double précipitation pour enlever toutes traces de monomère. Enfin, le précipité est séché sous vide dans un dessiccateur.
- ❖ Deuxième voie: découper le produit en petits morceaux. Plonger ces derniers dans un excès d'éthanol en appliquant une forte agitation pendant 24 heures. Le rôle d'éthanol est d'éliminer les molécules d'eau emprisonnées dans le copolymère. Lorsque les grains de produit obtenus sont secs et très solides, on procède au séchage à 70°C dans une étuve pendant 5 heures.

Les quantités sont bien précises dans le tableau III.2

III.1.2.Résultats

On a fait quelque essai en variant le pourcentage d'amorceur, afin de bien comprendre la polymérisation adiabatique de l'acrylamide.

Le tableau III.1 présente les quantités nécessaires pour la préparation de ce polymère, on a choi le pourcentage (70/30) pour préparer les polyacrylamides.



Tableau III.1 : Quantités nécessaires pour la préparation de polymère

Réactifs	Acrylamide (AM)	H ₂ O	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
Pourcentage	70%	30%	-
Quantité utilisé	7(g)	3,5(g)	0,075(g)

Les différentes conditions, et les quantités précises du monomère et d'amorceur de la polymérisation d'acrylamide sont regroupées dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Polymerisation d'acrylamide

Essai	AM (g)	APS (mg)	Solution H ₂ O(g)	Masse (g)	taux de conversion (%)
1	7	75	3,2	7,62	90
2	21	225	9,6	20,5	98

Les résultats montrent que la forte puissance du fer à souder facilite l'amorçage de la polymérisation et la bonne structure du Dewar sert à conserver la chaleur du mélange réactionnel et empêche l'échange thermique entre le milieu intérieur et le milieu extérieur, qui conduit à une conversion optimale.

III.2.Hydrolyse de polyacrylamide

III.2.1.Introduction

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés peuvent, en effet, être obtenus soit par hydrolyse basique du polyacrylamide neutre, soit par copolymérisation de l'acrylamide et l'acide acrylique. Il est, par ailleurs, bien évident que les interactions avec les contres ions, pour un polyion faiblement chargé, doivent dépendre non seulement de la densité moyenne de charge, mais aussi de la répartition des charges le long de la chaîne, de même que les propriétés de stabilité et de conformation qui en découlent [1].



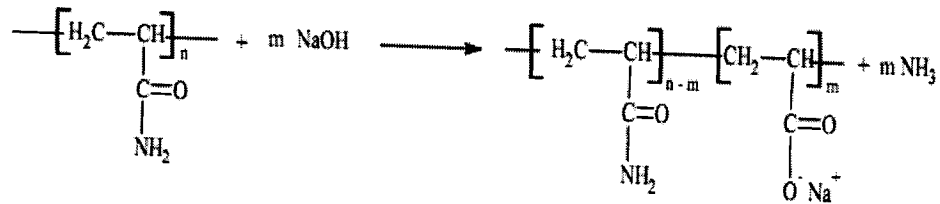


Figure III.1 : Hydrolyse basique du polyacrylamide

III.2.2. Paramètres affectant la vitesse de l'hydrolyse basique du PAM

La cinétique de cette réaction ne dépend entièrement pas de la masse moléculaire du polyacrylamide, mais essentiellement de la température et les concentrations initiales des réactifs ([Polyacrylamide] et [NaOH]) [2], elle peut être catalysée par l'ajout d'un sel monovalent comme le NaCl, parce que les répulsions électrostatiques entre les groupes COO font étendre les chaînes et augmentent énormément la viscosité du mélange, cette dernière augmente constamment durant l'hydrolyse, et le sel intervient d'écranté les charges des macromolécules et facilite l'attaque des ions hydroxydes (OH⁻) sur les groupes amides.

III.2.3. Mode opératoire

L'hydrolyse basique du PAM a été effectuée en solution aqueuse à 60°C, comme suit :

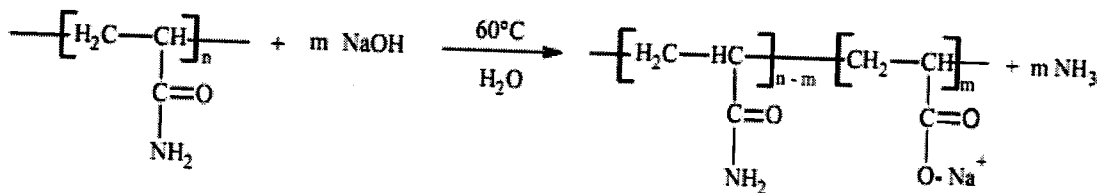


Figure III.2 : Hydrolyse basique du PAM en solution aqueuse à 60°C.

On pose $\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CONH}_2]}$ (3)

α : représente le rapport entre la concentration de la soude ajoutée et la concentration des fonctions amides dans la solution du polymère

Dissoudre l'acrylamide (AM) dans l'eau distillée de façon à avoir une concentration massique bien définie (un petit chauffage si nécessaire). Verser cette solution dans le réacteur adiabatique. Ce dernier est muni d'un agitateur magnétique.

Dans un tube à hémolyse, préparer la solution aqueuse de l'amorceur persulfate d'ammonium [(NH₄)₂S₂O₈] selon la concentration voulue (pas de chauffage). Verser cette solution d'amorceur dans notre réacteur.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

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

- Le traitement (solvant/ non solvant):
 - ✓ On fait la solubilité dans minimum d'eau ;
 - ✓ Ajouter 1 ml de NaOH en utilisant un bain Marie à $T \approx 60^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min ;
 - ✓ On le précipite dans l'éthanol (agitation manuel).
 - ✓ Découper le produit et mettre dans l'éthanol (sous agitation).
 - ✓ Sécher le produit sous vide (dans dessiccateur)
 - On obtient un polymère visqueux.
 - ✓ On met le polymère dans l'étuve pendant ≈ 15 min ; et à $T=68^{\circ}\text{C}$.
 - On obtient un polymère dur

III.2.4. Résultats

Pour déterminer les conditions de préparation des polyacrylamides de différents taux d'hydrolyse ; on a fait quelques essais en variant le pourcentage d'amorceur ; l'étape et les types d'hydrolyse (pendant ou après la polymérisation). Les résultats sont regroupés dans le tableau III.3 :

Tableau III.3 : Description des essais d'hydrolyse de PAM

Essai	AM (g)	APS (mg)	Solution H ₂ O(g)	Solution NaOH (50%) (ml)	Type d'hydrolyse	Masse (g)	taux de conversion (%)	taux Hydrolyse(%)
3	7	37,5	3,5	1	En solution	6,05	86	13
4	7	75	3,5	1	En solution	4,52	67	-
5	7	37,5	3,5	1	En masse	6,79	97	-
6	7	75	3,5	1	En solution	6,86	98	15
7	7	37,5	3,5	1	En solution	6,85	98	17

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Essai	PAM (g)	Solution NaOH (50%)	Type d'hydrolyse	Masse (g)	taux de conversion (%)	taux Hydrolyse(%)
8	4	1 ml	En solution	3,88	97	55

III.2.4.1. Etude conductimétrique

III.2.4.1.1. Introduction

Les taux d'hydrolyse de polyacrylamide PAM ont été déterminés par conductimétrie. Le titrage conductimétrique des solutions du PAM est un titrage qui se fait avec un acide fort en mesurant la conductivité. Les groupes acrylates du sodium en solution aqueuse ont la conductivité plus grande que celle des groupes carboxyliques correspondants (acide acrylique). A l'aide du tracé de la conductivité en fonction du volume du titrant, le contenu en groupes acrylates peut être déterminé.

La méthode utilisée consiste à doser les fonctions carboxylates de chaque copolymère par un acide fort ($\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$).

Une petite quantité de chaque polymère sec de masse « $m=0,05\text{g}$ » est solubilisée dans 50 ml d'une solution de ($\text{NaOH } 10^{-2}\text{M}$).

III.2.4.1.2 Calcul de taux d'hydrolyse [3]

Les figures III.3, III.4, III.5, III.6, III.7 et III.8 représentent les courbes de dosage conductimétrique des polymères PAM 3, PAM 4, PAM 5, PAM 6, PAM 7 et PAM 8 respectivement dissous dans $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ M}$, par $\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$, respectivement.

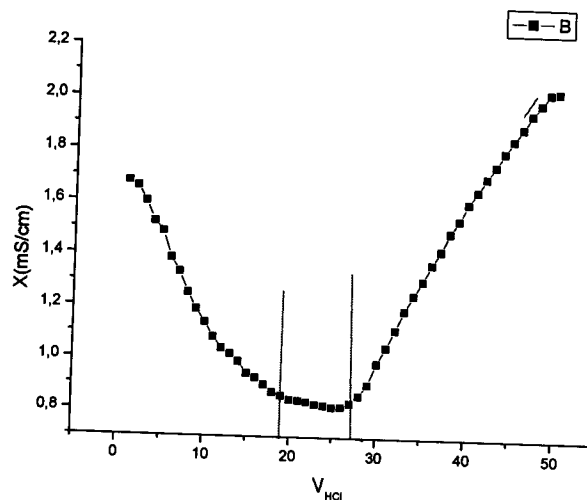


Figure III.3 : courbe de dosage conductimétrique du PAM 3 dissous dans NaOH 10^{-2} M par HCl 10^{-2} M

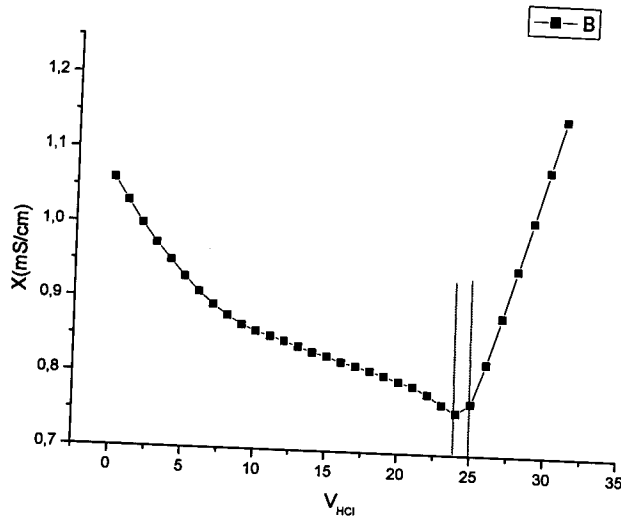


Figure III.4 : courbe de dosage conductimétrique du PAM 4 dissous dans NaOH 10^{-2} M par HCl 10^{-2} M

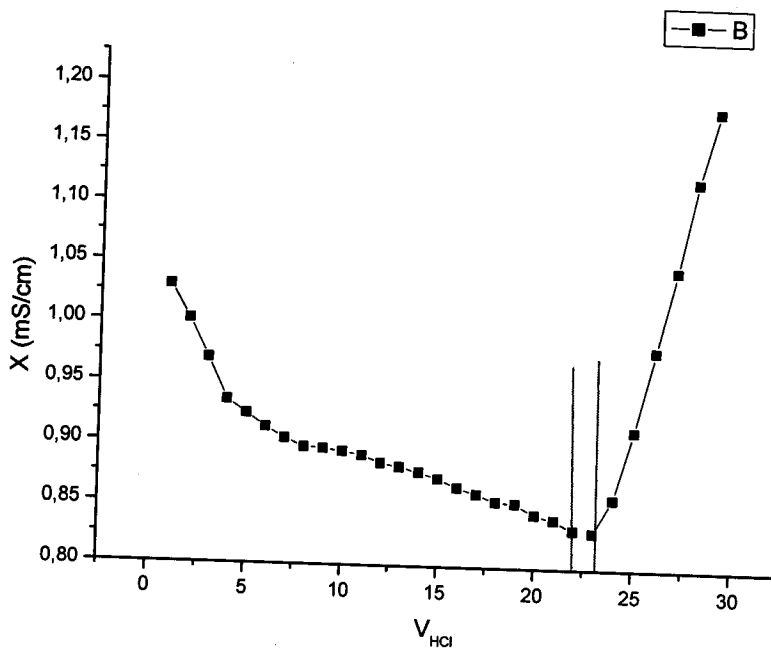


Figure III.5 : courbe de dosage conductimétrique du PAM 5 dissous dans NaOH 10^{-2} M par HCl 10^{-2} M

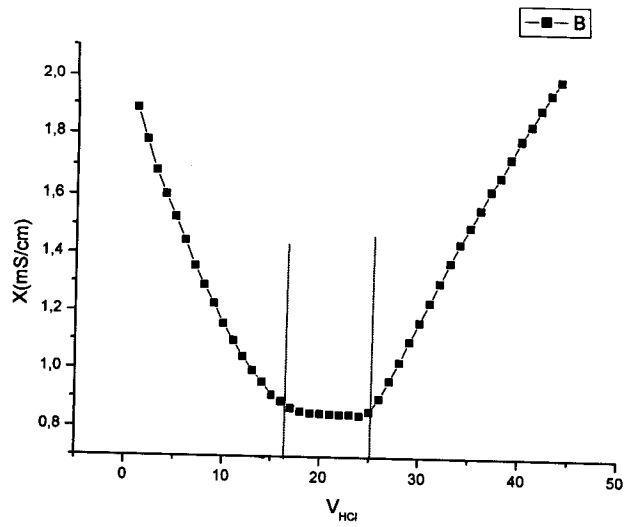


Figure III.6 : courbe de dosage conductimétrique du PAM 6 dissous dans NaOH $10^{-2}M$ par HCl $10^{-2}M$

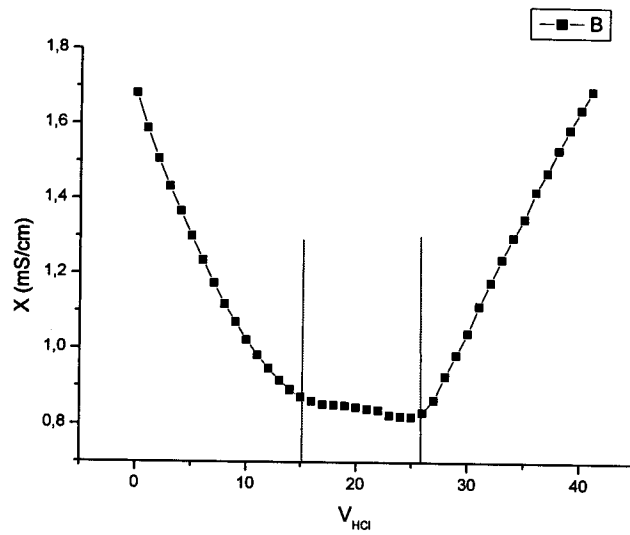


Figure III.7 : courbe de dosage conductimétrique du PAM 7 dissous dans NaOH $10^{-2}M$ par HCl $10^{-2}M$



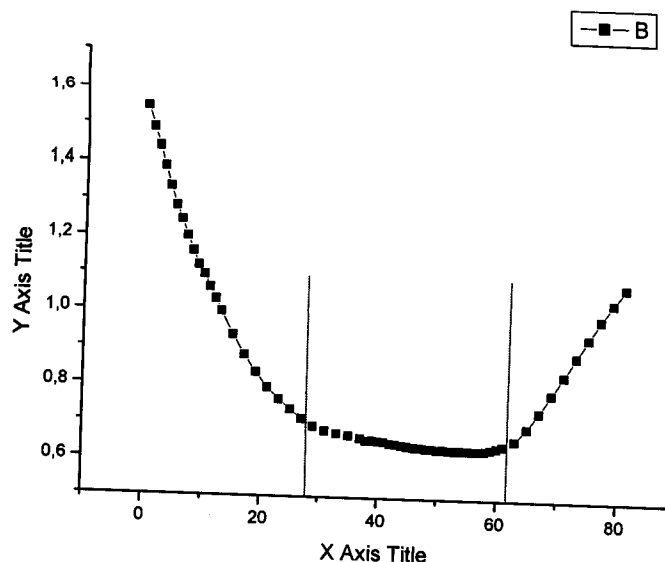


Figure III.8 : courbe de dosage conductimétrique du PAM 8 dissous dans $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ M}$ par $\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$

Au début (domaine I), une chute importante de la conductivité totale du milieu correspond à la diminution de la contribution de la conductivité des ions OH^- en excès neutralisés par les ions H^+ . Au volume V_1 , tous les ions OH^- sont protonés. On observe par la suite un plateau (domaine II) représentant la protonation des fonctions carboxylates (RCOO^-) pas les ions H^+ de l'acide HCl . Au volume V_2 , toutes les fonctions carboxylates sont protonées. L'augmentation brutale de la conductivité au delà de V_2 (domaine III) correspond à l'excès d'ions H^+ introduits par l'acide chlorhydrique dans le milieu.

Ce sont les deux volumes V_1 et V_2 correspondants respectivement aux équivalences OH^-/H^+ et RCOO^-/H^+ qui nous permettent de déterminer la quantité des sites acides acryliques présents dans la masse du copolymère sec introduite dans la solution de la soude.

Le nombre de moles de l'acide acrylique présent dans la solution est donné par :

$$n_{AA} = (V_2 - V_1) \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{HCl}} \quad (4)$$

Où C_{HCl} est la concentration de la solution versée de l'acide chlorhydrique. Le pourcentage molaire d'acide acrylique (% AA) est :

$$\%AA = \frac{n_{AA}}{n_{AA} + n_{AM}} \quad \text{avec} \quad n_{AM} = \frac{m - (M_{AA} \cdot n_{AA})}{M_{AM}} \quad (5)$$

Application numérique :

Essai 3:

$$n_{AA} = (27,0761 - 17,7555) \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 0,932 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{AM} = \frac{0,05 - (72 \cdot 0,932 \cdot 10^{-4})}{71} = 6,097 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\%AA = \left(\frac{0,932 \cdot 10^{-4}}{0,932 \cdot 10^{-4} + 6,097 \cdot 10^{-4}} \right) \cdot 100 = 13\%$$

Essai 4:

$$n_{AA} = (47,6 - 45,5) \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 0,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{AM} = \frac{0,05 - (72 \cdot 0,21 \cdot 10^{-4})}{71} = 6,829 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\%AA = \left(\frac{0,21 \cdot 10^{-4}}{6,829 \cdot 10^{-4} + 0,21 \cdot 10^{-4}} \right) \cdot 100 = 3\%$$

Essai 5:

Le plateau n'existe pas ; donc le taux d'hydrolyse tend vers 0.

Essai 6:

$$n_{AA} = (25,334 - 14,743) \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 1,059 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{AM} = \frac{0,05 - (72 \cdot 1,059 \cdot 10^{-4})}{71} = 5,968 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\%AA = \left(\frac{1,059 \cdot 10^{-4}}{1,059 \cdot 10^{-4} + 5,968 \cdot 10^{-4}} \right) \cdot 100 = 15\%$$

Essai 7:

$$n_{AA} = (26,098 - 14,2109) \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 11,887 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$



$$n_{AM} = \frac{0,05 - (72,1,1887 \cdot 10^{-4})}{71} = 5,8368 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\%_{AA} = \left(\frac{1,1887 \cdot 10^{-4}}{1,1887 \cdot 10^{-4} + 5,8368 \cdot 10^{-4}} \right) \cdot 100 = 17\%$$

Essai 8 :

$$n_{AA} = (62,031 - 22,838) \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 3,919 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{AM} = \frac{0,05 - (72,3,919 \cdot 10^{-4})}{71} = 3,067 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\%_{AA} = \left(\frac{3,919 \cdot 10^{-4}}{3,919 \cdot 10^{-4} + 3,067 \cdot 10^{-4}} \right) \cdot 100 = 56\%$$

Discussion:

➤ **Effet d'amorceur et d'étape d'hydrolyse :**

L'utilisation d'une quantité importante d'amorceur (0,075 g), génère un nombre important des centres actifs, et même si on a ajouté le NaOH, la polymérisation est prioritaire que l'hydrolyse

L'étape d'hydrolyse a une grande importance sur le taux d'hydrolyse

➤ **Effet de l'homogénéité du milieu avant l'hydrolyse :**

si on ajout le NaOH à un état solide (avant traitement du polymère), on peut tomber à un hydrolyse juste à la surface et par conséquent un taux d'hydrolyse négligeable ; par contre si le milieu est homogène on peut obtenir un taux d'hydrolyse important.

III.2.4.2. Caractérisation par Infra-Rouge :

La figure III.9 et la figure III.10 représentent les spectres IR du polyacrylamide et polyacrylamide hydrolysé respectivement



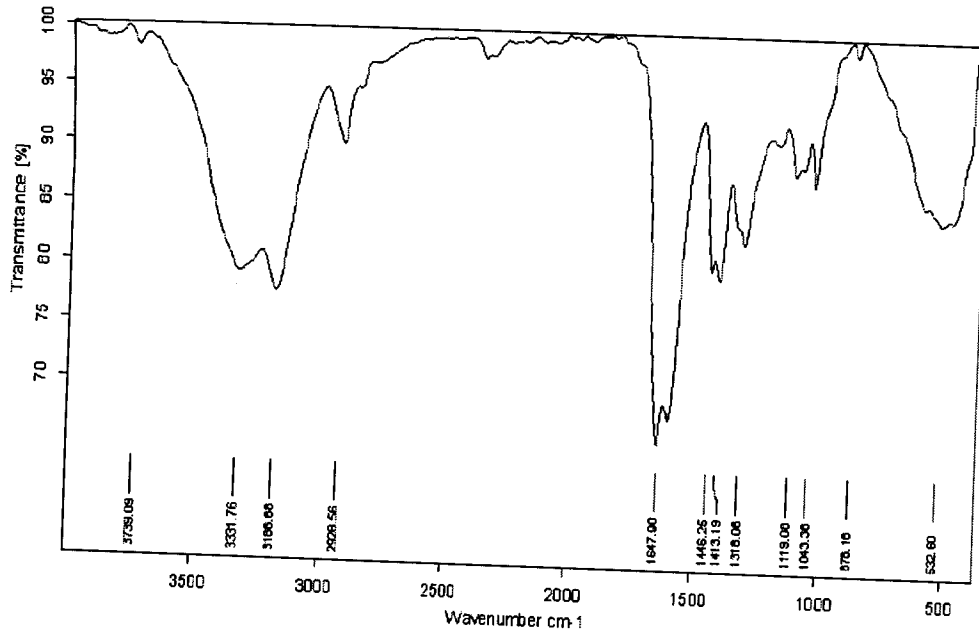


Figure III.9 : Spectre IR du polyacrylamide

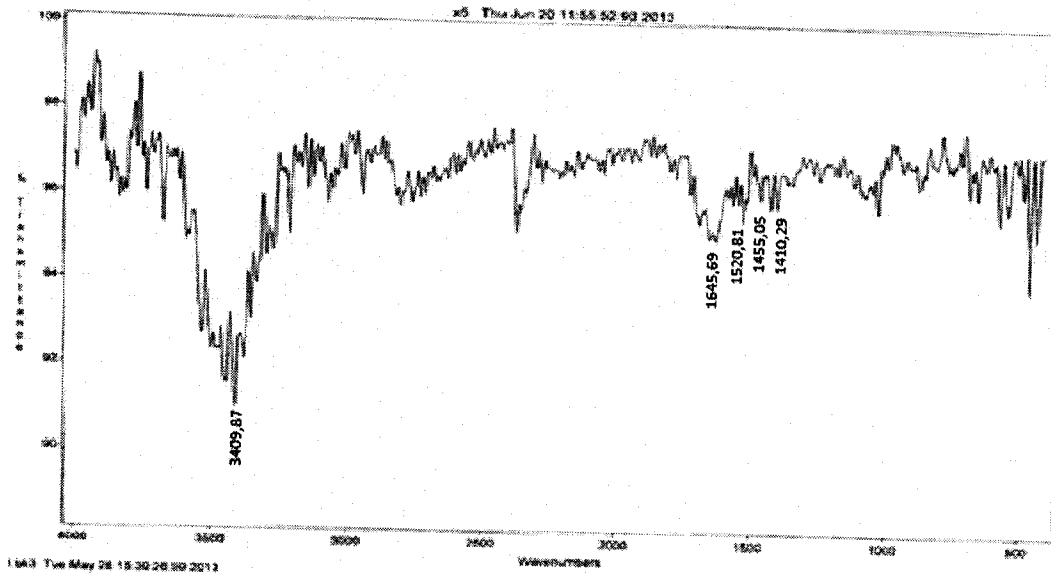


Figure III.10 : Spectre IR du polyacrylamide hydrolysé

Les résultats de la caractérisation par spectroscopie IR du polyacrylamide et du polyacrylamide hydrolysés sont regroupés dans le tableau III.4



Tableau III.4 : Attribution des différentes bandes de vibration du polyacrylamide non hydrolysé [4,5]

Fréquence ν (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
3409,87	N-H	Elongation
2928	C-H	Elongation
1645,69	C=O	Elongation
1455,05	-CH ₂ -	Déformation
1410,29	C-N	Elongation
1520,80	COO ⁻	Elongation

Le tableau ci-dessus représente les différentes bandes d'absorption de polyacrylamide, qui nous indiquent la présence des fonctions N-H, C=O et C-N.

L'apparition de la bande à 1520,80 cm⁻¹ correspond à la fonction COO⁻, vérifie l'hydrolyse du polyacrylamide.

III.2.5.Préparation d'un gel

Dans cette étude on veut décrire un modèle théorique de réticulation qui a pu être élaboré pour un système polyacrylamide en présence d'un agent extérieur de réticulation. A l'aide de ce modèle, on peut mieux comprendre les mécanismes d'agrégation de molécules sous cisaillement. HYDRA c'est l'agent extérieur utilisé dans cette étude.

Le tableau III.5 rassemble les différents essais de préparation des gels à base d'acrylamide hydrolysé 55% en variant la quantité d'agent de réticulation.

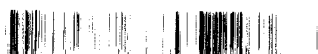


Tableau III.5 : Quelques essais de préparation des gels

Essai	PAM (g)	EAU (ml)	HYDRA (g)	T (°C)	t (min)
1	1	20	1	80	86
2	1	20	0,5	60	180
3	1	20	0,115	80	190
4	1	20	0,08	80	210

On a fait le teste d'écoulement de ces gels préparés dans l'eau; les résultats sont représentés dans le tableau III.6 :

Tableau III.6 : Les différents tests d'écoulement des gels

Essai	PAM (g)	Eau (ml)	Écoulement
1	0,2	2	Plus rapide
2	0,2	2	Rapide
3	0,2	2	Un peu rapide
4	0,2	2	Lente

On remarque que la quantité d'agent de réticulation " HYDRA" est inversement proportionnelle à l'écoulement de ces gels.



III.3. Préparation de l'AM/Bentonite

III.3.1. Mode opératoire

Dissoudre 21g d'acrylamide (AM) dans 6,6ml l'eau distillée de façon à avoir une concentration massique bien définie (un petit chauffage si nécessaire). Verser cette solution dans le réacteur adiabatique. Ce dernier est muni d'un agitateur magnétique.

D'autre part; mélanger 5g de la bentonite dans 5ml d'eau, jusqu'à la homogénéité total de la bentonite; Ajouter cette solution au réacteur adiabatique.

Dans un tube à hémolyse, préparer la solution aqueuse de l'amorceur persulfate d'ammonium $[(NH_4)_2S_2O_8]$ selon la concentration voulue (pas de chauffage). Verser cette solution d'amorceur dans notre réacteur.

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

III.3.2. Caractérisation du copolymère par IR

La figure présente le spectre infrarouge de la bentonite étudiée. On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

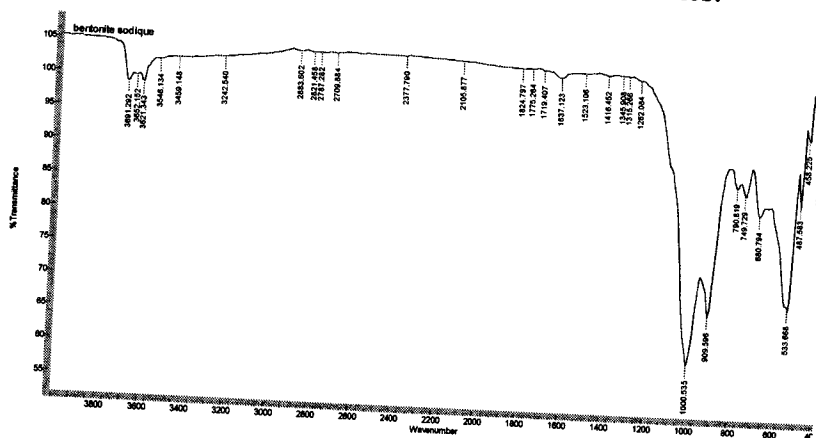


Figure III.11: Spectre IRTF de la bentonite sodique



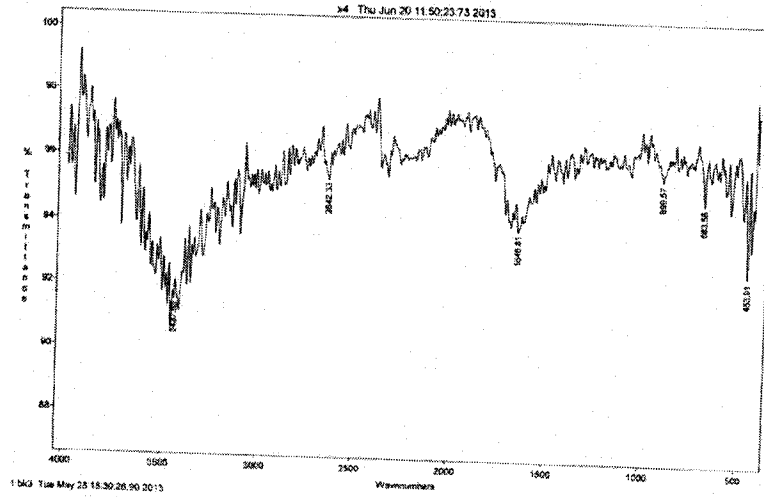


Figure III.12 : Spectre IRTF du copolymère

Tableau III.7 : Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite brute.

	ν (cm ⁻¹): OH	ν (cm ⁻¹): Si-O	ν (cm ⁻¹): Si-O-Al	ν (cm ⁻¹): Al -OH
Bentonite-Na	3626, 1634	1027	692	913

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre des groupements OH.

III.3.3. Gonflement du composite

Le gonflement est considéré comme l'une des importantes propriétés caractéristiques des polymères. C'est le résultat d'une imprégnation du polymère dans l'eau. Celle-ci conduit à l'augmentation des pores du polymère par dilatation et hydratation des chaînes. La figure suivante décrit le changement du volume des pores après imprégnation dans l'eau :

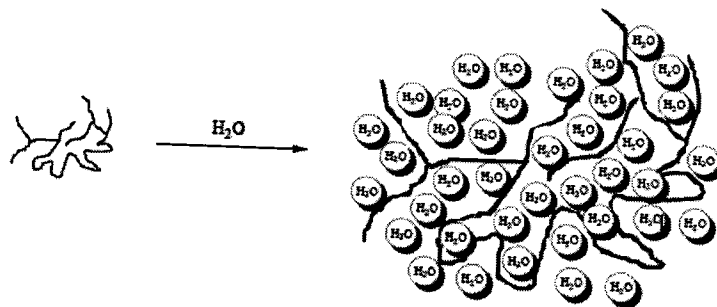


Figure III.13 : Représentation schématique d'un pore gonflé dans l'eau.



RESULTATS ET DISCUSSIONS

On distingue le gonflement illimité qui est la dissolution du polymère et le gonflement limité où la macromolécule demeure insoluble à cause des liaisons pontales (jonctions de réticulation) qui empêchent la dispersion des chaînes dans le liquide gonflant [6].

III.3.3.1. Détermination des degrés de gonflement

Le degré de gonflement du polymère dans l'eau est obtenu généralement suite à une détermination gravimétrique de la masse du polymère à l'état sec et à l'état gonflé. Il nous renseigne sur la capacité d'absorbance du polymère. Il est calculé à partir de l'équation suivante [6] :

$$D_g = \frac{W_g - W_s}{W_s} \quad (6)$$

Où W_g : la masse du polymère à l'état gonflé.

W_s : la masse du polymère à l'état sec.

D_g : Degré de gonflement

Tableau III.8 : Résultats du gonflement de PAM et composite AM/Bentonite

Produit	W_s	W_g	D_g
PAM	0,0334	0,167	5
AM/Bentonite	0,070	0,175	2.5

Si on fait la comparaison entre les deux D_g du PAM et composite AM/Bentonite, on peut remarque que le D_g du composite AM/Bentonite est le moitié de D_g du PAM, donc on peut dire que la bentonite diminue la capacité de gonflement du composite.

Références bibliographiques

[1] N.D. Truong, J.C. Galin, J. François, Q.T. Pham, Polymer, 27, 459 (1986).

[2] Kevin C. Taylor, Hisham A. Nasr-E1-Din. Journal of Petroleum Science and Engineering 12 9-23 (1994).

Nous avons réalisé la polymérisation radicalaire de l'acrylamide en solution aqueuse dans les conditions adiabatiques, en utilisant le persulfate d'ammonium comme initiateur. Cette technique de polymérisation nous permet d'obtenir des polymères de très grandes masses moléculaires. Les produits obtenus ont été caractérisés.

L'hydrolyse basique du polyacrylamide en solution à 60°C est étudiée. Les polyacrilamides hydrolysés sont caractérisés par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier.

Les taux d'hydrolyses sont calculés par dosage conductimétrique. Les résultats montrent que les polymères hydrolysés après polymérisation ont un taux d'hydrolyse plus important que ceux hydrolysés pendant polymérisation.

Nous avons formulé un nouveau composite à base d'acrylamide et de bentonite en solution. Le produit obtenu présente un taux de gonflement de 2.5 environ, et ce avant hydrolyse basique.

Les polyacrylamides hydrolysés montrent des degrés de gonflement plus élevés que celui du matériau composite préparé.

Les polymères obtenus sont caractérisés par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier, et par la conductimétrie.

Notre travail prévoit quelques perspectives dont une caractérisation des composites sera faite. Ainsi une investigation de pouvoir floculant de polyacrylamide hydrolysé et de pouvoir de rétention des colorants pour les composites

