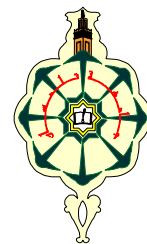


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



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

*Thèse de Doctorat en Chimie*

*Option: Chimie et Physico-chimie Organique Macromoléculaire*

Présentée par

*M<sup>elle</sup> DJAMAA Zoulikha*

Etude physico-chimique du poly(4-vinylpyridine) de différentes tailles  
modifiés par des chaînes alkyles.

Application à la rétention du chrome hexavalent.

Soutenue à Tlemcen le 29 octobre 2014 devant le jury composé de:

M<sup>me</sup> Farida BENMOUNA

Présidente

Professeur à l'Université de Tlemcen

M<sup>me</sup> Lamia BEDJAOU

Examinatrice

Professeur à l'Université de Tlemcen

M<sup>r</sup> Philippe GUEGAN

Examinateur

Professeur à l'Université de Pierre et Marie Curie

M<sup>r</sup> Oualid HAMDAOUI

Examinateur

Professeur à l'Université d'Annaba

M<sup>r</sup> Smain BOUSALEM

Examinateur

Professeur au C. U d' Ain Temouchent

M<sup>me</sup> Esma CHOUKCHOU-BRAHAM

Directrice de Thèse

Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen

## Remerciements

Tout d'abord je remercie Dieu le Tout Puissant pour la bonne santé, la volonté et la patience qu'Il m'a donné pour réaliser ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Ali MANSRI le directeur du laboratoire de m'avoir accueillie et m'avoir permis d'utiliser tous les moyens disponibles au laboratoire lors de mon travail.

Je remercie très sincèrement ma directrice de thèse Madame Esma CHOUKCHOU-BRAHAM, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour sa permanente disponibilité, ses conseils pertinents, ses orientations judicieuses, sa patience et diligence, ses suggestions et critiques qui ont grandement facilité ce travail.

Mes vifs remerciements et ma reconnaissance vont à Monsieur le professeur Philippe GUEGAN, au Dr. Nicolas ILLY, à Melle Bazoly RASOLONJATOVO à tous les membres du Laboratoire de Chimie des Polymères (UMR8232) de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, de m'avoir accueillie et m'avoir permise d'effectuer des analyses sur les équipements de leur laboratoire.

Je remercie sincèrement, Madame Sophie CANTIN et Mr Alae ELHAITAMI membres du Laboratoire de physico-chimie des polymères et des interfaces de l'université de Cergy-Pontoise en France de nous avoir permis la réalisation des films de Langmuir.

Je tiens à remercier également l'ensemble des membres de mon jury, Mme Farida BENMOUNA en tant que présidente de jury, M<sup>me</sup> Lamia BEDJAOUI, Mr Philippe GUEGAN, Mr Oualid HAMDAOUI et Mr Smain BOUSALEM d'avoir pris de leur temps pour examiner et juger ce travail.

Je voudrais remercier également Monsieur Mourad BOUFATAH le responsable technique du Laboratoire de Physico-chimie du Département de Chimie à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen pour son aide.

Mes biens sincères remerciements vont à Mme Amel Benkhaled et à Mr Ismet BENABADJI, enseignants à l'Université de Tlemcen, pour leurs aide et conseils.

Je tiens à remercier, également, tous les membres du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), et en particulier, Mr K. MEDJAHED, Mr B. BOURAS, Mme S. BELMILLOUD, Mme S. BOUHADJAR, Mme N. RAMDANI et Melle W. BENADEM, qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail d'équipe.

Je dis un grand merci à tous mes collègues et mes amis, N. BOUCHIKHI, W. BELHADJ, L. HAMNACHE, H. BOURAS, H. MAHBOUBI pour m'avoir soutenue moralement et encouragée à tout moment.

*A la mémoire de mon grand père*

*A ma grande mère*

*A mes Parents*

*A mes sœurs*

*A mes frères*

*A mon neveu Aymen et ma nièce Malaké*

*A tous ceux qui me sont chers et proches*

*A tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail*

*Zoulikha*

## LISTE DES ABREVIATIONS

VP: Vinylpyridine

P4VP: Poly(4-vinylpyridine)

P4VP1: Poly(4-vinylpyridine) synthétisé de  $M_v = 53,35 \cdot 10^4$  g/mol

P4VP2: Poly(4-vinylpyridine) synthétisé de  $M_v = 20,77 \cdot 10^4$  g/mol

P4VP3: Poly(4-vinylpyridine) synthétisé de  $M_v = 11,59 \cdot 10^4$  g/mol

P4VP4: Poly(4-vinylpyridine) synthétisé de  $M_v = 2,60 \cdot 10^4$  g/mol

P4VP5: Poly(4-vinylpyridine) synthétisé de  $M_v = 0,60 \cdot 10^4$  g/mol

P4VP6: Poly(4-vinylpyridine) synthétisé de  $M_v = 0,50 \cdot 10^4$  g/mol

P2VP: Poly(2-vinylpyridine)

C<sub>2</sub>Br: Bromure de méthyle

C<sub>3</sub>Br: Bromure de propyle

C<sub>4</sub>Br : Bromure de butyle

C<sub>6</sub>Br: Bromure d'hexyle

C<sub>8</sub>Br: Bromure d'octyle

C<sub>10</sub>Br: Bromure de décyle

C<sub>12</sub>Br: Bromure de dodécyle

C<sub>16</sub>Br: Bromure d'hexadécyle

P4VP-C<sub>8</sub>Br: Poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)

P4VP-C<sub>12</sub>Br: Poly(bromure de N-dodecyl-4vinylpyridinium)

AgNO<sub>3</sub>: Nitrate d'argent

DMF: Diméthylformamide

DMSO: Diméthylsulfoxyde

TMS: Tétraméthylsilane

EtOH: Ethanol absolu

CDCl<sub>3</sub>: Chloroforme deutéré

RMN: Résonance magnétique nucléaire

UV: Ultra-violet- Visible

IRTF: Infrarouge à Transformation de Fourier

CMC: Concentration micellaire critique

CAC: Concentration d'agrégation critique

DPC: Chlorure de N-dodecyl pyridinium

DC: Diphenylcarbazide

## LISTE DES SYMBOLES

$\eta$ : Viscosité

$\eta_{\text{red}}$ : Viscosité réduite

$[\eta]$ : Viscosité intrinsèque

$k_H$ : Constante de Huggins

$M_v$ : Masse molaire moyenne viscosimétrique

$M_w$ : Masse molaire moyenne en poids

$C_{P4VP}$ : Concentration du poly(4-vinylpyridine) en monomères

$T$ : Température

$d$ : Densité

$T_{\text{eb}}$ : Température d'ébullition

$T_f$ : Température de fusion.

$k$ : Constante de cellule conductimétrique

$\sigma$ : Conductivité

$\delta$ : Déplacement chimique

$K$ : Constante du capillaire

$\epsilon$ : Constante diélectrique

$\lambda$ : Longueur d'onde

$A$ : Absorbance

$T \%$ : Taux de la quaternisation.

$T_{\text{max}}$ : Taux de la quaternisation maximum

$k_0$ : Constante de vitesse initiale

$Q_t$ : Quantité du chrome adsorbée

$Q_m$ : Capacité maximum d'adsorption

$C_e$ : Concentration d'équilibre du chrome en solution

$Q_e$ : Quantité du chrome retenu à l'équilibre

$K_N$ : Constante de Freundlich qui caractérise l'isotherme d'adsorption

$k_1$ : Constante de vitesse pseudo-premier-ordre

$k_2$ : Constante de vitesse pseudo-seconde-ordre

$K_c$ : Constante d'équilibre

$\Delta G$ : Enthalpie libre

$\Delta H$ : Enthalpie

$\Delta S$ : Entropie

R: Constante des gaz parfaits

R: Degré de corrélation

$\gamma$ : Tension superficielle

$\Gamma$ : Excès de concentration à la surface

$\sigma$ : Aire occupée par unité de monomère à l'interface

A, B: Paramètres empiriques de Szyszkowski

$N_A$ : Nombre d'Avogadro.

$\lambda_{\text{exc}}$ : Longueur d'onde d'excitation

I: Intensité

$\Delta(I_1/I_3)$ : Différence du rapport des intensités

$\pi_{\text{col}}$ : Pression de collapse.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<i>PARTIE 1: Rappels bibliographiques sur la synthèse et la modification du poly(4vinylpyridine)</i>	
I.1.1. Polymérisation des vinylpyridines.....	5
I.1.2. Modification des poly(4-vinylpyridine)(s).....	7
I.1.2.1. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine)(s).....	7
I.1.2.2. Les paramètres influençant la cinétique de quaternisation du poly(vinylpyridine).....	7
I.1.2.3. Nature des effets gouvernants la cinétique de quaternisation du poly(vinylpyridine).....	10
I.1.3. Applications du poly(vinylpyridine) et du poly(vinylpyridine) modifié.....	12
<i>PARTIE 2: Rappels bibliographiques sur les polymères amphiphiles en solution aqueuse</i>	
I.2.1. Généralités sur les polymères amphiphiles.....	13
I.2.1.1. Structure des polymères amphiphiles.....	14
I.2.1.2. Classification des polymères cationiques amphiphiles.....	15
I.2.1.3. Comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse.....	16
I.2.1.4. Les polysavons cationiques.....	18
I.2.2. Adsorption des polymères amphiphiles.....	19
I.2.3. Isotherme de compression.....	20
I.2.4. Principes généraux sur les phénomènes d'adsorption aux interfaces.....	20
<i>PARTIE 3: Elimination du chrome hexavalent par adsorption sur les polymères</i>	
I.3.1. Chrome et environnement.....	22
I.3.2. Toxicité du chrome.....	23
I.3.3. Propriétés chimiques du chrome.....	24
I.3.4. Généralités sur l'adsorption.....	26
I.3.5. Adsorbants à base de polymères.....	26
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	28

## **CHAPITRE II: SYNTHESE ET MODIFICATION DE POLY(4-VINYLPYRIDINE) DE DIFFERENTES TAILLES QUATERNISES PAR DES ALKYLES BROMES**

II.1. Introduction.....	32
II.2. Synthèse des poly(4-vinylpyridine)(s).....	33
II.3. Solubilité des poly(4-vinylpyridine)(s).....	34
II.4. Fractionnement.....	35
II.5. Caractérisation des poly(4-vinylpyridine)(s).....	35
II.6. Modification du poly(4-vinylpyridine) par des chaînes alkyles bromés.....	39
II.6.1. Préparation des copolymères poly(4-vinylpyridine)-alkyles bromés.....	38
II.6.2. Etude conductimétrique de la cinétique de quaternisation des poly(4-vinylpyridine)(s) ...	41
II.6.3. Effet de la taille du P4VP sur le taux maximum de la quaternisation par C <sub>8</sub> Br .....	46
II.6.4. Effet de la taille du P4VP sur la cinétique de la quaternisation par C <sub>8</sub> Br .....	48
II.6.5. Effet du solvant sur la cinétique de la quaternisation du P4VP par C <sub>8</sub> Br.....	51
II.6.6. Effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la cinétique de la quaternisation.....	52
II.6.7. Préparation des copolymères poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium).....	53
II.6.8. Caractérisation des copolymères poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium).....	53
II.6.8.1. Diagramme de phases.....	53
II.6.8.2. Analyse par Infrarouge du poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium).....	55
II.6.8.3. Détermination du taux maximum de la quaternisation .....	56
II.6.8.3.1. Détermination par conductimétrie.....	56
II.6.8.3.2. Détermination par RMN <sup>1</sup> H.....	58
II.6.8.3.3. Analyse Thermogravimétrie.....	64
II.7. Conclusion.....	65
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	66

## **CHAPITRE III: ETUDE DES COMPORTEMENTS EN SOLUTION AQUEUSE DES COPOLYMERES DE POLY(4-VINYLPYRIDINE)**

III.1. Introduction .....	67
III.2. Comportement tensiométrique.....	68
III.2.1. Comportement tensiométrique en solution aqueuse du Chlorure de N-dodécyl pyridinium.....	68
III.2.2. Comportement tensiométrique en solution aqueuse du poly(4-vinylpyridine) et ses dérivés.....	68
III.2.3. Effet de la taille des chaînes macromoléculaires.....	69



III.2.4. Effet de la longueur de la chaîne alkyle.....	71
III.3. Etude thermodynamique des processus d'adsorption des chaînes de poly(4-vinylpyridine) quaternisé à l'interface air/eau.....	72
III.4. Isothermes de compression de monocouches des poly(4-vinylpyridine) quaternisés.....	81
III.4.1. Film Langmuir.....	81
III.4.2. Isotherme de compression.....	81
III.4.3. Effet de la masse molaire du poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium).....	83
III.4.4. Effet de la longueur de la chaîne alkyle.....	84
III.5. Observation par microscopie à l'angle de Brewster de monocouche P4VP1-C <sub>8</sub> Br.....	86
III.6. Étude par spectroscopie de fluorescence.....	87
III.6.1. Utilisation de sonde de fluorescence.....	87
III.6.2. Étude par spectroscopie de fluorescence du P4VP1-C <sub>8</sub> Br.....	89
III.7. Conclusion.....	91
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	93

#### **CHAPITRE IV: APPLICATION DES POLY(4-VINYLPYRIDINE) QUATERNISES A LA RETENTION DES IONS DE CHROME HEXAVALENT**

IV.1. Introduction.....	95
IV.2. Dosage du chrome(VI) par la méthode de spectrométrie UV-Visible .....	96
IV.2.1. Choix de la longueur d'onde.....	97
IV.2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	97
IV.3. Etude de l'adsorption du chrome(VI) sur les copolymères.....	98
IV.3.1. Effet de la taille des chaînes macromoléculaires sur l'adsorption du chrome(VI) par le poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium).....	99
IV.3.2. Effet de la chaîne alkyle sur l'adsorption du chrome(VI).....	112
IV.3.3. Caractérisation par Infrarouge .....	114
IV.3.4. Analyse Thermogravimétrie.....	115
IV.4. Conclusion.....	116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	117
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>119</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>122</b>

# Introduction Générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril l'équilibre fragile de la nature.

Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau. La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur.

Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, les tanneries etc. produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés de traitement spécifiques. L'échange d'ions et l'adsorption [1,2] ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatiles.

L'industrie utilise les métaux lourds dans divers domaines, cependant ils présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des effets toxiques sur le système nerveux, des effets cancérigènes sur le sang et la moelle osseuse et des troubles rénaux. Le chrome est l'un des métaux lourds les plus largement utilisés dans l'industrie puisqu'il possède assez d'avantages pour les tanneries, le textile, le traitement du bois, l'agro-alimentaire. Le chrome(VI) est la forme la plus problématique du chrome puisque sous cette forme le chrome est très toxique et très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes.

Les méthodes mises en œuvre aujourd'hui pour traiter les rejets pollués par le chrome(VI) visent généralement à récupérer ce métal, afin de le réutiliser et ainsi diminuer son impact écotoxicologique. En parallèle, des méthodes physico-chimiques tentent d'éliminer le Cr(VI) et des méthodes électrochimiques tentent de réduire le Cr(VI) en Cr(III).

L'adsorption est une méthode efficace pour la rétention des métaux lourds. Plusieurs adsorbants naturels [3-4] manifestent un faible taux d'adsorption et une cinétique lente vis-à-

vis du chrome. Il était nécessaire de développer des adsorbants de faible coût mais avec une forte affinité envers le chrome. Parmi ces adsorbants, il y a les polymères amphiphiles [5-7] à caractère tensioactif tel que le poly(4-vinylpyridine) modifié par des chaînes alkyles longues. En effet, ces derniers offrent des propriétés supplémentaires dues à leur particularité d'adsorption aux interfaces. Les possibilités de réarrangement pour un polymère amphiphile à l'interface sont moins qu'au sein de la solution et cela a pour conséquence une diminution de l'entropie du système. De fait, l'énergie d'interaction du polymère avec l'interface doit compenser cette perte d'entropie pour permettre l'adsorption. Cela est permis grâce au grand nombre de contacts entre la macromolécule et l'interface. Ces propriétés en solution aqueuse du poly(4-vinylpyridine) quaternisé lui confère un potentiel adsorbant des ions polluants à travers l'interface [8].

Les poly(4-vinylpyridine)(s) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine)(s) ouvrant un large domaine aux modifications. Ses applications principales se trouvent dans le domaine de l'environnement comme un agent de rétention des métaux [9-10]. Notre laboratoire a une grande expérience sur ce polymère aussi bien au niveau de la maîtrise de sa synthèse que l'étude de ses propriétés en solution [11-14].

Les travaux sur la quaternisation des P4VP(s) sont nombreux [15-17]. La modification des propriétés du poly(4-vinylpyridine) permet d'obtenir des copolymères cationiques amphiphiles.

Ce type de polyélectrolytes avec des chaînes alkyles latérales courtes comme l'éthyle, propyle et butyle sont solubles dans l'eau et leurs propriétés physicochimiques ont été largement étudiées [18]. En revanche, ce même type de polyélectrolytes, mais contenant des chaînes alkyles latérales longues comme l'octyle, décyle, dodécyle deviennent insolubles dans l'eau, ce qui rend leur étude en solution difficile et rare [19].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à la synthèse des poly(4-vinylpyridine)(s) modifiés par deux chaînes alkyles bromées: octyle et dodécyle. Et par la suite, à la mise en évidence des nouvelles propriétés interfaciales, en solution, acquises par ces polymères cationiques. Dans un second temps une étude a été consacrée à l'application de ces polymères modifiés à la rétention du chrome. Ainsi, cette thèse comporte quatre chapitres et une annexe rassemblant les techniques expérimentales utilisées:

## ***Introduction Générale***

Dans le premier chapitre, une large étude bibliographique sur la synthèse des polyvinylpyridine, la cinétique de la quaternisation des polyvinylpyridine par des alkyles bromés, le comportement en solution aqueuse des polymères amphiphiles et la rétention du chrome hexavalent.

La synthèse et la caractérisation des poly(4-vinylpyridine)(s) de différentes tailles macromoléculaire et des copolymères de poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) et de poly(bromure de N-dodécyl-4-vinylpyridinium) seront détaillées dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre rassemble les résultats de l'étude physico-chimique de ces copolymères en solution aqueuse réalisée par tensiométrie, fluorescence et films Langmuir.

Le quatrième chapitre décrit l'influence de certains paramètres sur la rétention du chrome hexavalent par les copolymères de poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) et de poly(bromure de N-dodécyl-4-vinylpyridinium).

Nous terminons par une conclusion générale.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Tavengwa N., Cukrowska E., Chimuka L., *Talanta* 2013, 116, 670.
- [2] Gładysz P., Majdan M., Pikus S., Sternik D., *Chem. Eng. J.* 2012, 179, 140.
- [3] Shi T., Wang Z., Liu Y., Ji S., Changming D., *J. Hazard. Mater.* 2009, 161, 900.
- [4] Yamagiwa K., *J. Chem. Eng.* 2007, 40 (55), 447.
- [5] Neagu V., Mikhalovsky S., *J. Hazard. Mater.* 2010, 183, 533.
- [6] Toral M.I., González-Navarrete J., Leiva A., Ríos H.E., *Eur. Polym. J.* 2009, 45, 730.
- [7] Ríos H., Collío G., Urzúa M., Vargas V. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 2014, 53, 428.
- [8] Ríos H., González-Navarrete J., Pena M., Sagredo C., Urzúa M., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2010, 364, 61.
- [9] Wang G., Guan Y., Liu X., Yang M.Z., *J. Colloid Interf. Sci.* 2012, 375, 160.
- [10] Nikita T., Ewa C., Luke C., *Talanta* 2013, 116, 670.
- [11] Chetouani K., Medjahed K., Sid Lkhdar E., Hammouti B., et Mansri A., *Corrosion Science* 2004, 46, 1421.
- [12] Bacquet M., Martel B., Morcellet M., Benabadji K.I., Medjahed K., Mansri A., Meniai A.H., Bencheikh L.M., *Mater.Let.* 2004, 58, 455.
- [13] Choukchou-Braham E., Benabadji I., Mansri A., François J., *Eur Polym J.* 2003, 39, 297.
- [14] Mansri A., Tenouga L., Bouras B., *J. Mater. Environ. Sci.* 2014, 5, 37
- [15] Gramain P., Navarro R. D., Frere Y., *J. Polym. Sci, Polym. Chem. ed* 1992, 30, 2587.
- [16] Morcellet J., Loucheux C., *Makromol. Chem* 1975; 176, 315.
- [17] Boucher E.A., Mollett C.C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 1982,78, 75.
- [18] Hara M., *Polyelectrolytes science and technology.* New York: Marcel Dekker; 1993. Chapter 3.
- [19] Gargallo L., Miranda B., Ríos H., González-Nilo F., Radic D., *Polym Int.* 2001, 50, 858.

# Chapitre I

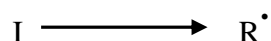
## Etude bibliographique

**PARTIE 1: Rappels bibliographiques sur la synthèse et la modification du poly(4-vinylpyridine)**

**I.1.1. Polymérisations des vinylpyridines**

**I.1.1.1. Polymérisation radicalaire**

La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. La polymérisation du 4-vinylpyridine est similaire à celle du styrène. Elle est amorcée par une espèce réactive  $R^\bullet$  produite à partir d'un composé I appelé initiateur:

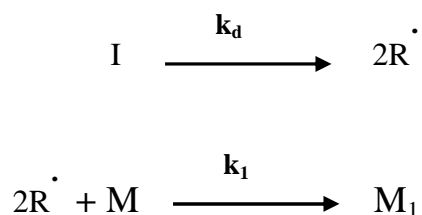


Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la liaison  $C = C$  pour former un nouveau radical. Ce processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire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

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

Etape d'amorçage

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



Où M: monomère

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

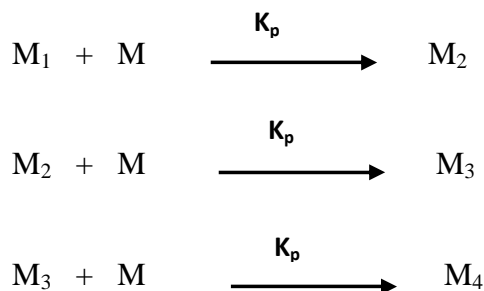
$k_1$ : constante de vitesse de l'attaque des  $R^\bullet$  aux premiers monomères.

Etape de propagation

La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères  $M_i$ . Chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont



la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus. Les additions successives peuvent être représentées par:



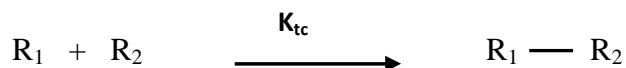
et plus généralement par



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

#### Etape de terminaison

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



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

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

#### **1.1.1.2. Polymérisation anionique ou par coordination**

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

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

béryllium et le lithium. La polymérisation du 4-vinylpyridine par cette technique est très difficile à cause de l'éloignement des atomes d'azote du groupe vinyle induisant une très faible coordination des métaux par le monomère 4VP [1].

### **I.1.1.3. Copolymérisation**

Les copolymères greffés et les blocs des monomères du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants [2], des thermoplastiques [3] et des membranes [4]. Les copolymères en blocs sont généralement préparés par addition séquentielle des monomères aux initiateurs anioniques. La 4-vinylpyridine se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques.

Le poly(4-vinylpyridine) peut être utilisée dans la synthèse de blocs des copolymères; citons le poly(4-vinylpyridine) avec polystyrène [5], ainsi que le P4VP avec le poly(N-isopropylacrylamide) [6].

### **I.1.1.4. Formation des complexes**

La 4-vinylpyridine est un bon donneur d'électrons. Il forme facilement des liaisons de coordination avec les métaux [7]. Les complexes sont généralement insolubles et infusibles lorsque plus de deux groupes pyridines sont attachés à l'atome de métal. Les liaisons par coordination réticulent le polymère par la formation d'un réseau macromoléculaire.

## **I.1.2. Modification du poly(4-vinylpyridine)(s)**

### **I.1.2.1. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et du poly(4-vinylpyridine)(s)**

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides [8-10]. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine, des pyridines substituées et des polyvinylpyridines (PVP) par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études [11-15]. La cinétique de la quaternisation du polyvinylpyridine, fut étudiée en premier lieu par Fuoss et al. [13]. Par la suite, plusieurs auteurs [16-18] ont poursuivi ces études en faisant varier divers paramètres: la position de l'azote, la taille de l'agent alkylant, la nature du solvant, etc.....

### **I.1.2.2. Les paramètres influençant la cinétique de quaternisation des PVP**

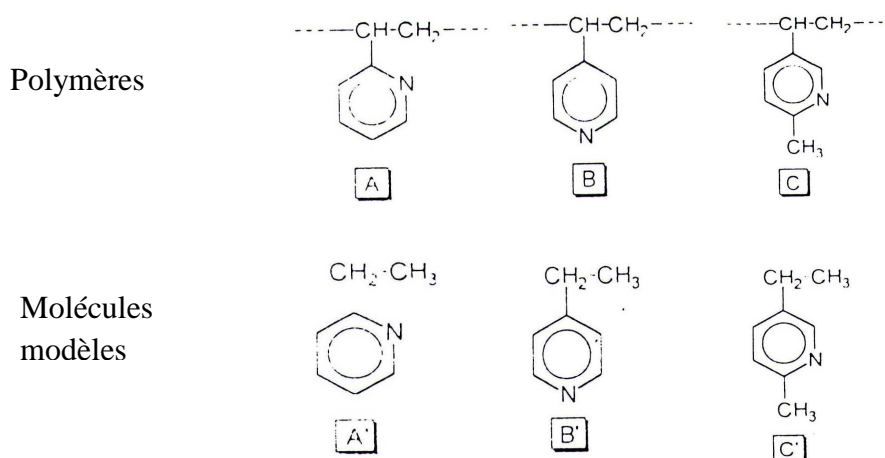
#### ***I.1.2.2.1. Influence de la position de l'atome d'azote***

Loucheux et al. [16] ont étudié la cinétique de quaternisation des PVP par des alkyles bromés et les ont comparés à la cinétique des monomères correspondants. Les réactions de quaternisation des petites molécules A', B' et C' (schéma 1) dans le sulfolane suivent toutes

une cinétique du second ordre jusqu'à conversion complète, mais elles ont des constantes de vitesse différentes.

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

Lors de la quaternisation du PVP, le monomère dont l'azote est en position para, suit une cinétique d'ordre 2 lente que celle dont l'azote est en position méta. Lui même suit une cinétique d'ordre 2 plus lente que celui dont l'azote est en position ortho [16].



**Schéma 1:** Monomères et polymères correspondants selon la position de l'atome d'azote.

#### ***1.1.2.2.2. Influence de la taille de l'agent alkylant***

Boucher et al. [17] ont étudié la quaternisation du poly (4-vinylpyridine) par les bromures d'éthyle, de N-propyle et de N-butyle dans le sulfolane. Ils ont constaté dans tous les cas, une décélération de la vitesse de réaction après un certain taux de conversion, qui atteint environ 95 %. Ils ont remarqué que les courbes  $F(T) = f(t)$  se composent de trois parties correspondant à trois constantes de vitesse différentes  $k_0$ ,  $k_1$  et  $k_2$  (figure I.1).

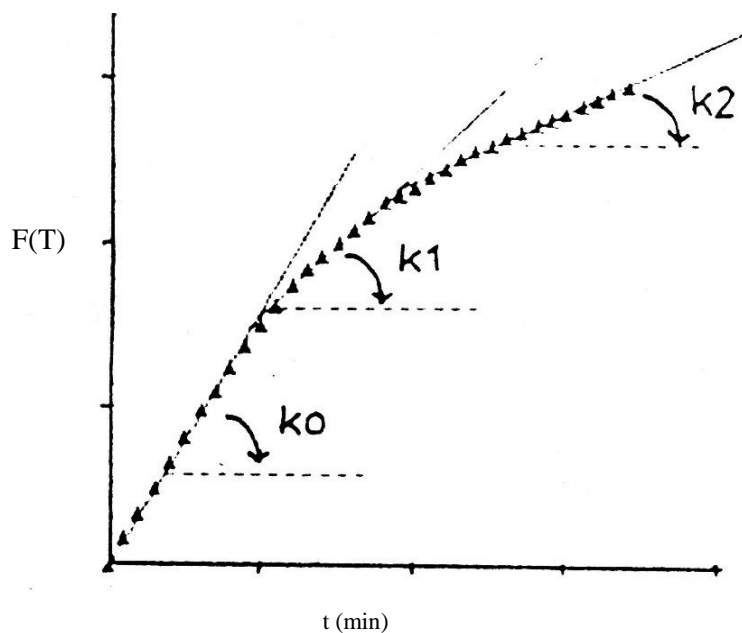


Figure I.1: Type de courbe  $F(T) = f(t)$  [17].

Détermination des constantes de vitesses

Aux temps très courts, lorsque tous les groupements pyridines ont la même probabilité de réagir, la cinétique peut être considérée de second ordre:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a - x)(b - x) \quad (I.1)$$

Où a: la concentration du P4VP,

b: la concentration du quaternisant,

x: concentration molaire en  $Br^-$ ,

$k_0$ : constante de vitesse de la réaction

En intégrant nous trouvons:

$$\frac{1}{b-a} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_0 t \quad (I.2)$$

En introduisant le taux de quaternisation  $T = \frac{x}{b}$ , nous obtenons

$$F(t) = \frac{1}{a-b} \ln \frac{1 - \frac{b}{a}T}{1-T} = k_0 t \quad (I.3)$$

Dans notre cas  $a = b$ ,

$$F(t) = \frac{T}{(1-T)^b} = k_0 t \quad (I.4)$$

Gramain et al. [18] ont étudié l'influence de la taille de l'agent alkylant sur la quaternisation du poly(4-vinylpyridine) par les bromures de  $\omega$ (4' méthoxy- 4 - biphenyloxy) alkyle dans le sulfolane. Ils ont constaté que la longueur de la chaîne alkyle n'influe que très peu sur la réactivité et que les valeurs de  $k_0$  sont pratiquement identiques.

#### ***1.1.2.2.3. Influence du solvant***

La réaction de quaternisation des poly(vinylpyridine) par des halogénures d'alkyles a été étudié [19-20] dans différents solvants à constante diélectrique élevée et notamment dans le sulfolane ( $\epsilon = 42$  à  $50$  °C). Il a été trouvé que le solvant doit être polaire et de préférence aprotique [20]. Il doit également solubiliser le polymère neutre, le polymère quaternisé et le quaternisant. Le sulfolane est le meilleur solvant utilisé pour la quaternisation. Il pourrait éviter les réactions parasites qui se produisent lors de l'utilisation du DMF ou DMSO, qui sont pourtant des solvants couramment utilisés pour les réactions de quaternisation.

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

Le rapport (agent alkylant / base) joue un rôle important dans la vitesse quaternisation. Morcellet et al. [16] ont remarqué, lors de la quaternisation du polyvinylpyridine par les bromures d'éthyle, de propyle et de benzyle dans le sulfolane, que plus la teneur en agent alkylant est forte, plus la constante de vitesse est faible. Par contre, lors de la quaternisation de la polyvinylpyridine Boucher et al. [17] n'ont pas remarqué de variation significative de  $k_0$  lors de la modification du rapport a/b.

#### **1.1.2.3. Nature des effets gouvernants la cinétique de quaternisation des poly(vinylpyridine)**

Les effets gérants la cinétique de quaternisation des polymères sont d'ordre stériques, électrostatiques ou sont liés à la solvation des systèmes polymères-agent alkylant. Dans le cas de la quaternisation des PVP avec les halogénures d'alkyles, ces derniers peuvent se déplacer librement dans la solution. La réactivité des pyridines, imbriquées dans le polymère, diminue après que l'un des deux cycles voisins, ou les deux, ont réagi, conduisant alors à un ralentissement de la réaction. Ce phénomène est appelé «ralentissement par l'effet de proches voisins» [17].

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

Cependant, à partir du moment où il y a formation de polysel, la probabilité de réagir pour les noyaux libres voisins n'est plus la même. Dans les premiers instants de la réaction, les pyridines qui réagissent sont très éloignées les unes des autres (figure I.2).

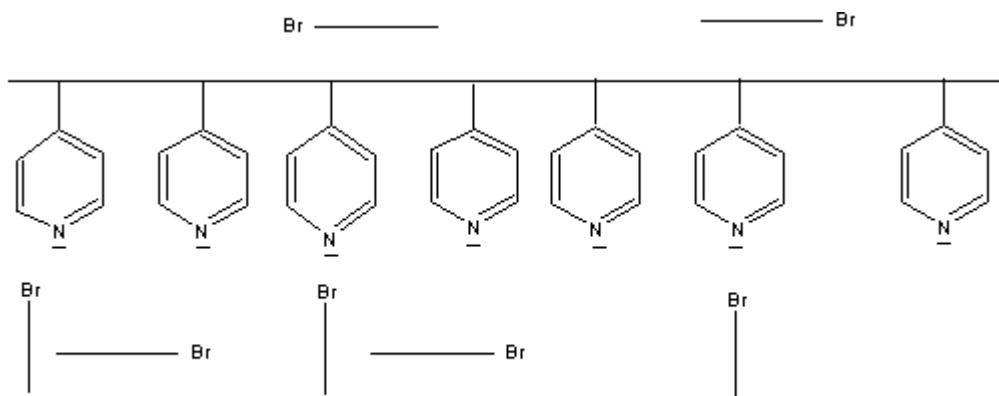


Figure I.2: Greffage aléatoire

Expérimentalement la vitesse de réaction dans cette étape pour le polymère est similaire à celle des petites molécules analogues, l'effet voisin est donc nul. Tout se passe comme si les cycles pyridines étaient des entités indépendantes dans la chaîne. Ensuite, trois types de noyaux peuvent être identifiés et classés suivant leur susceptibilité à la quaternisation (figure I.3).

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

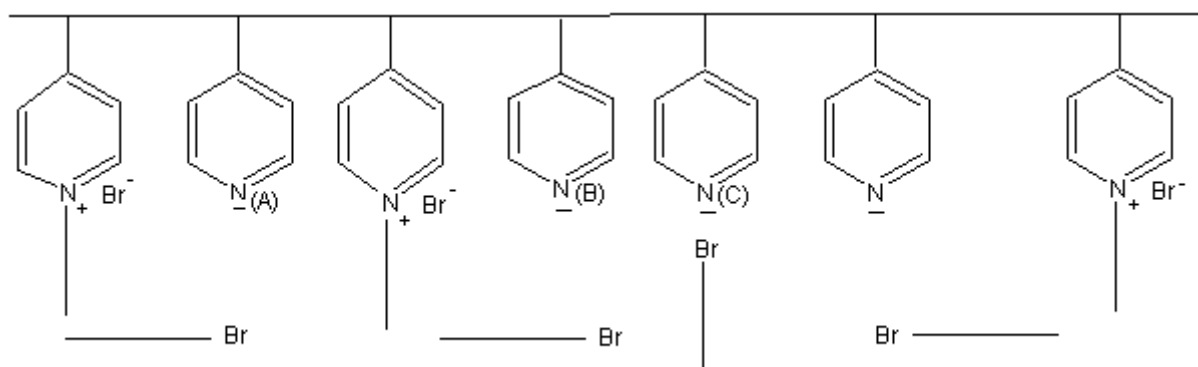


Figure I.3: Greffages possibles sur des noyaux pyridiniques

Les noyaux de type (C) sont les plus aisément greffables selon la cinétique caractérisée par  $k_0$ . D'après Tsuchida et al. [21] et Fuoss [22], les charges électrostatiques des pyridiniums formés

empêchent les pyridines voisines de réagir librement. D'après Deboudt et al. [23], les effets stériques qui jouent le rôle principal dans le ralentissement de la réaction.

### **I.1.3. Applications du polyvinylpyridine et du polyvinylpyridine modifié**

L'application importante du poly(vinylpyridine) repose sur son utilisation comme polymère support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction [24]. Nous pouvons fabriquer des membranes à base des P4VP. Ces membranes ont une excellente stabilité thermique (décomposition thermique entre 270 °C et 350 °C) et une très bonne conductivité [25]. Des poly(4-vinylpyridine)(s) réticulés par le 1,4-dibromobutane ont été greffés sur du charbon noir et utilisés comme adsorbants d'humidité [26].

Les copolymères VP-acide acrylique ou acide méthacrylique sont destinés à l'utilisation pharmaceutique [27].

Aurélie et al. [28] ont étudié l'influence de l'ajout des poly(4-vinylpyridine)(s) sur les propriétés physico-chimiques des complexes de poly(4-vinylpyridine)(s)/ADN pour optimiser la quantité de poly(4-vinylpyridine) et de voir son impact sur le don de cellules.

Les poly(4-vinylpyridine)(s) ont été largement utilisés dans la rétention des métaux lourds. Wu et al. [29] ont étudié l'adsorption des ions Cd, Pb et Zn par des copolymères de styrène-divinylbenzene contenant le poly(4-vinylpyridine). Rivas et al. [30] ont étudié l'élimination des ions Ni(II), Pb(II), Cd(II) et Cu (II) par le P4VP réticulé avec le divinylbenzene. Des résines à base du P4VP et le 1,8-dibromo 3,6 dioxaoctane ont été utilisées pour retenir le cuivre (II) [31]. La capacité du poly(4-vinylpyridine) quaternisé par le N-propyle à l'extraction du chrome(IV) en solution aqueuse a été étudiée par Tavengwa et al [32]. Ils ont trouvé une capacité d'adsorption maximale de 6,20 mg/g avec un temps d'équilibre de 40 min.

Des gels à base de poly(4-vinylpyridine) ont été utilisés en chromatographie phase liquide pour séparer des polymères aromatiques cycliques [33]. Des copolymères greffés à base de la 4-vinylpyridine, le polyéthylène et le poly(tetrafluoroethylene) forment des complexes avec différents ions métalliques. Ces derniers sont utilisés comme catalyseurs pour l'hydrogénation et l'oxydation des alcènes, des sulfates, des alcools et des aldéhydes [34].

## ***PARTIE 2: Rappels bibliographiques sur les polymères amphiphiles en solution aqueuse***

### **I.2.1. Généralités sur les polymères amphiphiles.**

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

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

L'intérêt pour les polymères amphiphiles a débuté avec les premiers travaux réalisés par Strauss et al. [35] dont l'un des objectifs était de relier les propriétés à la structure moléculaire. Les observations portaient sur les composés obtenus par quaternisation incomplète de la poly(2-vinylpyridine) par des bromures d'alkyles et d'étudier les propriétés des systèmes polymères avec une unité de répétition de structure équivalente à celle de tensioactifs mais qui seraient reliés de façon covalente, afin de pouvoir mieux comprendre les propriétés des micelles de tensioactifs classiques.

Les polymères amphiphiles sont caractérisés par la présence, dans leur structure, de groupements ou parties polaires et d'autres hydrophobes. En présence d'eau ces derniers ont tendance à s'associer en domaines plus ou moins larges ou encore en réseaux. Ces associations peuvent être intermoléculaires et donner selon la structure et la taille des macromolécules mises en jeu, des solutions visqueuses, des gels ou encore des micelles. Dans d'autres cas l'association est intramoléculaire par repliement des macromolécules sur elles-mêmes créant ainsi des micro-domaines hydrophobes de dénominations diverses: pseudo-micelles (par analogie aux micelles de tensioactifs), micelles intra-chaînes, micelles unimoléculaires (unimer micelles) etc... Les polymères qui les génèrent constituent alors la

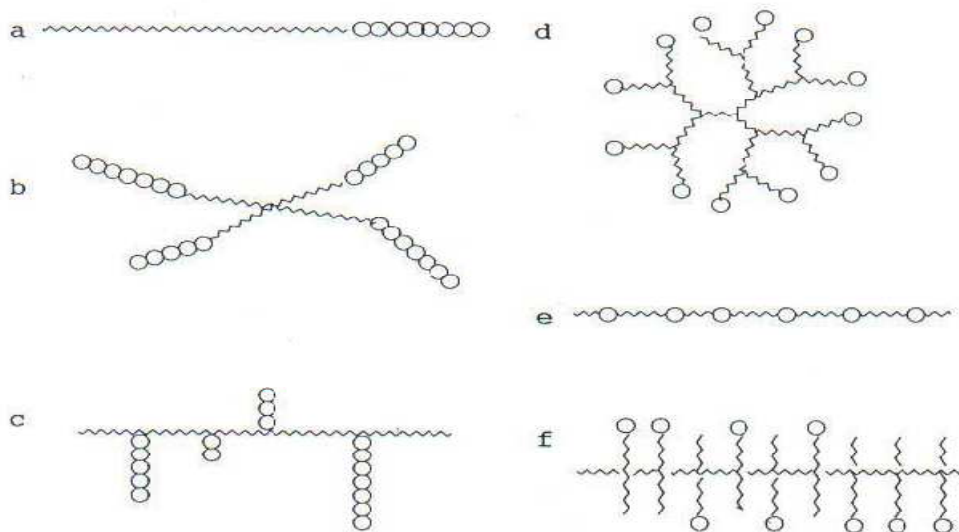


catégorie des polysavons (polysoaps). Les études physico-chimiques engagées dans cette thématique montrent une difficulté de définir précisément la structure conformationnelle de ces macromolécules qui est conditionnée par de nombreux paramètres dont les plus importants sont: la balance hydrophile/hydrophobe, la solubilité, la densité des groupements hydrophobes etc... Comme dans le cas des amphiphiles moléculaires, les polymères amphiphiles peuvent être caractérisés par la nature de leurs parties polaires:

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

### **I.2.1.1. Structure des polymères amphiphiles**

Les polymères amphiphiles se présentent dans des géométries ou architectures variées. Les plus courantes (Figure I.4) sont les structures à blocs, en peigne, alternées, en étoiles ou dendrimères.



**Figure I.4:** Différentes structures de polymères amphiphiles:

- (a) Copolymères à bloc, (b) Etoiles, (c) Copolymères à structure en peigne aérée,  
(d) Dendrimères, (e) Copolymères alternés, (f) structure en peigne dense.

○: tête hydrophile, ~~~~~: Queue hydrophobe.

### **I.2.1.2. Classification des polymères cationiques amphiphiles**

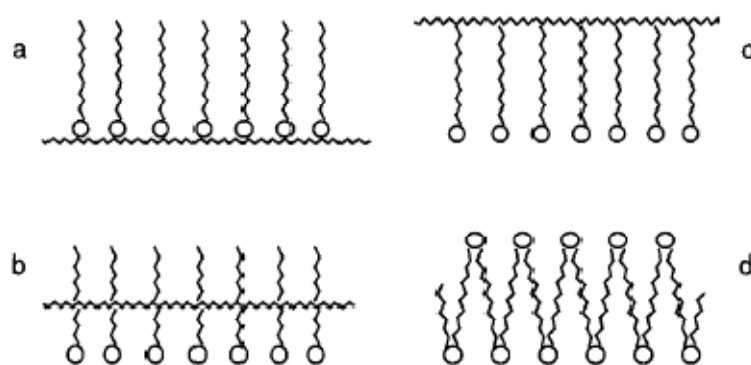
Selon Wessling et al. [36] les polymères amphiphiles sont classés comme suite:

- Les polysavons possèdent des unités de répétition ayant un caractère tensioactif. Les charges positives sont incorporées dans l'enchaînement principal, ou bien dans des groupements latéraux eux-mêmes reliés à une longue chaîne alkyle. Les polysavons cationiques combinent le caractère polyélectrolyte et tensioactif dans une seule entité. Ces espèces possèdent de faibles viscosités en solution aqueuse et un grand pouvoir solubilisant des espèces hydrophobes.
- Les polymères tensioactifs sont composés d'unités monomères, qui individuellement ne présentent pas un caractère tensioactif. Le comportement des "polymères tensioactifs" n'est pas comparable à celui des "polysavons".

Berger [37] a classé les polymères cationiques amphiphiles en deux catégories en fonction de la position de la charge positive:

- "Internal cationic polymers" où la charge cationique est située sur la chaîne principale. Ce type de polymères représente la classe des ionènes, Knapick et al. [38] ont synthétisé une famille d'ionènes variant par la longueur de la chaîne alkyle latérale et la densité de charge. Ils ont démontré que lorsque la longueur de la chaîne alkyle pendante augmente, on peut observer une transition de type polyélectrolyte-polysavon et que l'effet de la densité de charge est négligeable devant celui de la chaîne alkyle latérale.
- "External cationic polymers" dans lesquels la charge cationique n'appartient pas à la chaîne principale. Ils s'obtiennent par modification chimique des polymères précurseurs ou par polymérisation des monomères amphiphiles. Cette classe de polymères rassemble les sels quaternaires de polyvinylbenzylammonium, de polyvinylimidazolium et de polyvinylpyridinium.

Laschewsky et al. [39] ont présenté une classification basée sur la situation de la chaîne principale du polymère par rapport aux groupements alkyles. Quatre types de géométrie peuvent être ainsi définis, comme le montre la figure I.5:



**Figure I.5:** Représentation schématique des différentes catégories de macro-amphiphiles cationiques selon Laschewsky [39]

(a) tête-tête, (b) milieu de chaîne, (c) tête-queue, (d) chaîne principale

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

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

### I.2.1.3. Comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse

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

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

Le phénomène d'association qui existe dans le cas des polymères amphiphiles en solution aqueuse est provoqué par l'effet hydrophobe des segments apolaires qui ont alors tendance à l'agrégation avec expulsion des molécules d'eau qui les solvatent. Il a lieu soit entre macromolécules différentes (associations intermoléculaires), soit au sein d'une même macromolécule (agrégation intramoléculaires). Nous obtenons donc des solutions micro ou nano hétérogènes et les zones riches en groupes non polaires qui résultent de ces associations, sont considérées comme des micro ou nano-domaines hydrophobes avec des tailles, structures et formes variées.

Les polymères associatifs intramoléculaires sont aussi appelés "polysavons" (polysoaps). Leur structure consiste en une succession de fragments tensioactifs moléculaires liés entre eux par un squelette polymère d'où le nom général de polysavons avec une structure en peigne. Ils représentent une catégorie particulière des polymères amphiphiles. En effet, ils offrent des propriétés supplémentaires dues à leur particularité de favoriser en présence d'eau l'agrégation de leurs chaînes latérales hydrophobes qui se regroupent en micro- ou nano-domaines à caractère fortement hydrophobe. La formation de ces nano-domaines nécessite de forts repliements des macromolécules concernées.

### - Les types de micelles polymères

Trois modèles sont ainsi proposés [40-41]:

«Micelles locales»: dans ce modèle, on observe une agrégation d'un nombre limité de chaînes alkyles. Le modèle est indépendant du degré de polymérisation, permettant une transition graduée d'une agrégation complète à une agrégation partielle. Ce modèle impose une flexibilité importante au polymère.

«Micelles moléculaires»: ce modèle suppose une agrégation intramoléculaire de toutes les chaînes alkyles du polymère pour donner naissance à un seul agrégat. Le nombre d'agrégation dépendra du degré de polymérisation, et par la suite la géométrie des micelles sera contrôlée par ce facteur.

«Micelles régionales»: ce modèle se situe entre les deux modèles cités précédemment. Il s'appuie sur l'agrégation d'un petit nombre de chaînes alkyles voisines dans un segment local. Les propriétés résultantes de cette association sont similaires à celles des micelles locales, sauf la restriction géométrique imposée par la flexibilité limitée du polymère. Ce modèle permet une transition des agrégations intramoléculaires vers des agrégations intermoléculaires.

### **I.2.1.3. Les polysavons cationiques**

Les polysavons abaissent faiblement la tension de surface, ou bien ils ne l'abaissent que lorsque la concentration augmente mais il n'y a pas de concentration micellaire critique (CMC), responsable d'une rupture de pente. Les nano-domaines hydrophobes des polysavons ont une dynamique limitée au contraire des micelles classiques qui sont le siège d'échanges rapides. La géométrie des polysavons influe sur leur activité à la surface en solution aqueuse. Il a été observé que les propriétés tensioactives sont améliorées lorsqu'on diminue la distance entre le groupement ionique et le squelette polymère. De même, les polysavons de type 'tête-tête', selon le classement de Laschewsky [39], sont plus tensioactifs que les polysavons de type "tête-queue". En effet, cette dernière conformation atténue la capacité des groupements hydrophobes à migrer vers l'interface, les têtes polaires ont tendance à former un bouclier efficace autour des agrégats hydrophobes. Les polysavons montrent la capacité de solubiliser des molécules hydrophobes grâce à l'agrégation des parties hydrophobes. L'architecture du polymère a un effet sur le phénomène de solubilisation: une bonne solubilité dans l'eau est contrebalancée par une faible capacité de solubilisation.

De nombreux travaux sur les polysavons ont été consacrés aux sels de polyvinylpyridiniums. Ces polymères sont obtenus par deux voies:

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

Strauss et al. [35,42]. ont élaboré une famille de polysavons de poly(2-vinylpyridine) quaternisée par le bromododécane, mais que sur une partie des cycles. Ils ont étudié leurs propriétés par viscosimétrie et interprété les résultats en supposant la formation de micelles conférant aux polymères une structure très compacte. En plus ils ont montré que ces polymères pouvaient solubiliser des hydrocarbures en milieux aqueux ce qui permettait d'établir une relation entre le pouvoir solubilisant et la concentration en polysavon.

Le poly(4-vinylpyridine) a permis de jouer sur la balance hydrophile/hydrophobe de ces polyamphiphiles en utilisant deux agents alkylants de 1-bromoalkanes de taille très différente: un motif 1-éthyl-4-vinylpyridinium représentait la contribution hydrophile, alors que la partie hydrophobe était constituée par des unités 1-dodécyl-4-vinylpyridinium [43-45].

Les propriétés tensioactives des sels quaternaires du poly(4-vinylpyridine) ont été étudiées à l'interface air/eau en utilisant la balance de Langmuir [46]. Les monocouches ont été étudiées par diffraction de rayons X après transfert sur des substrats en utilisant la technique Langmuir-Blodgett [46].

### **I.2.2. Adsorption des polymères amphiphiles**

L'adsorption des polymères amphiphiles aux interfaces est différente de celle des molécules simples de tensioactif car la molécule de polymère peut adopter un grand nombre de conformations à l'interface et en solution. A l'interface, les possibilités de réarrangement pour un polymère donné sont moindres qu'au sein de la solution et cela a pour conséquence une diminution de l'entropie du système.

L'énergie d'interaction du polymère avec l'interface doit compenser la perte d'entropie pour permettre l'adsorption. Dans le cas des polymères, cela est permis grâce au grand nombre de contacts entre la macromolécule et l'interface.

La chaîne d'un polymère lorsqu'il est adsorbé sur une surface se détaille en trois parties:

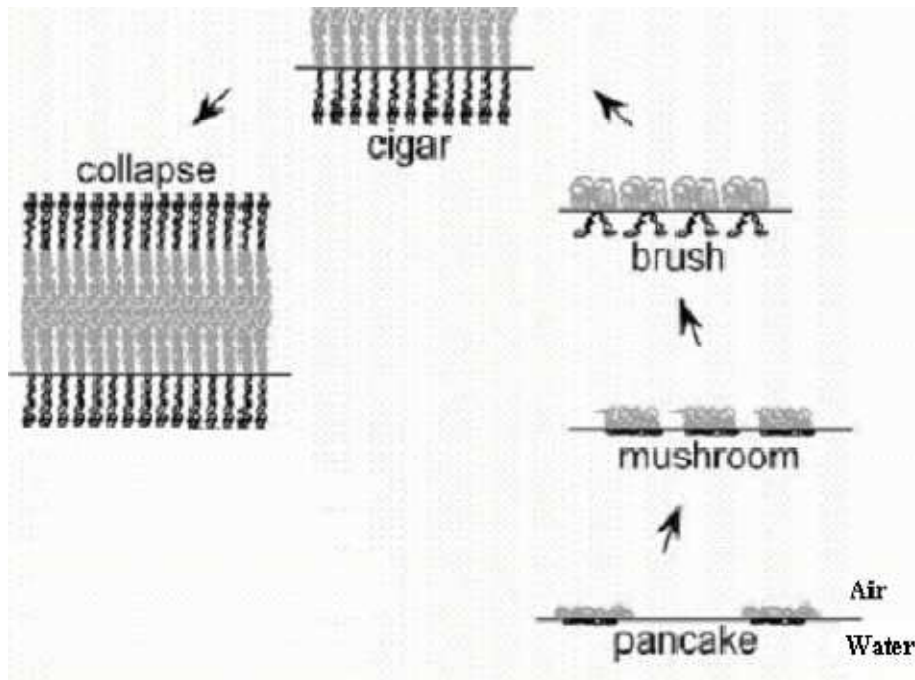
- Les trains dont les segments sont en contact avec la surface
- Les boucles qui ne possèdent aucun contact avec la surface et qui connectent deux trains
- Les queues, qui sont des bouts de chaînes non adsorbés et qui plongent dans la solution.

De nombreux contacts (trains) garantissent une forte adsorption des polymères à l'interface.

Le modèle en loi d'échelle développé par De Gennes et al. [47] pour les solutions de polyélectrolytes en régime dilué met en évidence les propriétés singulières des polyélectrolytes. Il prévoit entre autre que, sous l'effet des répulsions électrostatiques, la chaîne s'étire et se rigidifie.

Les théories d'Alexander [48] et de De Gennes [49] permettent de décrire les transitions de phase des polymères dans les films de Langmuir. Un film lors d'une compression peut adopter différentes conformations qui sont, par ordre d'aires moléculaires décroissantes [50]:

Crêpe → champignon → brosse → cigare → collapse



**Schéma 2:** Représentation schématique des différentes organisations d'un film durant une compression d'une monocouche pour le cas de copolymères à blocs à une interface air-eau.

### I.2.3. Isotherme de compression

Déterminer une isotherme de compression consiste à mesurer à une température fixée, la pression de surface en fonction de la somme de l'aire occupée par le film de polymère. En comprimant le film, la tension de surface  $\gamma$  diminue et donc la pression  $\pi = \gamma_0 - \gamma$  augmente. Ce système permet d'obtenir des diagrammes de phases bidimensionnels. Chaque plateau marque la coexistence de deux phases, c'est une transition du premier ordre.

D'un point de vue thermodynamique, ce système est défini par trois variables: la température, la pression et la densité du film. Dans le cas d'un film comprimé à température fixée, la pression restera constante lors d'une transition. Idéalement, les plateaux correspondant à des transitions sont rigoureusement horizontaux. Expérimentalement, la pente n'est pas parfaitement nulle. Les interactions répulsives dans le film, ainsi que le contrôle difficile du taux d'humidité de l'air, explique la légère pente [51].

### I.2.4. Principes généraux sur les phénomènes d'adsorption aux interfaces

La tensiométrie est l'étude des phénomènes d'adsorption d'une substance donnée aux interfaces liquide/gaz ou vapeurs, liquide/liquide et liquide/solide, la substance étudiée étant soluble dans l'une des phases. Les mesures de tension superficielle et interfaciale fournissent

des données importantes pour expliquer l'organisation des molécules et l'étude des propriétés physicochimiques.

Les phénomènes d'adsorption aux interfaces liquides sont décrits par la relation de Gibbs (I.5). Cette équation relie la tension de surface  $\gamma$  à la concentration de l'agent tensioactif en solution diluée et en équilibre entre la solution et l'interface.

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad (I.5)$$

$\Gamma$ : Excès de concentration à la surface (mol/m<sup>2</sup>)

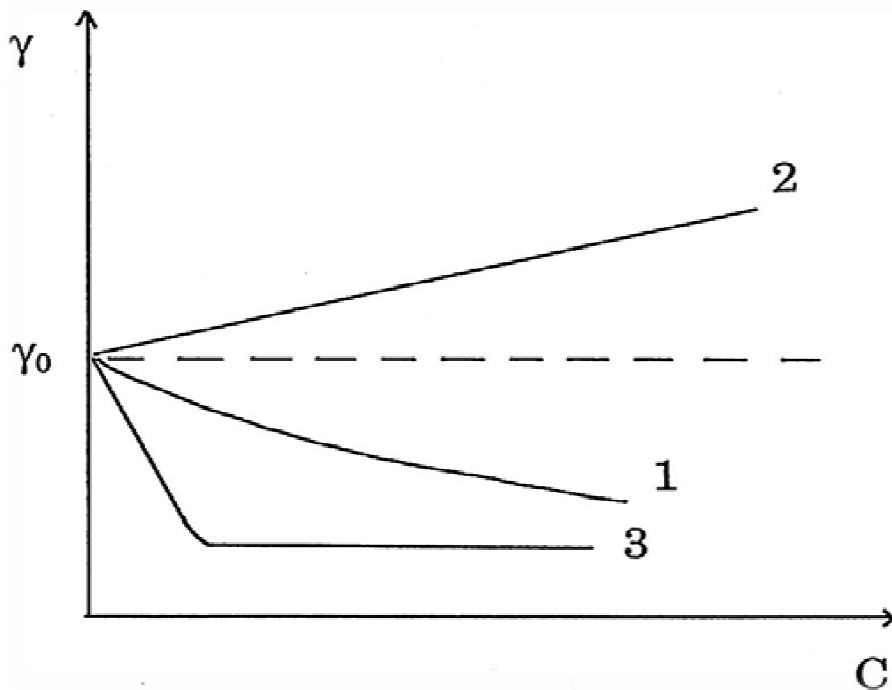
R: Constante des gaz parfaits (R= 8,314 J/mol/K)

T: Température en Kelvin

$\gamma$ : Tension superficielle

C: Concentration de l'agent tensioactif

Selon la nature du soluté, les variations de  $\gamma$  en fonction de C peuvent être de divers types comme le montre la Figure I.6



**Figure I.6:** Evolution de la tension superficielle d'une solution avec la concentration en soluté pour différents types de composés dissous.



La courbe 1 est caractéristique de la plupart des composés organiques non ioniques, la courbe 2 est caractéristique des électrolytes inorganiques, tandis que l'allure de la courbe 3 est propre aux molécules de tensioactifs simples où la présence d'une rupture de pente est liée à la formation de micelles. La décroissance de  $\gamma$  ( $\frac{d\gamma}{dc} < 0$ ) traduit un phénomène d'adsorption des molécules à l'interface. L'activité à la surface des polymères amphiphiles diffère de celle des molécules tensioactives classiques à cause de leur faible coefficient de diffusion, et leur conformation complexe à l'interface air/eau. Les polymères associatifs intramoléculaires ne manifestent pas toujours un caractère tensioactif marqué. En effet, la quasi-inexistence du caractère tensioactif [52] s'explique par des phénomènes d'associations intramoléculaires forts lorsque la teneur en chaînes latérales est importante, ou par l'adoption d'une conformation telle que la partie hydrophobe soit protégée par la partie hydrophile.

**PARTIE 3: Elimination du chrome hexavalent par adsorption sur les polymères**

**I.3.1. Chrome et environnement**

Le chrome occupe le 21<sup>ème</sup> rang dans le classement des éléments par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. La concentration moyenne du chrome dans les roches est de 100 mg/Kg de roche. Il est largement présent dans les roches (jusqu'à 3400 mg/Kg de roche ignée) où il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques du Fe(III) = 0,067 nm et de Cr(III) = 0,064 nm). Le chrome (III) remplace le fer(III) ou Al(III) dans d'autres minéraux comme les tourmalines, micas et grenats. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leur couleur: le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [53]. Le tableau I.1 présente les concentrations en chrome rencontrées dans des échantillons référencés de roche et de minéraux.

**Tableau I.1:** Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux [52].

<b>Minéraux</b>	Péridots	Basaltes	gabbros	Argiles	Micas	Feldspaths	Quartz
<b>[Cr] ppm</b>	3200/2900	400/300	450	200/150	50	25/5	5

**Sources d'émission du chrome**

Le chrome présent dans l'environnement a pour origine, d'une part des sources naturelles et d'autres parts des activités industrielles. La source principale étant anthropogénique.

**-Les sources naturelles**

Les principales sources d'émission naturelles de chrome sont par ordre d'importance:

Altération et érosions des roches:

Environ 50.10<sup>3</sup> tonnes de chrome/an sont libérés suite à l'altération et l'érosion des roches

Emission volcanique:

Environ 4.10<sup>3</sup> tonnes de chrome/an sont rejetés lors des émissions volcaniques.

**- Les sources anthropiques**

Le chrome est, le plus souvent, extrait d'un minerai de type oxyde mixte FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: la chromite. Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuses et conduisent pour certaines à de graves pollutions environnementales.

Les industries qui utilisent le chrome sont multiples. Le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes depuis la fin du dix-neuvième siècle [53]. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques [54], dans l'industrie des peintures et colorants [55], dans l'industrie du bois, du pétrole [56], les industries agroalimentaires [57] et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques [58]. Une autre source importante de pollution industrielle des eaux naturelles par le chrome est l'industrie de cuir où les sels de chrome trivalent sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux.

Des stockages inadaptés ou des infrastructures défectueuses sont à l'origine de graves pollutions industrielles. Les rejets anthropiques, dans les différents compartiments de biosphère [53]:

- $30.10^3$  tonnes par an de chrome émis dans l'atmosphère,
- $140.10^3$  tonnes par an de chrome rejeté dans les eaux de surface,
- $900.10^3$  tonnes par an de chrome rejeté dans les sols.

### **I.3.2.Toxicité du chrome**

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier même à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [57].

L'intoxication au chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène, surtout dans les lieux de travail, ou volontaire dans une tentative de suicide. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [59]. Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg.

### **Pathologie attribuée au chrome et ses dérivés**

Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoquent des allergies cutanées [59].

Des inhalations prolongées induisent des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement dans les industries de production de dichromate et pigments [60].

### **I.3.3. Propriétés chimiques du chrome**

#### **I.3.3.1. Etats d'oxydation**

L'isotope du chrome le plus abondant est le  $^{52}\text{Cr}$ . Comme les autres métaux de transition, il peut exister à différents états d'oxydation : de la forme métallique Cr(0) à Cr(VI) la forme la plus oxydée. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement.

#### **I.3.3.2. Chrome trivalent Cr(III)**

C'est la forme la plus stable, elle se présente en solution sous formes hydroxydes:  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ .

Le Cr(III) forme en solution des sels stables avec la majorité des anions, il forme des complexes avec la plupart des ligands donneurs d'électrons tels que l'eau, l'ammoniaque, l'urée et d'autres ligands organiques contenant des atomes donneurs d'électrons (O, N, S...etc.) comme les acides aminés. Les complexes de chrome formés ont une tendance d'être absorbés par des matières solides et des composés macromoléculaires, diminuant de ce fait la mobilité et la disponibilité du Cr(III) dans les eaux. La présence, la concentration et la forme de Cr(III) dans l'environnement dépendent de divers processus physiques suivants: l'hydrolyse, la complexation, les réactions redox et l'adsorption.

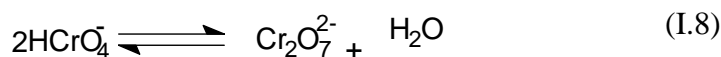
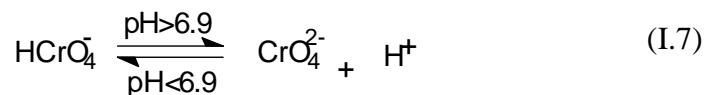
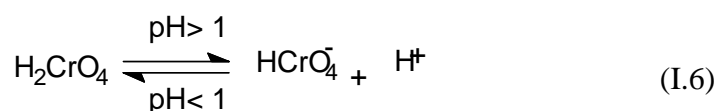
#### **I.3.3.3. Chrome hexavalent Cr(VI)**

A la différence du chrome(III), les complexes du chrome sous la forme hexavalente Cr(VI) sont faiblement absorbés sur les surfaces inorganiques et constituent ainsi la forme la plus mobile du chrome. Dans le milieu naturel, le chrome(VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette très grande mobilité en milieu aqueux [61]. Il se trouve essentiellement sous formes d'oxo-anions.

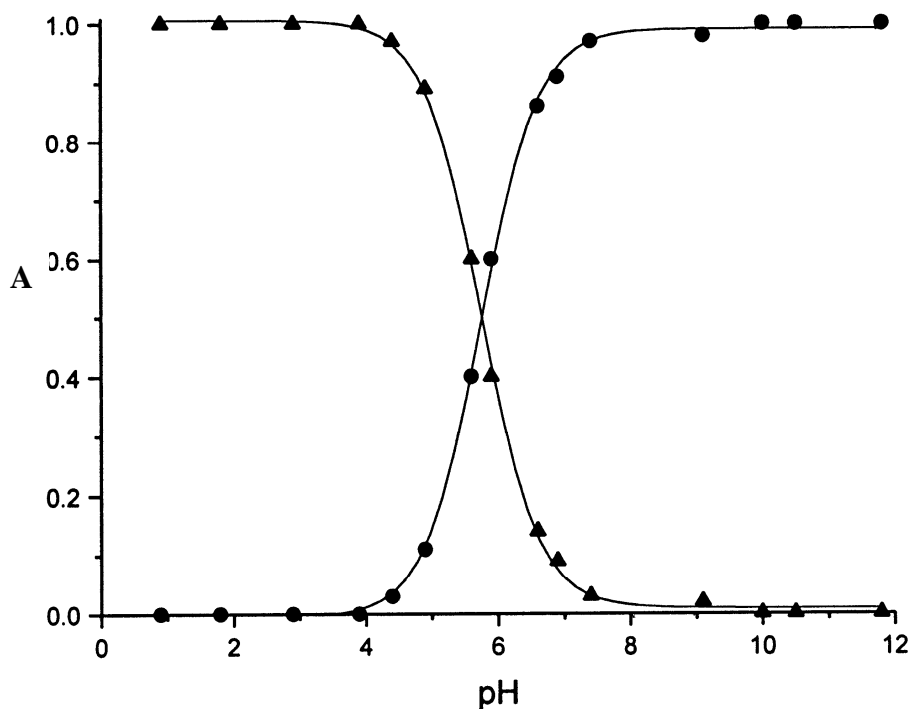
Son diagramme de prédominance et de distribution est représenté sur la figure I.7. Le chrome hexavalent en solution aqueuse existe sous différentes formes dont la répartition dépend de l'acidité du milieu, de la nature de l'acide et de la concentration totale en chrome hexavalent.

#### **I.3.3.4. Prédominance des espèces du chrome hexavalent en fonction du pH**

Les espèces de chrome(VI) présentes en solution aqueuse sont les ions bichromate ( $\text{HCrO}_4^-$ ), les ions chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) et les ions dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). L'acide chromique,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , existe dans des domaines de très faible pH (<1) [61]. Les équilibres suivants montrent la prédominance des différentes formes en fonction du pH.



La figure I.7 représente le diagramme de prédominance des espèces du chrome hexavalent en fonction du pH d'après Marcelo et al. [63].



**Figure I.7:** Diagramme de prédominance des espèces du Cr(VI) en fonction du pH [63].

[Cr(VI)] =  $3,3 \times 10^{-4}$  mol/L. (▲) ions bichromate (●) ions chromate

L'acide chromique ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) existe seulement dans des solutions de pH inférieur à 1. La figure I.7 montre que les ions bichromate ( $\text{HCrO}_4^-$ ) prédominent dans un domaine de pH compris entre 1 et 6,9. Pour des concentrations supérieures à  $10^{-3}$  mol/L en Cr(VI), l'espèce

dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) coexiste dans le même domaine. A des pH supérieurs à 8, le Cr(VI) existe seulement sous la forme des ions chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ).

#### **I.3.4. Généralités sur l'adsorption**

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide, appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption: adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

- **La physisorption** est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.

- **La chimisorption** est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec transfert d'électrons; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

#### **I.3.5. Adsorbants à base de polymères**

La rétention des métaux lourds par différents polymères et résines a fait l'objet de plusieurs études [64, 65].

Nous rapportons brièvement ci-dessous quelques résultats de certaines études concernant la rétention des métaux lourds par des polymères synthétiques:

L'étude réalisée par Wójcika et al. [66] sur des résines à base de poly(4-vinylpyridine) quaternisé par le chlorure de benzyle et le chlorure d'acétone a montré que la capacité d'adsorption des deux résines augmente avec la concentration initiale. Ils ont trouvé que la quantité du Cr(VI) adsorbé après 1 h du temps d'équilibre est plus de 90 %.

L'étude de la rétention du chrome(VI) sur des supports de polyvinylpyridinium-bentonite a été effectuée par notre laboratoire [67] les résultats de cette étude montrent que le

temps d'équilibre nécessaire pour réduire le Cr(VI) existant dans une solution de concentration  $1,5 \cdot 10^{-5}$  M est de 3 h.

Toral et al. [68] ont étudié l'influence de la chaîne latérale sur l'adsorption du Cr(VI) sur le poly(4-vinylpyridine) ( $M_w = 30\,000$  g/mol) quaternisé par des alkyles bromé ( $C_6Br$ ,  $C_8Br$ ,  $C_{10}Br$ ). Ils ont conclu que cette élimination dépend de la longueur de la chaîne alkyle.

Samani et al. [69] ont étudié l'adsorption du Cr(VI) en solution aqueuse sur un composite de polyaniline/polyethylene glycol. Ils ont conclu que le pH optimal est 5 et le temps d'équilibre pour la rétention du Cr(VI) est 30 min.

Wu et al. [70] ont étudié la rétention du Cd, du Pb et du Zn utilisant le styrène et les copolymères divinyliques de benzène contenant des groupes d'iminodiacétate, copolymères de poly(4-vinylpyridine) avec de styrène et de divinylbenzène et avec des sulfonates en tant que groupes fonctionnels. Ils ont trouvé que seulement les copolymères qui contiennent les groupes d'iminodiacétate et le poly(4vinylpyridine) adsorbent des ions métalliques dus au fort affinité des groupes fonctionnels vers ces ions métalliques.

Rivas et al. [71] ont étudié la nature de l'interaction du poly(acrylicacide) (PAA) ainsi que poly(vinylsulfonicacid) (PVS) avec le Cu(II) et Ni(II). Ces auteurs ont utilisé la technique de rétention par les polymères en phase liquide par ultrafiltration et les résultats ont montré que les interactions entre Ni(II)–PAA et Ni(II)–PVS sont de nature électrostatique. Cependant les interactions entre Cu(II)–PAA impliquent la formation des liaisons de coordinations.

L'élimination du chrome(VI) des eaux usées par les polyanilines [72] et les andaniline–formaldehydes [73] a été réalisée. Dans ce dernier cas, la rétention des Cr(III) et Cr(VI) a été expliquée comme une combinaison des interactions électrostatiques entre l'ion monoacide de chromate et andaniline–formaldehyde et la formation des liaisons entre le Cr(III) avec l'atome d'azote dans la résine.

En fait, le poly(4-vinylpyridine) quaternisé par le 2-chloroacetate d'amide a été employée pour l'extraction sélective du mercure. Les groupes amides de pyridine quaternisé fournissent une grande sélectivité pour le mercure [74].

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Tardi M., Rouge D., Sigwalt P., Eur. Polym. J. 1967, 3, 85.
- [2] Ishizu K., Kashi Y., Fukotomi T., Kakurai T., Makromol. Chem. 1982, 183, 3099.
- [3] Crivello J., Lee J., Conlon D., J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1986, 24, 1251.
- [4] Ishizu J., Inagaji K., Bessho K., Fukutomi T., Makromol. Chem. 1984, 185, 1169.
- [5] Yang R., Wang Y., Wang X., He W., Panc C., Eur. Polym. J. 2003, 39, 2029.
- [6] Xu Y., Shi L., Ma R., Zhang W., An Y., Zhu X., Polym. 2007, 22, 1.
- [7] Malynych S., Luzinov I., Chumanov G., J. Phys. Chem. 2002, B106, 1280.
- [8] Patrikeeva T., Nechaeva T., Mustafaev I., Kabanov V., Kargin V., Vysokomolekul. Soedin 1967, A9, 332.
- [9] Kabanov V., Petrovskaya V., Vysokomolekul Soedin 1986, B10, 797.
- [10] Kabanov V.A., Aliev K., Kargin V., Vysokomolekul Soedin 1986, A10, 1618.
- [11] Josri R., Krasnec L., Lacko I., Helvetica Chim. Acta. 1971, 54, 112.
- [12] Kosower E., Skorcs J., J.Amer.Chem.Soc. 1960, 82, 2195.
- [13] Fuoss R., Discs. Faraday Soc. 1951, 11, 125.
- [14] Shyluk W., J. Polym. Sci. 1969, 6, 2009.
- [15] Shyluk W., J. Polym. Sci. 1969, 7, 27.
- [16] Morcellet J., Loucheux C., Makromol. Chem. 1975, 176, 315.
- [17] Boucher E.A., Mollett C.C., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1982, 78, 75.
- [18] Grammain P., Navarro R. D., Frere Y., J. Polym. Sci, Polym. Chem. 1992, 30, 2587.
- [19] Fuoss R., Coleman B.D., J. Amer. Chem. Soc. 1955, 11, 5472.
- [20] Menshutkin N., Z. Physik. Chem. 1980, 6, 41.
- [21] Tsuchida E., Irie S., J. Polym. Sce, Polym. Chem. 1973, 11, 789.
- [22] Fuoss R.M., Watanabe M., Coleman B.D., J. Polym. Sci. 1960, 5, 319.
- [23] Deboudt K., Delporte M., Loucheux C., Macromol. Chem. Phys. 1995,196, 291.
- [24] Frechet V., J. Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1983, 24, 340.
- [25] Kerres J., Andreas U., Meier F., Haring T., Solid State Ionics 1999, 125, 243
- [26] Yang L., Honga L., Yousi C., Wang H., Lu X., Yang M., Sensors and Actuators. 2007, B 123, 554.
- [27] Ida T., Kirshi S., Takahashi S., Utsumi I., J. Pharm. Sci. 1962, 51, 1061.
- [28] Aurélie S., Letourneur D., Izumrudov V., Bioconjugate Chem. 2007 ,18, 922.
- [29] Wu R., Lau T. C., Mar. Poll. Bull. 1996,5, 391.
- [30] Rivas B. L., Quilodrán B., Quiroz E., J. Appl. Polym. Sci. 2004,92, 2908.



## *Chapitre I: Etude bibliographique*

- [31] Bacquet M., Martel B., Morcellet M., Benabadji K.I., Medjahed K., Mansri A., Meniai A.H., Bencheikh L.M., Mater. Let. 2004, 58, 455.
- [32] Tavengwa N., Cukrowska E., Chimuka L., Talanta 2013, 116, 670.
- [33] Gautam U., Shundo A., Gautam P., Takafuji M., Ijara H., J. Chromatogr. 2008, 189, 77.
- [34] Turmanova S., Vassilev K., Boneva S., Reac. Funct. Polym. 2008, 68, 759.
- [35] Strauss U. P., Jackson E. G. J. Polym. Sci. 1951, 6, 649.
- [36] Wessling R. A., Pickelman D. M., J. Dispers. Sci. Techn. 1981, 2, 281.
- [37] Berger D. R., Surfact. Sci. Ser. 1990, 34, 243.
- [38] Knapick E. G., Hirsch J. A., Ander P., Macromol. 1985, 18, 1015.
- [39] Laschewsky A., Touillaux R., Hendlinger P., Polym. 1995, 36, 3045.
- [40] Turner M. S., Joanny J. F., J. Phys. Chem. 1993, 97, 4825.
- [41] Borisov O. V., Halperin A., Macromol. 1996, 29, 2612.
- [42] Strauss U. P., Assony S. J., Jackson E. G., J. Polym. Sci. 1952, 9, 509.
- [43] Strauss U. P., Gershfeld N. L., J. Phys. Chem. 1954, 58, 747.
- [44] Strauss U. P., Gershfeld N. L., J. Phys. Chem. 1956, 60, 577.
- [45] Damas C., Brembilla A., Lochon P., Macromol. Symposia 1996, 102, 233.
- [46] Davis F., Hodge F., Liu X., Ali-Adib Z., Macromol. 1994, 27, 1957.
- [47] De Gennes P.G., Pincus P., Velasco R.M., Brochard F. J. Phys. 1976, 37, 1461.
- [48] Alexander S., J. Phys. 1977, 38, 983.
- [49] De Gennes P. G., Macromol. 1980, 13, 1069.
- [50] Haefele T., Kita-Tokarczyk K., Meier W., Langmuir 2006, 22, 1164.
- [51] Hiemenz P. C., Rajagopalan R., Editors. Principles of Colloid and Surface Chemistry, Third Edition, ed.; Marcel Dekker: New York, 1997.
- [52] Jorgensen H. E.; Strauss U. P., J. Phys. Chem. 1961, 65, 1873.
- [53] Alloway B.J. Heavy metals in soils. Second edition. Blackie Academic and Professional, London, 1995, 368.
- [54] Richard F.C., Bourg A.C.M., Water Res. 1991, 25, 807.
- [55] Weckhuysen B.M., Wachs C.P., Schoonheydt R.A. Chem. Rev. 1996, 96, 3327.
- [56] Institut National de Recherche et de sécurité, Chromates et dichromates de sodium et de potassium. Fiche toxicologique, 1987, 180.
- [57] Losi M.E., Amrhein C., Frankenberger W.T. J. Enviro. Qual. 1994, 141.
- [58] Puls R.W., Clark D.A., Paul C.J, Vardy J. J. Soil. Contamination 1994, 2, 203.
- [59] Schubert G.E., Sinner E., Otten G. Virch. Arch. Abt. Path. Anat. 1997, 353, 207.

- [60] Haguenoer. J. M., Dubois G., Frimat P., Cantineau A, Lefrancois H., Furon D. (1981)- Colloque International sur la prévention du cancer professionnel. Helsinki, Finland.
- [61] Merly A., Logeswari A., Mano S., *Inte. J. Engin. Sci.* 2013, 7, 35.
- [62] Namasivayam C., Sureshkumar M.V., *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 18.
- [63] Marcelo-Sena M., Scarminio S., Collins E., Collins H., *Talanta* 2000, 53, 453.
- [64] Sikder M.T., Mihara Y., Islam M.S., Saito T., Tanaka S., Kurasaki M., *Chem. Eng. J.* 2014, 236, 378.
- [65] Yu, W., Zhang, L., Wang, H., Chai, L. *J. Hazard. Mater.* 2013, 260, 789.
- [66] Wójcicka G., Neagub V., Bunia I., *J. Hazard. Mater.* 2011, 190, 544.
- [67] Mansri A., Benabadji K. I., François J., *Desal. J.* 2009, 45, 95.
- [68] Toral M.I., Ríos H.E., *Euro. Polym. J.* 2009, 45, 730.
- [69] Samani M. R., Borghei S. M., Olad A., *J. Hazard. Mater.* 2010, 184, 248.
- [70] Wu R., Lau T. *Mar. Pollut. Bull.* 1996, 391.
- [71] Rivas B., Schia L., Villoslada I., *Polym.* 2004, 45, 1771.
- [72] Kumar P., Chakraborty S., Ray M., *Chem. Eng. J.* 2008, 141, 130.
- [73] Kumar P., Ray M., Chakraborty S., *J. Hazard. Mater.* 2007, 143, 24.
- [74] Sonmez H., Bicak N., *React. Funct. Polym.* 2002, 51, 55.

## Chapitre II

Synthèse et modification de poly(4-vinylpyridine)  
de différentes tailles quaternisés par des alkyles  
bromés

## **II.1. Introduction**

Les polymères dont la synthèse est décrite dans ce chapitre sont obtenus par polymérisation radicalaire. Les espèces radicalaires sont électriquement neutres et n'exigent donc pas de conditions particulières pour attaquer les liaisons et pour stabiliser les espèces radicalaires en phase de propagation. La stabilisation par résonance du radical responsable de la propagation se produit avec pratiquement tous les substituants. La polymérisation radicalaire comporte trois étapes classiques: l'amorçage, la propagation et la terminaison. La polymérisation du poly(4-vinylpyridine) a été réalisée par amorçage thermique du peroxyde de benzoyle (POB). Sa masse macromoléculaire est variable suivant le solvant.

Les réactions de quaternisation de la pyridine et des polyvinylpyridines (PVP) ont été largement étudiées. Fuoss et al. [1] ont étudié la quaternisation du PVP afin de préparer des polyélectrolytes. Raine et al. [2] ont étudié la quaternisation de la pyridine par l'iodure de méthyle dans différents solvants, et montré que la cinétique est généralement du second ordre. Fuoss et Coleman [3] ont étudié la quaternisation de la pyridine et ses dérivés par le bromure de butane dans le sulfolane pour permettre d'éviter les réactions secondaires. Munschutkin et al. [4] ont trouvé que la réaction de quaternisation de la pyridine est d'autant plus rapide que la constante diélectrique du milieu réactionnel est plus élevée.

La quaternisation du polyvinylpyridine par des alkyles a été étudiée par beaucoup de chercheurs [3,5-8]. Tous s'accordent sur le fait que le PVP se quaternise d'une manière semblable à la pyridine ou ses dérivées, tant que la conversion reste faible. Cependant la réaction ralentit au fur et à mesure que la chaîne macromoléculaire se quaternise. Certains auteurs [9-11] attribuent ceci à l'encombrement stérique; d'autres, à l'effet électrostatique répulsif des sites déjà quaternisés [7,12].

L'objectif principal de notre travail se résume dans:

- La synthèse du poly(4-vinylpyridine) (P4VP) de différentes tailles par polymérisation radicalaire;
- Le suivi cinétique de la quaternisation du P4VP par le bromure d'octyle ( $C_8Br$ ) et le bromure de dodécyle ( $C_{12}Br$ ) dans l'éthanol à 70 °C;
- L'effet de la taille du P4VP sur la cinétique de la quaternisation par le bromure d'octyle ( $C_8Br$ ) dans l'éthanol.

- L'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la cinétique de la quaternisation du P4VP par le bromure d'octyle ( $C_8Br$ ), le bromure de dodécyle ( $C_{12}Br$ ) et aussi une comparaison avec une étude réalisée au laboratoire par le bromure d'héxadécyle ( $C_{16}Br$ ) [9].
- La comparaison de l'effet du solvant sur la cinétique de la quaternisation du P4VP en utilisant le sulfolane et en utilisant l'éthanol.

Pour cela les diagrammes de solubilités des copolymères ont été établis en fonction du pourcentage eau/ éthanol et des techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser les différents copolymères préparés.

## II.2. Synthèse des poly(4-vinylpyridine)(s)

### II.2.1. Produits utilisés

#### 1. 4VinylPyridine: $C_7H_7N$ , (Aldrich, 95 %)

$M = 105,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{eb}} = 113 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 0,98$ . Un liquide transparent miscible avec les alcools, les esters, et les cétones.

#### 2. Toluène: $C_7H_8$ ,

$M = 92,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{eb}} = 110,58 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 0,87$ . Un liquide incolore, d'odeur caractéristique miscible avec l'éthanol, l'acétone, l'hexane et le dichlorométhane.

#### 3. Peroxyde de benzoyle : $C_{14}H_{10}O_4$ ,

$M = 242,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_f = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 1,3$ . Il apparait sous forme de cristaux blancs ou en poudre.

#### 4. Hydroxyde de potassium: KOH,

$M = 56,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_f = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 2,04$ . Un solide blanc, déliquescent, inodore, soluble dans l'eau.

#### 5. Hydroxyde de sodium: NaOH,

$M = 39,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_f = 318 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 2,1$ . Un solide de formes variables, blanc, déliquescent, inodore.

#### 6. Ethanol: $C_2H_6O$ ,

$M = 46,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{eb}} = 79 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 1,02$ . Un liquide incolore, d'odeur caractéristique, miscible avec l'eau, l'acétone et l'éther.

#### 7. Chloroforme : $CHCl_3$ ,

$M = 119,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{eb}} = 62 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 1,48$ . Un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.

**8. Hexane:** C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>,

M = 86,17 g.mol<sup>-1</sup>, T<sub>eb</sub> = 68,73 °C, d = 0,66. Un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.

**9. Ether diéthylique:** C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O,

M = 74,12 g.mol<sup>-1</sup>, T<sub>eb</sub> = 35 °C, d = 0,71. Un liquide incolore très volatil, d'odeur caractéristique.

Où M: masse molaire en g.mol<sup>-1</sup>

d : densité

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

T<sub>f</sub>: température de fusion

**II.2.2. Modes opératoires**

Dans un ballon tricol, sous courant d'azote, 450 mL du toluène ou du chloroforme sont placés, 50 mL de 4-vinyle pyridine sont ajoutés après chauffage à 60 °C; le peroxyde de benzoyle (5.10<sup>-4</sup> mol) est additionné. Le polymère est obtenu après 72 h. La filtration et le séchage du produit obtenu a été réalisée sous vide. Les opérations de solubilisation – précipitation sont répétées plusieurs fois dans différents solvants-non solvants.

**II.3. Solubilité des poly(4-vinylpyridine)(s)**

Le P4VP est soluble dans beaucoup de solvants et il est possible de le précipiter pour le purifier dans des non solvants comme les éthers linéaires ou les hydrocarbures aliphatiques. Le Tableau II.1 rassemble les principaux tests de solubilité réalisés.

**Tableau II.1:** Tests de solubilité du P4VP à 20 °C.

<b>Solvant</b>	<b>P4VP</b>
Ethanol	Soluble
Méthanol	Soluble
Chloroforme	Soluble
Diméthyl formamide	Soluble
Etherdiéthylique	Insoluble
Hexane	Insoluble
Eau	Insoluble

## **II.4. Fractionnement**

Le P4VP obtenu est fractionné par précipitation dans des mélanges de solvants. Les polymères sont généralement des mélanges d'homologues qui diffèrent par leurs poids moléculaires. Le fractionnement est un moyen utilisé pour séparer les différents poids moléculaires du polymère. Le fractionnement utilisé dans notre cas est basé sur la précipitation du polymère par addition de sa solution dans un non-solvant (précipitant). Nous précipitons ainsi les longues chaînes qui sont ainsi séparées des plus courtes chaînes. Ces dernières restent en solution. Les différentes masses en P4VP classées par ordre décroissant en taille sont notées P4VP1, P4VP2, P4VP3, P4VP4, P4VP5 et P4VP6.

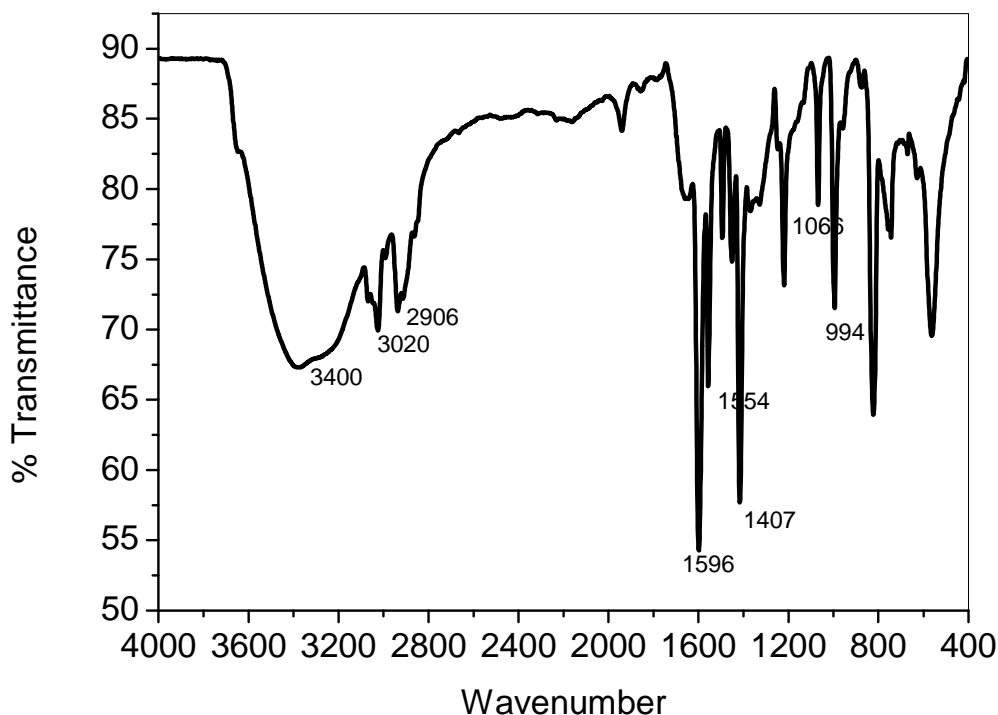
Où P4VP1 : la plus forte taille du P4VP synthétisé.

P4VP6 : la plus faible taille du P4VP synthétisé.

## **II.5. Caractérisation des poly (4-vinylpyridine)(s)**

### ***II.5.1. Analyse par Infra-Rouge***

Les spectres IRTF des P4VP ont été étudiés dans la région 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres obtenus avec P4VP1, P4VP2, P4VP3, P4VP4, P4VP5 et P4VP6 sont identiques. Nous retrouvons sur la figure II.1 le spectre avec les bandes caractéristiques du P4VP.



**Figure II.1:** Spectre Infra-rouge du P4VP

## Chapitre II: Synthèse et modification de poly(4-vinylpyridine) de différentes tailles quaternisés par des alkyles bromés

La bande à  $1596\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison (C=N) dans une amine aromatique. Les bandes successives à  $1407$  et à  $1554\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques du noyau aromatique. Les liaisons C-C aliphatiques saturées apparaissent à  $994 - 1066\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $2906\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation des C-H aliphatiques.

Le tableau II.2 regroupe les bandes principales caractéristiques du monomère qui est la 4-vinylpyridine. Les bandes à  $925$  et à  $995\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées au C-H de la liaison vinylique. La bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison (C=C) vinylique. La bande à  $1595\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison (C=N) dans une amine aromatique. Les bandes à  $1400$  et à  $1550\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la liaison (C=C) du cycle aromatique. Les bandes à  $2900$  et à  $2929\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la liaison C-H aliphatique.

**Tableau II.2:** Attributions des bandes Infra-rouge de la 4-vinylpyridine [11].

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité	Attribution
760	Moyenne	CH <sub>2</sub>
822	Intense	CH cycle (hors du plan)
925	Intense	CH de la liaison vinylique
995	Intense	CH de la liaison vinylique
1000	Intense	CH cycle
1073	Moyenne	(élongation)
1200 à 1370	Moyennes	CH <sub>2</sub>
1400 à 1550	Intenses	C=C cycle
1595	Intense	C=N cycle
1640	Moyenne	C=C liaison vinylique
2900	Moyenne	CH <sub>2</sub> et CH (chaîne)
2929	Moyenne	CH <sub>2</sub> et CH (chaîne)
3020	Moyenne	CH cycle
3400	intense	H <sub>2</sub> O

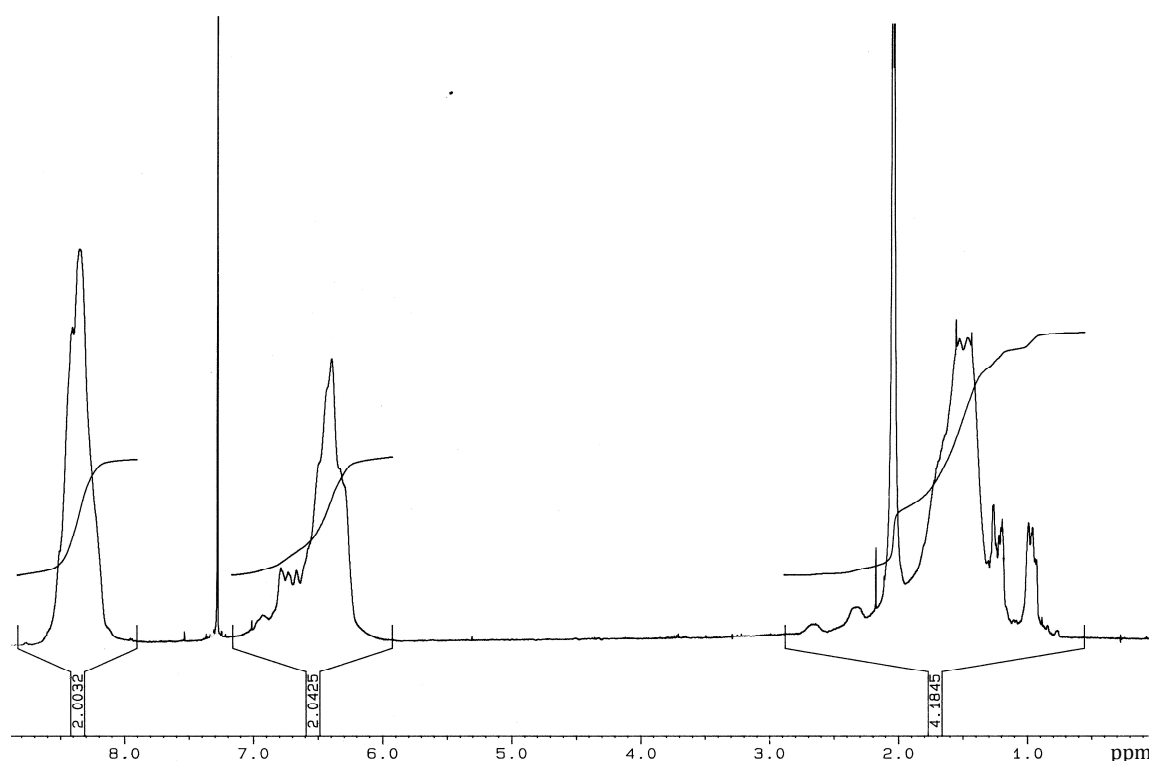
Nous remarquons que le spectre du P4VP présente les mêmes bandes que son monomère, à l'exception des bandes à  $1640$  et  $925\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux bandes, caractéristiques de la liaison vinylique, ont disparu pour le spectre IR du P4VP (Figure II.1). La disparition de ces bandes est due à la polymérisation radicalaire de double liaison vinylique.



### II.5.2. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Les analyses RMN du proton, en phase liquide ont été réalisées à 400 MHz sur un spectromètre Bruker Advanced AM 400.

Les spectres obtenus pour P4VP1, P4VP2, P4VP3, P4VP4, P4VP5 et P4VP6 sont identiques et la figure II.2 représente celui du P4VP dans le chloroforme deutéré. Il indique la présence des différents protons de la structure du P4VP.



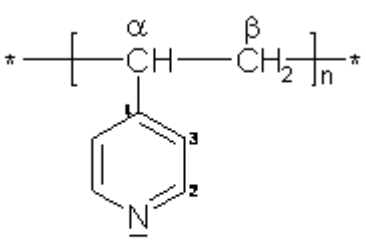
**Figure II.2:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du P4VP dans le chloroforme deutéré.

Les déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau II.3. Ces valeurs sont en accord avec celles décrites par Yang et al. [12].

Les signaux sont sous forme de massifs, c'est l'une des caractéristiques des polymères en RMN  $^1\text{H}$ . Les protons saturés ont un déplacement dans l'intervalle de 0,98 - 2,03 ppm. Les signaux apparaissent entre 2,03 et 2,7 ppm sous forme de petits massifs relatifs aux déplacements chimiques des C-H de la chaîne. Ces protons sont déblindés vers les faibles

champs par l'effet du cycle aromatique. Le solvant donne un déplacement chimique de 7,27 ppm. Les protons aromatiques du cycle azoté sont très déblindés et apparaissent entre 6,38 et 8,39 ppm. Le déblindage est causé par le phénomène de résonance de l'atome d'azote.

**Tableau II.3:** Caractéristiques RMN<sup>1</sup>H du P4VP.

Structure	$\delta$ (ppm), Intensité	Attributions
 <p style="text-align: center;">P4VP</p>	(8,39 ; m ; 2H) (6,38 ; m ; 2H) (2,07 ; m ; 1H) (1,55 ; m ; 2H)	H <sub>2</sub> H <sub>3</sub> H <sub><math>\alpha</math></sub> H <sub><math>\beta</math></sub>

### II.5.3. Viscosimétrie

Les masses moyennes viscosimétriques (M<sub>v</sub>) ont été déterminées par viscosimétrie dans l'éthanol. Les masses moyennes viscosimétriques de P4VP1 à P4VP6 ont été déterminées à partir de la valeur de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  en utilisant les équations (II.1 et II.2) proposées dans notre laboratoire par Choukchou-Braham et al. [13] pour le système P4VP dans l'éthanol à 25 °C pour les faibles et les fortes masses macromoléculaires respectivement.

$$[\eta] = 2,35 \cdot 10^{-5} M_v^{0,90} \quad (\text{II.1})$$

$$[\eta] = 6,08 \cdot 10^{-4} M_v^{0,61} \quad (\text{II.2})$$

Le tableau II.4 regroupe les différentes masses moyennes en poids et viscosimétriques de P4VP1 à P4VP6.

**Tableau II.4:** Masses moyennes en poids et masses moyennes viscosimétriques pour différentes tailles de P4VP (s)

<b>P4VP</b>	P4VP1	P4VP2	P4VP3	P4VP4	P4VP5	P4VP6
<b>Mv10<sup>-4</sup> (g/mol)</b>	52,70	19,87	11,27	2,60	0,60	0,50
<b>Mw10<sup>-4</sup> (g/mol)</b>	94,00	31,00	28,00	06,00	1,00	0,75

Les valeurs des masses moyennes viscosimétriques et en poids des polymères obtenus sont représentées dans le tableau II.4. Le rapport entre la plus grande masse macromoléculaire et la plus faible est 105,4.

## II.6. Modification du poly(4-vinylpyridine) par des chaînes alkyles bromés

### II.6.1. Préparation des copolymères poly(4-vinylpyridine)-alkyle bromé

#### II.6.1.1. Produits utilisés

1. *P4VP* de différentes tailles

2. *Les alkyles bromés*

Les alkyles bromés utilisés sont le bromure d'octyle et le bromure de dodécyle.

2.1. *Le bromure d'octyle* C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br, (Aldrich),

M = 193,16 g/mol, T<sub>eb</sub> = 201 °C, d = 1,118. Un liquide limpide incolore, immiscible avec l'eau, miscible avec l'éther et les alcools.

2.2. *Le bromure de dodécyle* C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Br, (Aldrich),

M = 249,23 g/mol, T<sub>eb</sub> = 276 °C, d = 1,038. Un liquide incolore immiscible avec l'eau, miscible avec l'éther et les alcools.

3. *Les solvants*

Les solvants utilisés sont l'éthanol, le chloroforme et l'hexane.

3.1. *Ethanol* C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, M = 46,06 g/mol, T<sub>eb</sub> = 79 °C, d = 1,025. Un liquide incolore d'odeur caractéristique, miscible avec l'eau, acétone et éther.

3.2. *Chloroforme* CHCl<sub>3</sub>,

M = 119,3 g/mol, T<sub>eb</sub> = 62 °C, d = 1,48. Un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.

3.3. *Hexane* C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>,

M = 86,17 g/mol, T<sub>eb</sub> = 68,73 °C, d = 0,66. Un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.

#### 4. Le nitrate d'argent $\text{AgNO}_3$ ,

$M = 169,87 \text{ g/mol}$ ,  $T_f = 212 \text{ °C}$ . Il est sous forme de cristaux, très solubles dans l'eau, il est très sensible aux poussières ambiantes.

Où  $M$ : masse molaire en  $\text{g/mol}$

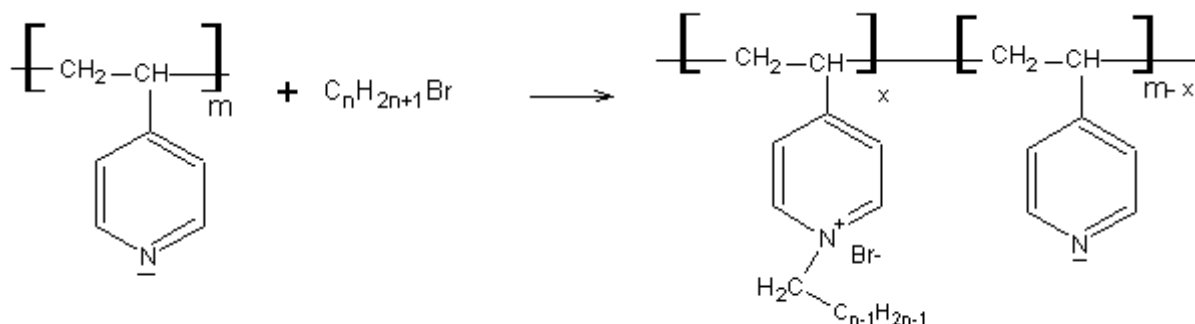
$d$ : densité

$T_{\text{eb}}$ : température d'ébullition

$T_f$ : température de fusion

#### II.6.1.2. Réaction chimique

La réaction de copolymérisation du P4VP avec un bromure d'alkyle est la suivante:



Dans notre étude nous avons préparé des copolymères  $n = 8$  ou  $12$

#### II.6.1.3. Préparation des copolymères P4VP- $\text{C}_8\text{Br}$

0,01 mol de P4VP de différentes tailles: P4VP1, P4VP2, P4VP3, P4VP4, P4VP5 ou P4VP6 sont dissouts dans 12,5 mL d'éthanol absolu. Par ailleurs 0,01 mol de bromure d'alkyle (le bromure d'octyle ( $\text{C}_8\text{Br}$ )) est dissouts dans 12,5 mL d'éthanol absolu. Le mélange est placé dans un bain thermostaté à  $70 \text{ °C}$ . Le suivi cinétique de la réaction de la quaternisation est de 17 jours.

#### II.6.1.4. Préparation des copolymères P4VP- $\text{C}_{12}\text{Br}$

Même mode opératoire est adopté sauf que nous utilisons deux tailles différentes de poly(4-vinylpyridine): le P4VP1 ( $M_v = 527\,000 \text{ g/mol}$ ) et le P4VP3 ( $M_v = 112\,700 \text{ g/mol}$ ) et nous avons remplacé le bromure d'octyle ( $\text{C}_8\text{Br}$ ) par le bromure de dodécyle ( $\text{C}_{12}\text{Br}$ ).

## II.6.2. Etude conductimétrique de la cinétique de quaternisation des P4VP(s)

Plusieurs méthodes sont susceptibles de renseigner sur les concentrations et les motifs quaternisés [14-15]. Nous avons choisi le dosage des ions  $\text{Br}^-$  par conductimétrie en utilisant une solution de nitrate d'argent de molarité  $10^{-1}$  M.

Nous suivons l'avancement de la réaction de la quaternisation par des prélèvements de 0,2 mL du mélange réactionnel de différentes tailles des copolymères du P4VP- bromure d'alkyle et à des intervalles de temps précis.

Le volume de 0,2 mL prélevé est solubilisé dans un mélange eau-éthanol (50/50 v/v) et dosé par le nitrate d'argent à l'aide d'une micro-burette. Le volume équivalent de la solution d' $\text{AgNO}_3$  permet de calculer la concentration en ions bromures de chaque prélèvement.

Pour le calcul du volume équivalent et le taux maximum de la quaternisation, nous choisissons comme exemples les copolymères obtenus à partir de la plus forte et la plus faible taille du P4VP quaternisé par le  $\text{C}_8\text{Br}$  respectivement P4VP1- $\text{C}_8\text{Br}$  et le P4VP6- $\text{C}_8\text{Br}$ .

### II.6.2.1. Suivi conductimétrique de la cinétique de quaternisation du P4VP1 par $\text{C}_8\text{Br}$

La figure II.3 représente la courbe du titrage conductimétrique des ions bromures du copolymère P4VP1-  $\text{C}_8\text{Br}$  après 6 h.

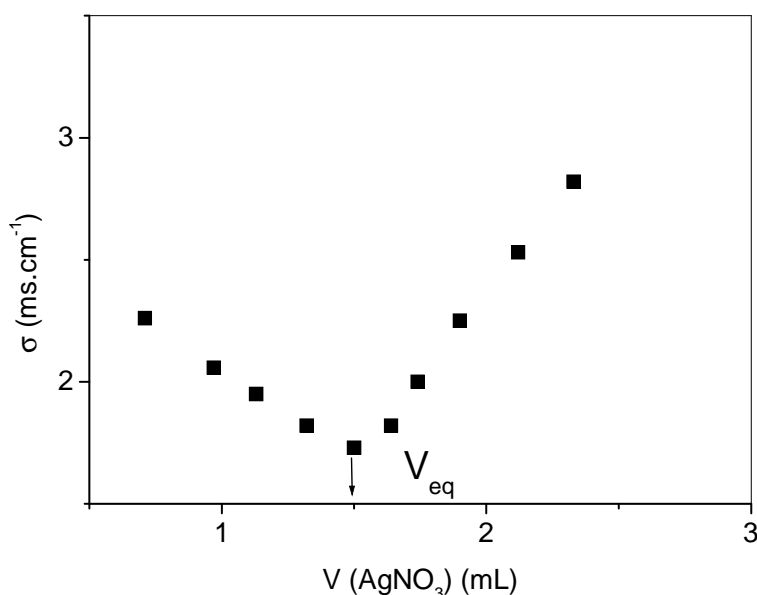


Figure II.3: Courbe du titrage conductimétrique du copolymère P4VP1- $\text{C}_8\text{Br}$  après 6 h.

## Chapitre II: Synthèse et modification de poly(4-vinylpyridine) de différentes tailles quaternisés par des alkyles bromés

Nous remarquons que la conductivité ionique de la solution du copolymère P4VP1-C<sub>8</sub>Br diminue avec l'ajout du nitrate d'argent puis elle augmente après un volume équivalent égal à 1,5 mL. La valeur du V<sub>eq</sub> utilisé pour le calcul du taux de la quaternisation est la moyenne après trois mesures.

### Calcul du taux de la quaternisation après 6 h

V<sub>eq</sub> : Volume équivalent nécessaire pour doser les Br<sup>-</sup> en solution est égale à 1,5 mL.

C<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> : Concentration d'AgNO<sub>3</sub> égal à 10<sup>-1</sup> M.

### Calcul du nombre de moles quaternisés

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

**A.N :**  $n_{\text{Br}^-} = 1,5 \times 10^{-3} \times 10^{-1}$

$$n_{\text{Br}^-} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

### Calcul de la masse de P4VP quaternisée m<sub>q</sub>

$$m_q = n_{\text{Br}^-} \times 298 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

**A.N :**  $m_q = 1,5 \times 10^{-4} \times 298$

$$m_q = 4,47 \times 10^{-2} \text{ g}$$

### Calcul de masse de P4VP non quaternisée

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

**A.N :**  $m_{\text{nq}} = 0,2 - 4,47 \times 10^{-2}$

$$m_{\text{nq}} = 0,155 \text{ g}$$

### Calcul du nombre de moles de P4VP non quaternisées n<sub>nq</sub>

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

**A.N :**  $n_{\text{nq}} = 0,155 / 105$

$$n_{\text{nq}} = 1,48 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\% \text{ Quaternisation} = \frac{\text{Nombre de moles quaternisées}}{\text{Nombre de moles total}}$$

**A.N :** T% = 9,2 %.

**Tableau II.5:** Variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour le copolymère P4VP1-C<sub>8</sub>Br.

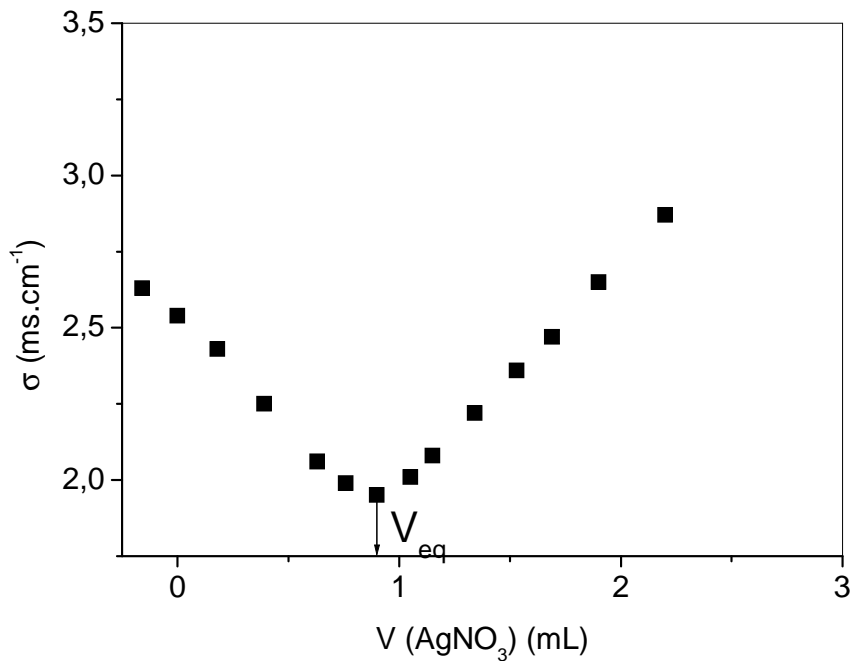
<b>t (h)</b>	<b>V<sub>eq</sub>(mL)</b>	<b>T(%)</b>
6	1,50	09,20
75	4,00	34,20
200	5,40	59,19
360	6,23	82,00
600	6,23	82,00
1100	6,23	82,00

Le tableau II.5 regroupe la variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour le copolymère P4VP1-C<sub>8</sub>Br. Le tableau montre que le volume équivalent et le taux de la quaternisation augmentent avec le temps jusqu'à une valeur critique de 360 h où ils deviennent constants. Le taux de la quaternisation atteint sa valeur maximale  $T_{\max} = 82 \%$  à 360 h puis, il devient constant quelque soit la taille du P4VP.

#### **II.6.2.2. Suivi conductimétrique de la cinétique de quaternisation du P4VP6 par C<sub>8</sub>Br**

La figure II.4 représente la courbe du titrage conductimétrique des ions bromures dans du copolymère P4VP6-C<sub>8</sub>Br après 6 h.

Nous notons que la conductivité ionique de la solution du copolymère P4VP6-C<sub>8</sub>Br diminue avec l'ajout du nitrate d'argent puis elle augmente après un volume équivalent de 0,9 mL. La valeur du  $V_{\text{eq}}$  utilisé pour le calcul du taux de la quaternisation est la moyenne après trois mesures.



**Figure II.4:** Courbe du titrage conductimétrique du copolymère P4VP6-C<sub>8</sub>Br après 6 h.

**Calcul du taux de la quaternisation après 6 h**

V<sub>eq</sub> : Volume équivalent nécessaire pour doser les Br<sup>-</sup> en solution est égale à 0,9 mL.

C<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> : Concentration d'AgNO<sub>3</sub> égal à 10<sup>-1</sup> M.

**Calcul du nombre de moles quaternisées**

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

**A.N:**  $n_{\text{Br}^-} = 0,9 \times 10^{-3} \times 10^{-1}$

$$n_{\text{Br}^-} = 0,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

**Calcul de la masse de P4VP quaternisée m<sub>q</sub>**

$$m_q = n_{\text{Br}^-} \times 298 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

**A.N :**  $m_q = 0,9 \times 10^{-4} \times 298$

$$m_q = 2,68 \times 10^{-2} \text{ g}$$

**Calcul de masse de P4VP non quaternisée**

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

**A.N :**  $m_{\text{nq}} = 0,2 - 2,68 \times 10^{-2}$

$$m_{\text{nq}} = 0,173 \text{ g}$$

**Calcul du nombre de moles de P4VP non quaternisées n<sub>nq</sub>**

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



**A.N :**  $n_{nq} = 0,173 / 105$

$n_{nq} = 1,65 \times 10^{-3} \text{ mol}$

**% Quaternisation** = 
$$\frac{\text{Nombre de moles quaternisées}}{\text{Nombre de moles total}}$$

**A.N :**  $T\% = 5,17 \%$ .

Le tableau II.6 regroupe la variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour le copolymère P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

**Tableau II.6:** Variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour le copolymère P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

<b>t (h)</b>	<b>Veq(mL)</b>	<b>T(%)</b>
6	0,90	05,17
75	3,50	27,74
200	5,20	54,80
360	5,60	64,00
600	5,60	64,00
1100	5,60	64,00

Le tableau montre que le volume équivalent et le taux de la quaternisation augmentent avec le temps jusqu'à une valeur critique de 360 h où elle devient constante après ce temps. Le taux de la quaternisation atteint sa valeur maximale  $T_{max} = 64 \%$  à 360 h et il devient constant quelque soit la longueur de la chaîne alkyle.

Le tableau II.7 rassemble les volumes équivalents et les taux de quaternisation des copolymères obtenus à partir de la quaternisation du P4VP de forte taille et de faible taille par le C<sub>8</sub>Br; P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br respectivement après 6, 75, 200, 360, 600 et 1100 h.

**Tableau II.7:** Les volumes équivalents et les taux de quaternisation pour P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

<b>Temps (h)</b>	<b>6</b>		<b>75</b>	
<b>copolymères</b>	P4VP1-C <sub>8</sub> Br	P4VP6-C <sub>8</sub> Br	P4VP1-C <sub>8</sub> Br	P4VP6-C <sub>8</sub> Br
<b>Ve<sub>q</sub>(mL)</b>	01,50	00,90	04,00	03,50
<b>T(%)</b>	09,20	05,17	34,20	27,74
<b>Temps (h)</b>	<b>200</b>		<b>360</b>	
<b>Ve<sub>q</sub>(mL)</b>	05,40	05,20	06,23	05,60
<b>T%</b>	59,19	54,80	82,01	64,00
<b>Temps (h)</b>	<b>600</b>		<b>1100</b>	
<b>Ve<sub>q</sub>(mL)</b>	06,23	05,60	06,23	05,60
<b>T(%)</b>	82,01	64,00	82,01	64,00

Nous remarquons que les volumes équivalents et les taux de quaternisation augmentent avec la taille du P4VP. Le temps critique pour la quaternisation des poly(4-vinylpyridine) par C<sub>8</sub>Br est de 360 h et est indépendant de la masse moyenne du P4VP.

### **II.6.3. Effet de la taille du P4VP sur le taux maximum de la quaternisation par C<sub>8</sub>Br**

Le tableau II.8 regroupe les taux maximums de la quaternisation par le bromure d'octyle (C<sub>8</sub>Br) des poly(4-vinylpyridine) de différentes tailles.

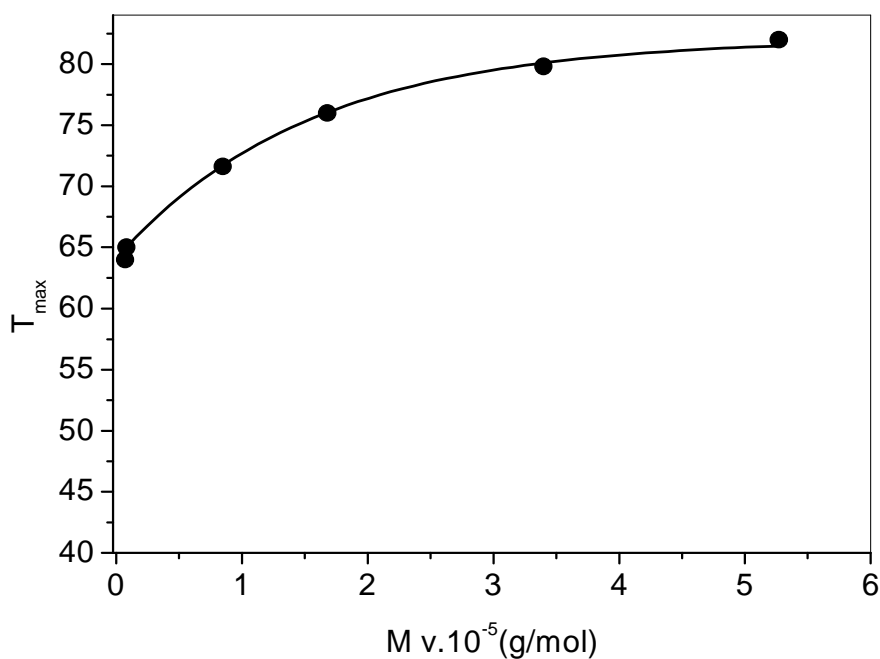
Le tableau II.8 montre un taux maximum de 82 % en utilisant le P4VP1 de masse moyenne viscosimétrique égale à  $52,70 \cdot 10^4$  g/mol, et un taux maximum de 64 % en utilisant le P4VP6 de masse moyenne viscosimétrique égale à  $0,5 \cdot 10^4$  g/mol. Le taux maximum de la quaternisation augmente avec la taille du P4VP.

La taille du P4VP influe sur le taux maximum de la quaternisation si l'écart entre les masses macromoléculaires est suffisamment élevé.

**Tableau II.8:** Les taux maximums de la quaternisation ( $T_{\max}$ ) du P4VP de différentes tailles par  $C_8Br$  dans l'éthanol.

P4VP	$M_v \cdot 10^{-4}$ (g/mol)	$T_{\max}$ (%)
P4VP1	52,70	82,00
P4VP2	19,87	75,71
P4VP3	11,59	74,10
P4VP4	2,60	70,00
P4VP5	0,6	65,20
P4VP6	0,50	64,00

La figure II.5 illustre la variation du taux maximum de la quaternisation du P4VP par le  $C_8Br$  dans l'éthanol en fonction de la masse macromoléculaire du P4VP.



**Figure II.5:** Effet de la taille du P4VP sur le taux maximum de la quaternisation par  $C_8Br$ .

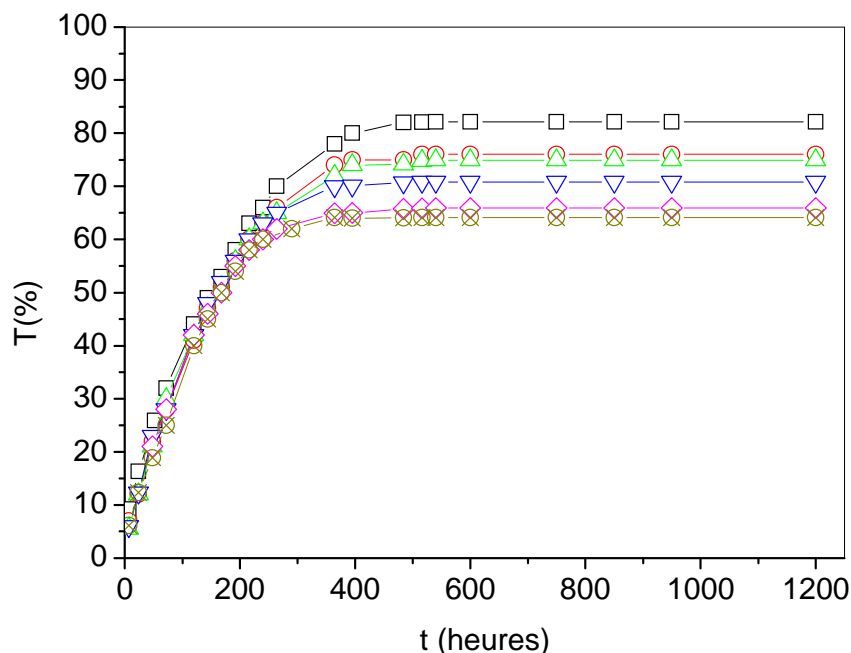
A partir de la figure II.5, nous constatons que le taux maximum de la quaternisation augmente avec la masse macromoléculaire du P4VP jusqu'à devenir constant à partir d'une

valeur de  $M_v$  égale à  $33,5 \cdot 10^4$  g/mol avec une valeur de  $T_{\max} = 80 \%$ . Cette augmentation est représentée par la fonction exponentielle suivante:

$$T_{\max} = 81,87 - 17,21 \exp\left(\frac{-M_v}{1,5 \cdot 10^5}\right) \quad R = 0,999 \quad (\text{II.3})$$

#### II.6.4. Effet de la taille du P4VP sur la cinétique de la quaternisation par le $C_8Br$

La figure II.6 représente la variation du taux de quaternisation de différentes tailles de P4VP par  $C_8Br$  dans l'éthanol à 70 °C en fonction du temps.



**Figure II.6:** Variation du taux de quaternisation sur la cinétique de la quaternisation de P4VP de différentes tailles par le bromure d'octyle dans l'éthanol.

□: P4VP1, ○: P4VP2, △: P4VP3, ▽: P4VP4, ◇: P4VP5, ⊗: P4VP6.

Le taux maximum de la quaternisation augmente avec les masses macromoléculaires du P4VP. Cette augmentation est bien observée si l'écart entre les masses macromoléculaires de P4VP est suffisamment important. Cette variation du taux de greffage pourrait nous sembler

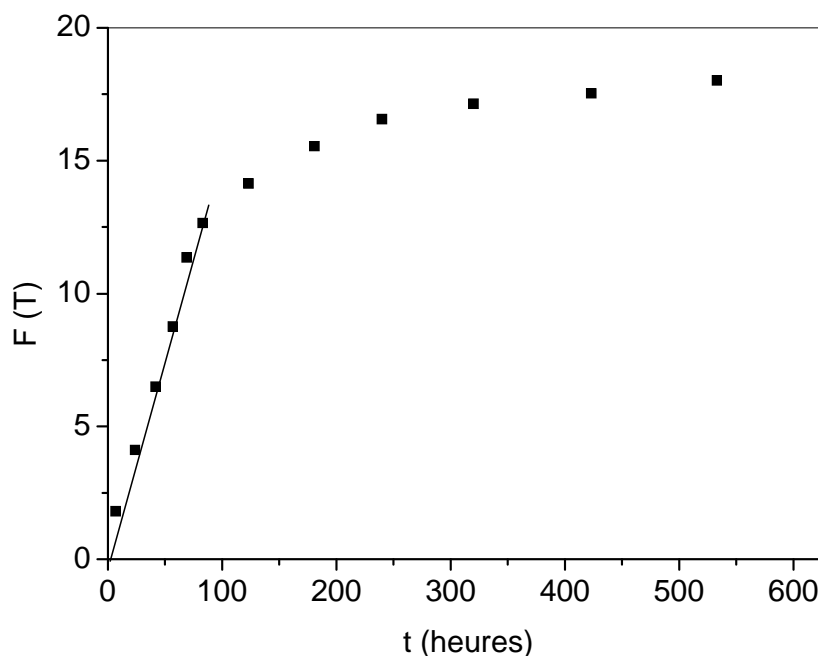
contraire à la logique, puisque la chaîne étant plus longue, elle devrait avoir tendance à se replier sur elle-même, et dans ce cas produire un encombrement stérique supplémentaire.

A partir de ce résultat, nous déduisons que l'accès du quaternisant aux motifs pyridiniques qui n'ont pas réagi est plus facile dans le cas des fortes masses que dans le cas des faibles masses du P4VP. Ceci peut être dû au fait que dans l'éthanol nous avons une séparation des charges importantes, ceci favorise l'association des chaînes en agrégats. Cette association est plus facile pour les petites masses que pour les grandes masses. Il aurait donc apparition d'un effet stérique supplémentaire dans le cas des petites chaînes, d'où des taux de quaternisation plus élevés dans le cas de grandes masses.

#### Détermination des constantes de vitesses

Les constantes de vitesses initiales ont été calculées en utilisant l'équation (II.4). La variation du  $F(T) = f(t)$  pour la quaternisation du P4VP1 par  $C_8Br$  dans l'éthanol est représentée sur la figure II.7.

$$F(T) = \frac{T}{(1-T)^b} = k_0 t \quad (II.4)$$



**Figure II.7:** Variation de  $F(T)$  en fonction du temps pour la quaternisation du P4VP1 par  $C_8Br$  dans l'éthanol.

Nous constatons, une décélération de la vitesse de réaction après un certain taux de quaternisation. En portant  $F(T)$  en fonction de  $t$  pour des temps courts, nous obtenons une droite dont la pente est la constante de vitesse  $k_0$ .

**Tableau II.9:** Constantes de vitesses initiales  $k_0$  pour la quaternisation du P4VP par  $C_8Br$  dans l'éthanol.

P4VP	P4VP1	P4VP2	P4VP3	P4VP4	P4VP5	P4VP6
$k_0$ ( $Lmol^{-1} s^{-1}$ ) $10^5$	4,8	4,2	3,9	3,3	2,6	2,52

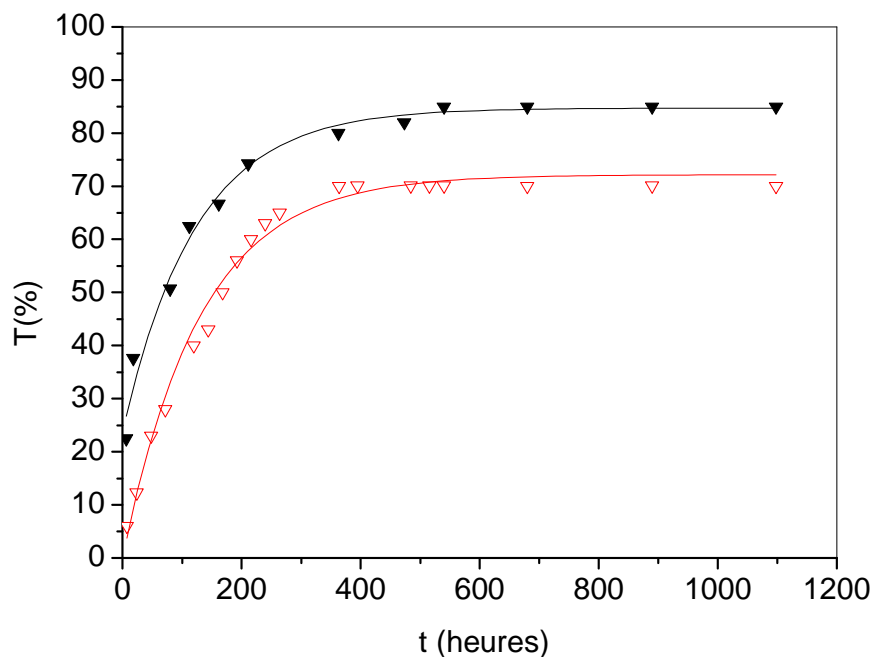
Le tableau II.9 montre que la constante de vitesse initiale pour la cinétique réalisée avec le P4VP1 de masse moyenne viscosimétrique égale à  $52,7 \cdot 10^4$  g/mol est de l'ordre de  $4,8 \cdot 10^{-5}$   $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$  et pour la cinétique réalisée avec le P4VP6 de masse moyenne viscosimétrique de  $0,5 \cdot 10^4$  g/mol est de l'ordre de  $2,52 \cdot 10^{-5}$   $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ . Cette différence illustre l'effet de la taille du P4VP sur les  $k_0$ .

Ce phénomène est observé lors de la cinétique de la quaternisation dans le sulfolane sur le P4VP de  $M_v = 30\ 000$  g/mol et le P4VP  $M_v = 4\ 000$  g/mol avec le bromure d'octyle. Les constantes de vitesses initiales obtenues sont de l'ordre de  $1,07 \cdot 10^{-3}$  et de  $9,83 \cdot 10^{-4}$   $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$  respectivement [6].

### II.6.5. Effet du solvant sur la cinétique de la quaternisation du P4VP par $C_8Br$

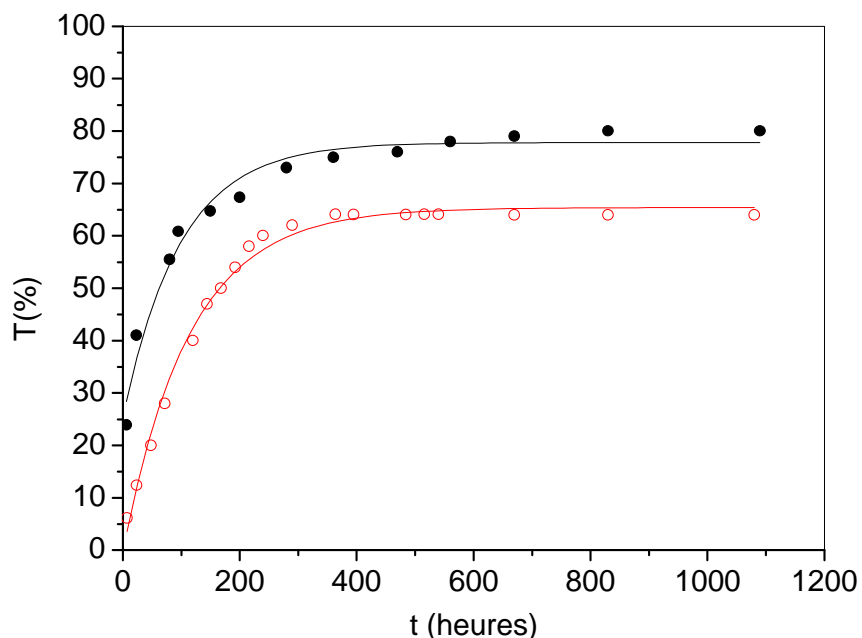
Les figures II.8 et II.9 représentent l'effet du solvant sur la cinétique de la quaternisation du P4VP4 et P4VP6 par le bromure d'octyle dans deux différents solvants (éthanol et sulfolane).

Les figures II.8 et II.9 nous permettent de constater que la cinétique dans le sulfolane ( $\epsilon = 42$  à  $25$  °C) est plus rapide que celle se déroulant dans l'éthanol ( $\epsilon = 24$  à  $25$  °C). Le taux de quaternisation maximum dans le sulfolane est supérieur à celui dans l'éthanol cela est dû à la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) élevée du sulfolane. La constante de vitesse initiale ( $k_0$ ) pour la cinétique de la quaternisation du P4VP4 dans l'éthanol est égale à  $1,07 \cdot 10^{-3}$   $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$  et pour le P4VP4 par le  $C_8Br$  réalisé dans le sulfolane est égale  $3,3 \cdot 10^{-5}$   $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ .



**Figure II.8:** Effet du solvant sur la cinétique de la quaternisation de P4VP4 par le bromure d'octyle.

▼: P4VP4 dans le sulfolane [10], ▼: P4VP4 dans l'éthanol,



**Figure II.9:** Effet du solvant sur le taux de la quaternisation du P4VP6 par le bromure d'octyle.

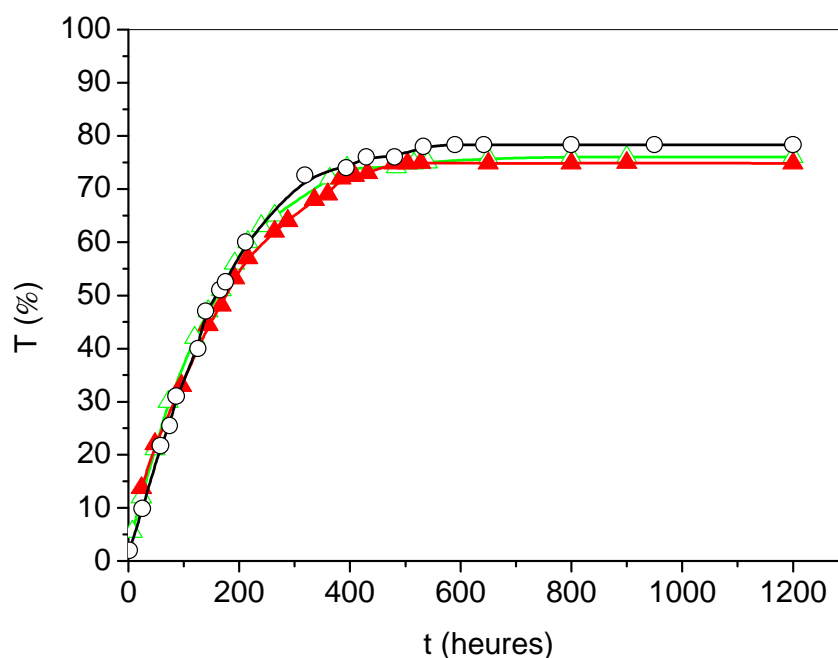
●: P4VP6 dans le sulfolane [10], ○: P4VP6 dans l'éthanol.

Au début de la réaction de la quaternisation, les unités pyridiniques sont solvatées par le bromure d'octyle. Puis une évolution de la solvation préférentielle s'opère, car la concentration en agent alkylant diminue, et les unités quaternisées qui apparaissent sont très bien solvatées par le solvant. Ainsi, une diminution de solvation par le bromure d'octyle des groupes qui n'ont pas réagi a lieu, et il en découle une diminution de la constante de vitesse en cours de la réaction de quaternisation ainsi qu'un blocage de la quaternisation lorsque les unités pyridiniques ne sont plus accessibles.

Dans le DMF, les taux maximums sont supérieurs à 100 %. Le DMF présente l'inconvénient d'être réactif vis-à-vis des sites azotés du P4VP.

### II.6.6. Effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la cinétique de la quaternisation

La figure II.10 illustre l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la cinétique de la quaternisation de P4VP3 par le C<sub>8</sub>Br, C<sub>12</sub>Br dans l'éthanol comparé à un travail effectué dans notre laboratoire de P4VP3 par le C<sub>16</sub>Br [9].



**Figure II.10:** Effet de la longueur de la chaîne alkyle sur le taux maximum de la quaternisation du P4VP3 dans l'éthanol à 70 °C.  
○: P4VP3 par C<sub>16</sub>Br[9], △: par C<sub>8</sub>Br, ▲: par C<sub>12</sub>Br.



La figure II.10 montre que la longueur de la chaîne alkyle n'influe ni sur la cinétique ni sur le taux max de la quaternisation du P4VP3 par le C<sub>8</sub>Br, C<sub>12</sub>Br et C<sub>16</sub>Br dans l'éthanol à 70 °C. Les constantes de vitesses initiales sont  $3,96.10^{-5}$ ;  $3,92.10^{-5}$  et  $3,94.10^{-5}$  L.mol<sup>-1</sup> .s<sup>-1</sup> respectivement. Par contre Boucher et al. [16-17] ont constaté lors de la quaternisation du P4VP3 par le bromure de méthyle (C<sub>2</sub>Br), le bromure de propyle (C<sub>3</sub>Br) et le bromure de butyle (C<sub>4</sub>Br) dans le sulfolane, des différences significatives dans les constantes de vitesses initiales. Ils ont trouvé respectivement  $91,02.10^{-5}$ ;  $31,57.10^{-5}$  et  $27,47.10^{-5}$  L.mol<sup>-1</sup> .s<sup>-1</sup>. Les constantes de vitesses initiales augmentent avec la longueur des chaînes alkyles pour les courtes chaînes puis se stabilisent pour les fortes chaînes à partir de C<sub>8</sub> à C<sub>16</sub>. Ceci est dû à l'effet stérique des chaînes alkyles longues.

### **II.6.7. Préparation des copolymères P4VP- C<sub>8</sub>Br**

Après 17 jours de la réaction de quaternisation réalisée selon le mode opératoire décrit dans la partie (II.6.1.3.), nous chassons l'excès de solvant. La solubilisation des copolymères a été réalisée dans un excès de chloroforme. La précipitation a été effectuée dans l'hexane. La filtration du produit obtenu a été réalisée sous vide. L'opération de solubilisation précipitation est répétée plusieurs fois.

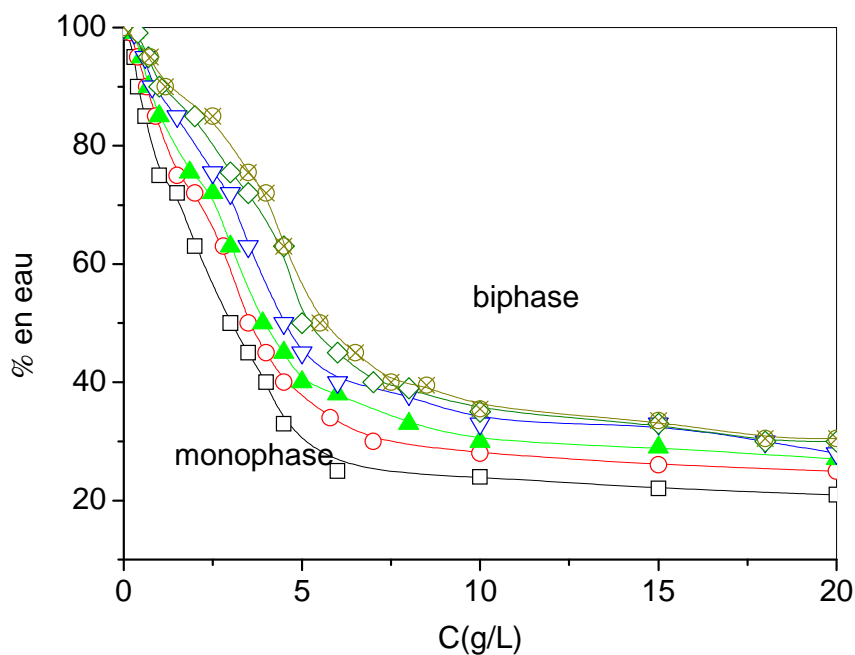
### **II.6.8. Caractérisation des copolymères poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)**

#### **II.6.8.1. Diagramme de phases**

Les diagrammes de phases ont été effectués afin d'estimer la capacité du P4VP-C<sub>8</sub>Br à se dissoudre dans l'eau.

Une solution mère de copolymère P4VP-C<sub>8</sub>Br dans l'éthanol absolu à une concentration de 25 mg/mL est préparée. D'autres solutions de diverses concentrations ont été obtenues par dilution de la solution mère. Les dilutions ont été faites à partir d'un mélange eau/ éthanol. Six tailles de P4VP-C<sub>8</sub>Br: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP2-C<sub>8</sub>Br, P4VP3-C<sub>8</sub>Br, P4VP4-C<sub>8</sub>Br, P4VP5-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br ont été choisies pour voir l'influence de la taille de P4VP-C<sub>8</sub>Br sur sa solubilité dans le mélange eau-éthanol. Les diagrammes de phases ont été établis par observation visuelle des échantillons. Des observations ont été faites entre 1 et 3 jours.

Les diagrammes de phases ont été réalisés dans un intervalle de concentration en copolymère (0,01 mg/mL – 20 mg/mL). Les diagrammes de phases apparaissent en reliant sur la figure II.11 les points représentant la variation du pourcentage en eau dans le mélange eau/éthanol en fonction de la concentration pondérale des copolymères.



**Figure II.11:** Diagrammes de phases des copolymères P4VP-C<sub>8</sub>Br en fonction du % eau dans un mélange eau-éthanol.

□: P4VP1, ○ : P4VP2, △: P4VP3, ▽: P4VP4, ◇: P4VP5, ⊗: P4VP6 .

La figure II.11 montre un domaine monophasique et un domaine biphasique (précipité - solution) pour les six copolymères. Les solutions ne sont homogènes que pour de très faibles concentrations en copolymère. Le tableau II.10 regroupe les différentes valeurs critiques de la solubilité et les pourcentages d'eau pour les différents copolymères utilisés.

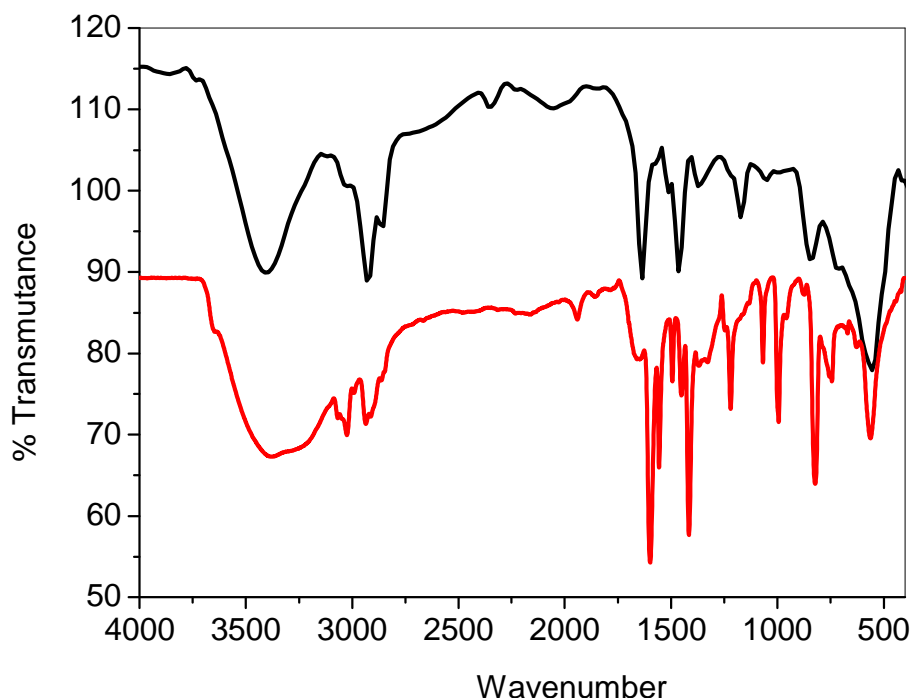
**Tableau II.10:** Les valeurs critique de la solubilité pour les différents copolymères

Copolymères	C (g/L)	% eau
P4VP1-C <sub>8</sub> Br	5	30
P4VP2-C <sub>8</sub> Br	7	31
P4VP3-C <sub>8</sub> Br	8	33
P4VP4-C <sub>8</sub> Br	9	34
P4VP5-C <sub>8</sub> Br	10	36
P4VP6-C <sub>8</sub> Br	10	36

Le tableau II.10 décrit l'effet de la taille du P4VP-C<sub>8</sub>Br sur leur solubilité et montre que la solubilité diminue avec la taille des chaînes macromoléculaires, ce qui n'est pas le cas pour le P4VP homopolymère où la solubilité est indépendante de la longueur de la chaîne macromoléculaire [18]. Ceci nous permet de dire que le caractère hydrophobe est responsable de la solubilité car le mécanisme de ce dernier est affecté par la balance hydrophile/hydrophobe du système. Le taux de quaternisation et la solubilité évoluent en sens inverse en fonction de la taille, donc les sites chargés ne sont pas responsables de la solubilité.

### II.6.8.2. Analyse par Infrarouge des copolymères P4VP-C<sub>8</sub>Br

La figure II.12 représente le spectre IR des copolymères P4VP-C<sub>8</sub>Br. Le spectre montre la présence de fonctions azotées libres et azotées quaternisées. Les principales bandes caractéristiques sont données dans le tableau II.11.



**Figure II.12:** Spectres Infra-rouge du poly(4-vinylpyridine) et poly(4-vinylpyridine) quaternisé  
— P4VP, — P4VP-C<sub>8</sub>Br.

**Tableau II.11:** Caractéristiques Infra-rouge du copolymère P4VP-C<sub>8</sub>Br.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
1640	Pyridine quaternisée
1375	Liaisons C-N d'amines tertiaires
1469	Liaisons C-C du noyau aromatique
2925	Liaisons C-H vibration d'élongation

Le spectre du P4VP-C<sub>8</sub>Br est caractérisé par l'apparition d'une bande d'absorption à 1640 cm<sup>-1</sup> correspondant à la pyridine quaternisée. Ceci a été confirmé par les données de Rios et al. [19-20].

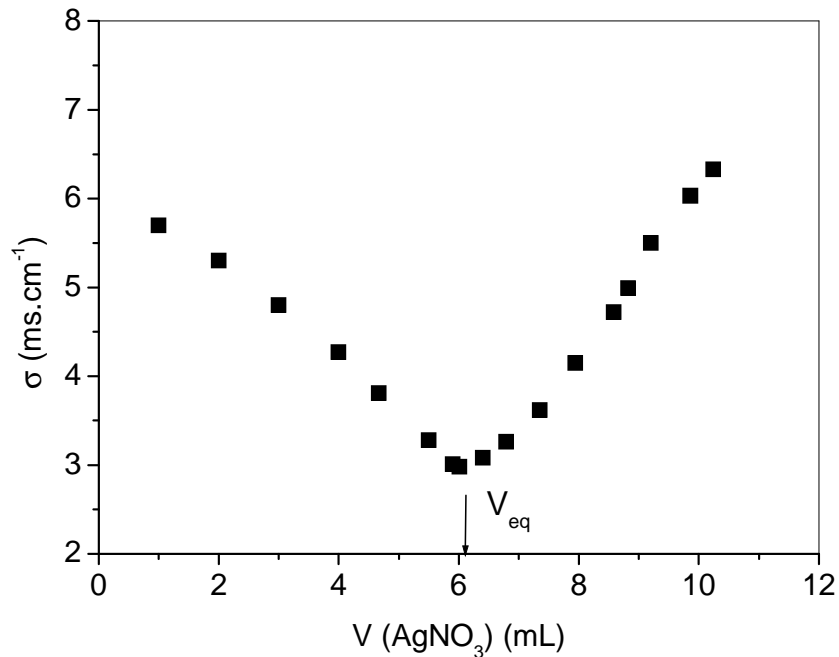
Les bandes à 1469 et 1569 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques du noyau aromatique. Les liaisons C-C aliphatiques saturées apparaissent à 1174 cm<sup>-1</sup>. Les bandes à 2925 et 2856 cm<sup>-1</sup> correspondent à l'élongation des C-H des groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> dans la chaîne principale, et dans la chaîne latérale [21-22].

Les spectres des copolymères P4VP-C<sub>8</sub>Br sont identiques. Nous avons confirmé que l'analyse IR ne donne pas de renseignements sur l'effet de la taille et le taux maximum de la quaternisation car l'infrarouge est une étude qualitative.

### **II.6.8.3. Détermination du taux maximum de la quaternisation du P4VP2-C<sub>8</sub>Br**

#### **II.6.8.3.1. Détermination par conductimétrie**

Une quantité de 50 mg de copolymère est dissoute dans 10 mL d'éthanol absolu, puis complétée à 50 mL avec de l'eau. Le dosage de 25 mL de la solution est réalisé par AgNO<sub>3</sub> 10<sup>-1</sup> M. Le volume équivalent correspond à la quantité totale de bromure et le taux maximum de quaternisation, est ainsi déduit. La figure II.13 représente la courbe du titrage conductimétrique du copolymère P4VP2-C<sub>8</sub>Br (comme exemple).



**Figure II.13:** Courbe du titrage conductimétrique du copolymère P4VP2-C<sub>8</sub>Br.

**Calcul du pourcentage de quaternisation du P4VP2-C<sub>8</sub>Br**

Nous choisissons comme exemple pour le calcul P4VP2-C<sub>8</sub>Br.

V<sub>eq</sub> : Volume équivalent nécessaire pour doser les Br<sup>-</sup> en solution est égale à 6,03 mL.

C<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> : Concentration d'AgNO<sub>3</sub> égal à 10<sup>-1</sup> M.

*Calcul du nombre de moles quaternisés*

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

**A.N:**  $n_{\text{Br}^-} = 6,03 \times 10^{-3} \times 10^{-1}$

$$n_{\text{Br}^-} = 6,03 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

*Calcul de la masse de P4VP quaternisée M<sub>q</sub>*

$$M_q = n_{\text{Br}^-} \times 298 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

**A.N :**  $M_q = 6,03 \times 10^{-4} \times 298$

$$M_q = 0,179 \text{ g}$$

*Calcul de masse de P4VP non quaternisée*

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

**A.N :**  $M_{\text{nq}} = 0,2 - 0,179$

$$M_{\text{nq}} = 2,03 \times 10^{-2} \text{ g}$$

Calcul du nombre de moles de P4VP non quaternisées  $n_{nq}$

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

A.N :  $n_{nq} = 2,03 \times 10^{-2} / 105$

$$n_{nq} = 1,93 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\% \text{ Quaternisation} = \frac{\text{Nombre de moles quaternisées}}{\text{Nombre de moles total}}$$

A.N : T % = 75,71 %.

### II.6.8.3.2. Détermination du taux de quaternisation par RMN<sup>1</sup>H

L'analyse RMN du proton, en phase liquide a été enregistrée à 300 MHz sur un spectromètre Bruker. La figure représente le spectre de P4VP2-C<sub>8</sub>Br obtenu dans le chloroforme deutéré (CDCl<sub>3</sub>).

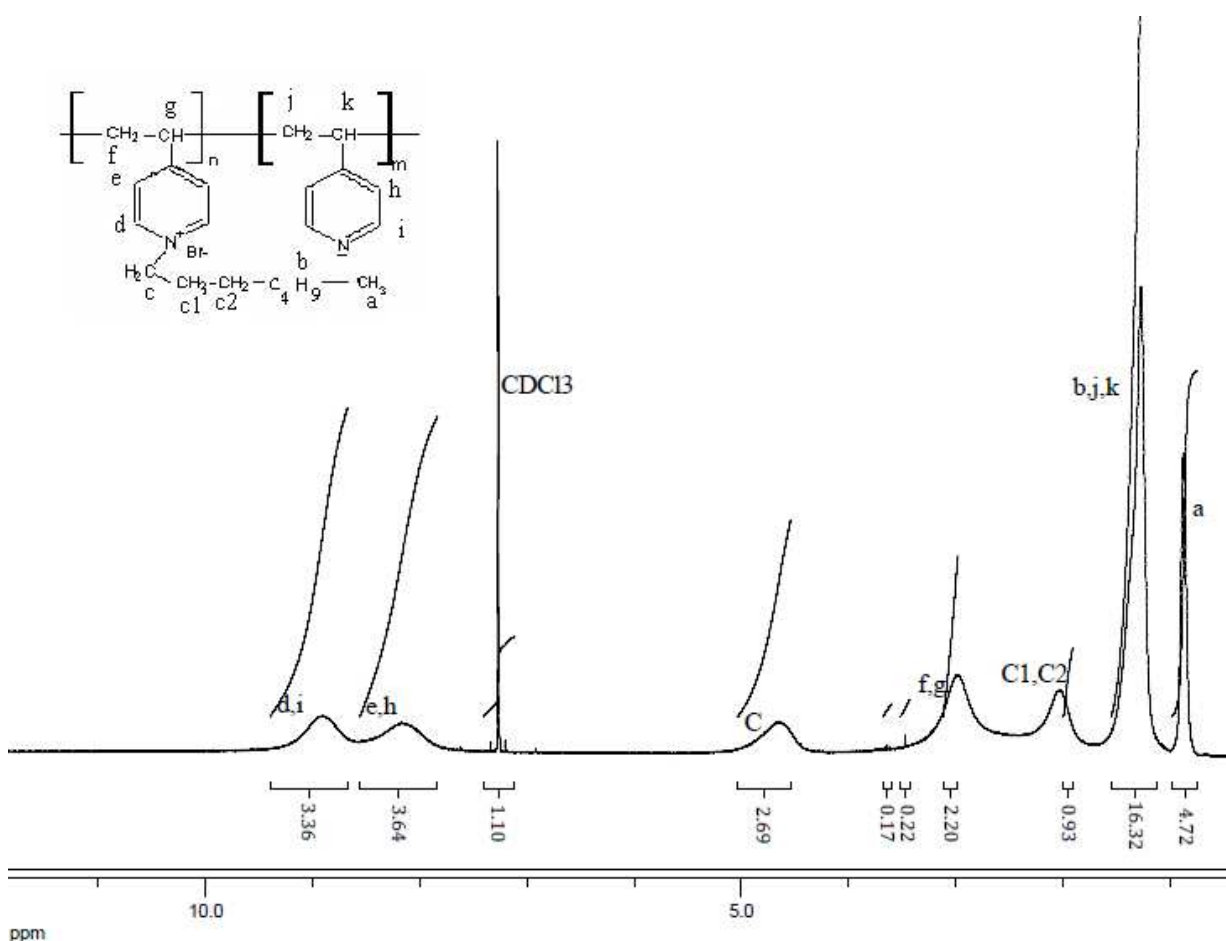


Figure II.14: Spectre RMN<sup>1</sup>H du P4VP2-C<sub>8</sub>Br dans le chloroforme deutéré.

Le spectre indique la présence des différents protons dans la structure du P4VP-C<sub>8</sub>Br sans aucun pic supplémentaire visible.

**Tableau II.12:** Attributions des signaux caractéristiques des protons des copolymères P4VP2-C<sub>8</sub>Br.

$\delta$ (ppm)	Attributions	Intégration
0,90	H <sub>a</sub>	4,72
1,27-1,5	H <sub>b,j,k</sub>	16,32
2,96-3,21	H <sub>f,g</sub>	2,20
4,46-4,59	H <sub>c</sub>	2
1,92-2,01	H <sub>c1, c2</sub>	2
7,5-8,2	H <sub>e,h</sub>	3,64
8,6-8,8	H <sub>d,i</sub>	3,36

Nous remarquons que les signaux sont sous forme de massifs. C'est l'une des caractéristiques des polymères en RMN<sup>1</sup>H. Les protons benzéniques, apparaissent sous forme de massif entre 7,5 - 8,2 et 8,6 - 8,8 ppm.

Les signaux à 4,46 - 4,59 et 1,92 - 2,01 ppm sont attribués aux protons du groupe octyle qui sont plus proches du cycle pyridinium.

Les signaux à 2,96 - 3,21 ppm sont attribués aux protons radicalaires -CH<sub>2</sub>-CH- du copolymère liés aux cycles des pyridines quaternisés.

Les signaux à 1,32 - 1,5 ppm sont attribués aux protons du reste du squelette carboné de l'agent quaternisant, et aux protons radicalaires -CH<sub>2</sub>-CH- du copolymère, liés aux cycles des pyridines non quaternisés.

Le pic très étroit obtenu pour un déplacement chimique de 0,9 ppm correspond au proton du groupe méthyle CH<sub>2</sub> de l'agent quaternisant.

Nos résultats sont conformes avec ceux obtenus par Marat et al. [21-22] lorsqu'ils ont utilisé le P4VP3 quaternisé par le bromure d'octyle pour étudier les interactions entre P4VP3-C<sub>8</sub>Br et les surfactants anioniques.

**Calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère P4VP2- C<sub>8</sub>Br**

Il est aussi possible de calculer le pourcentage de quaternisation des ces copolymère en utilisant les résultats RMN<sup>1</sup>H [9].

$20x + 3y = 27,98$ ; (4,72 + 16,32 + 2,20 + 1+ 1 + 2,69) c'est l'intégration des protons aliphatiques liés au cycle de la pyridine quaternisée et les protons aliphatiques liés au cycle pyridinique non quaternisée

$4x + 4 y = 7$ ; (3,64 + 3,36) c'est l'integration des protons du cycle pyridine quaternisé et non quaternisé. Ou x = proton quaternisé et y = proton non quaternisé

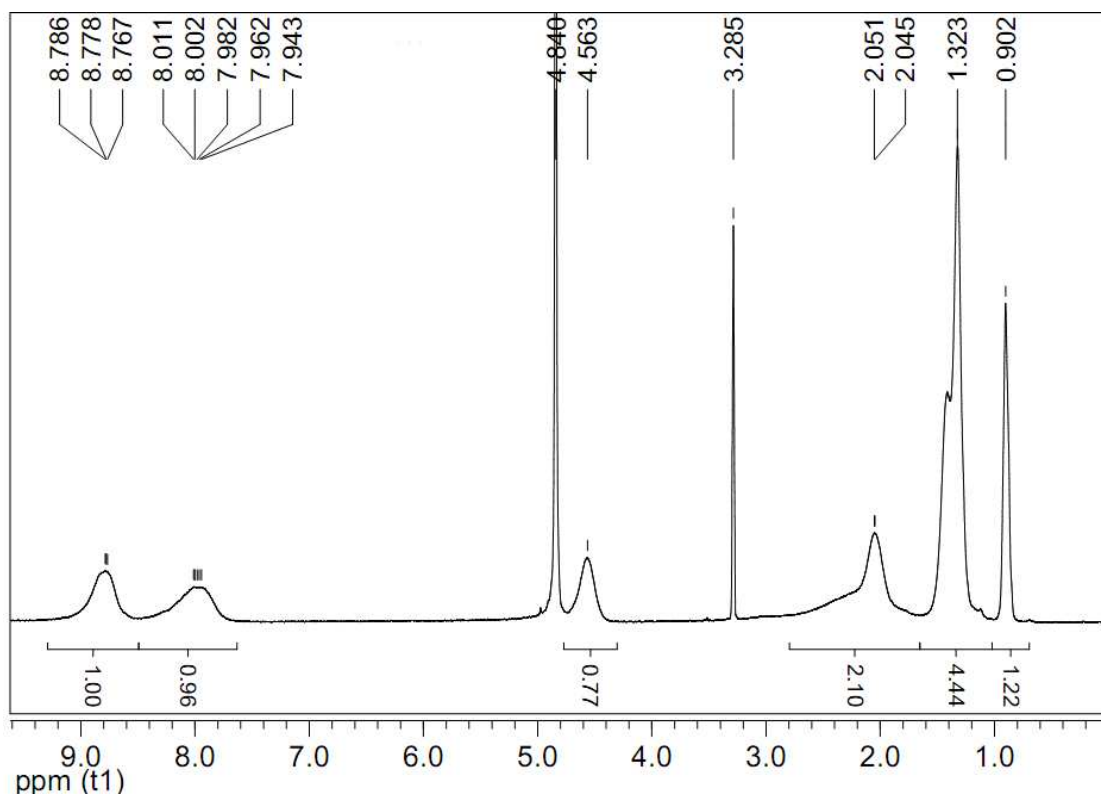
A partir de ces deux équations le pourcentage de la quaternisation se calcule comme suit :

$$X\% = (x/x+y) \times 100$$

$$Y\% = (y/x+y) \times 100$$

Donc : X % = 76,43 %.

Les deux valeurs du taux maximum du copolymère P4VP2-C<sub>8</sub>Br calculées par conductimétrie et RMN<sup>1</sup>H sont comparables  $T_{\max} = 76 \%$ .



**Figure II.15:** Spectre RMN<sup>1</sup>H du P4VP1-C<sub>8</sub>Br.



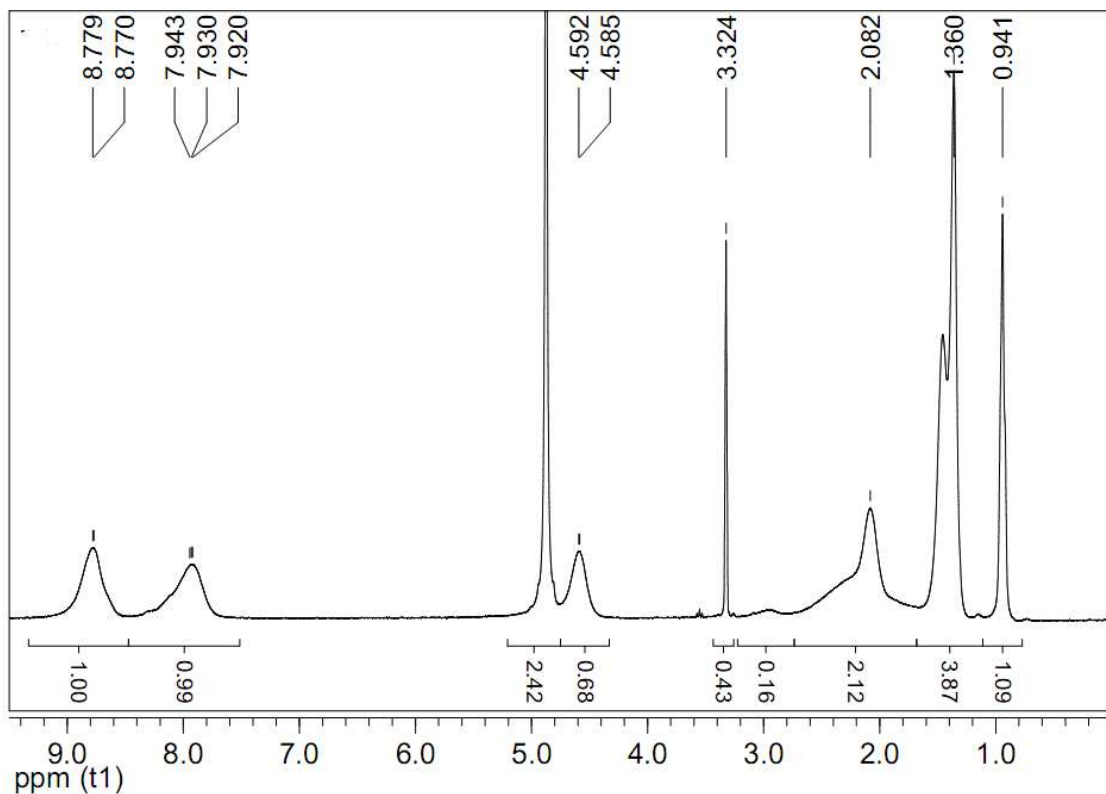


Figure II.16: Spectre RMN<sup>1</sup>H du P4VP4-C<sub>8</sub>Br.

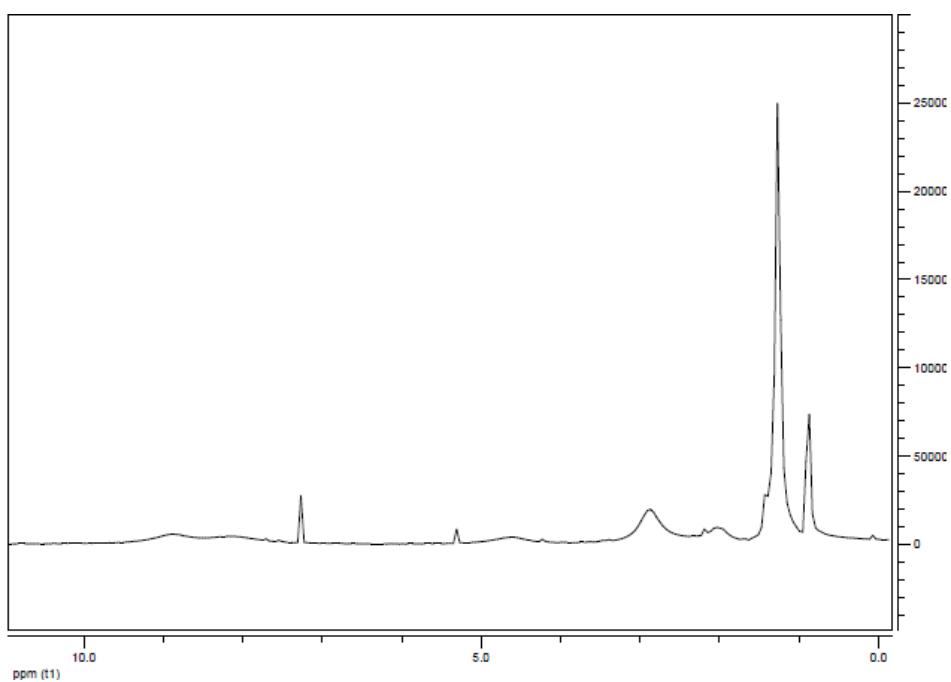


Figure II.17: Spectre RMN<sup>1</sup>H du P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

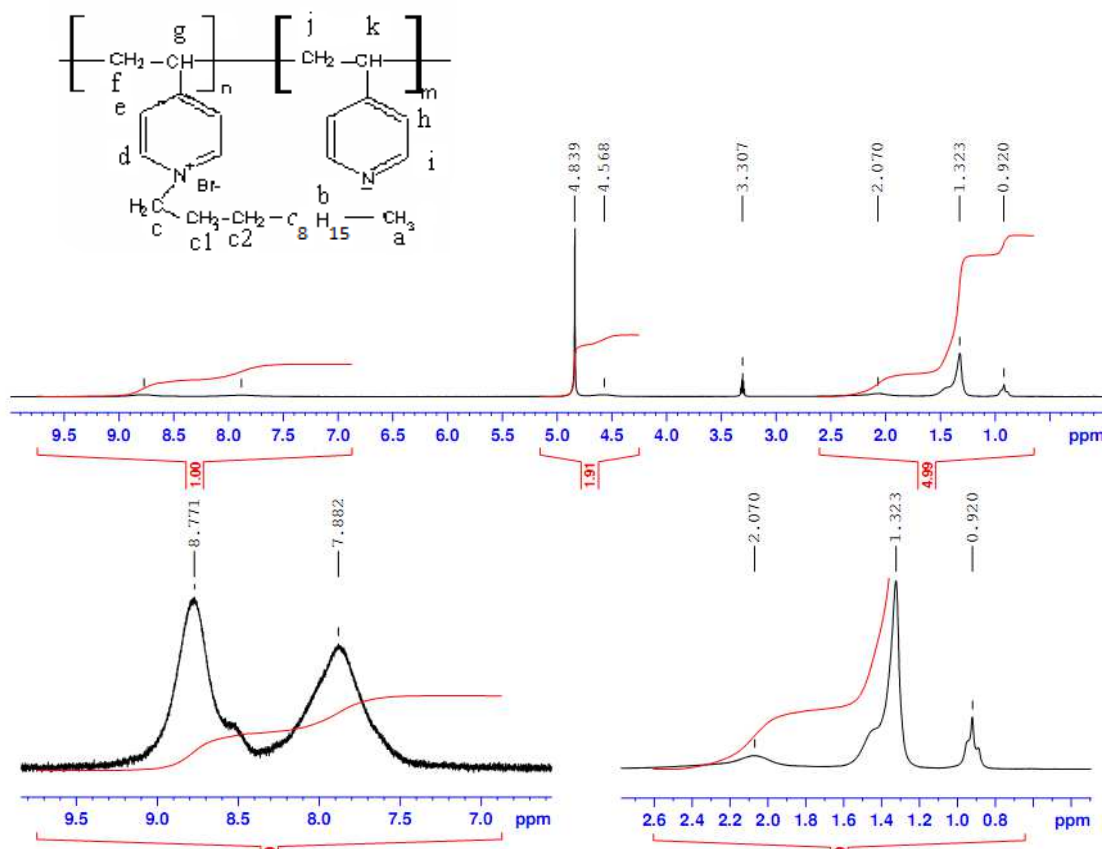


Figure II.18: Spectre RMN<sup>1</sup>H du P4VP3-C<sub>12</sub>Br.

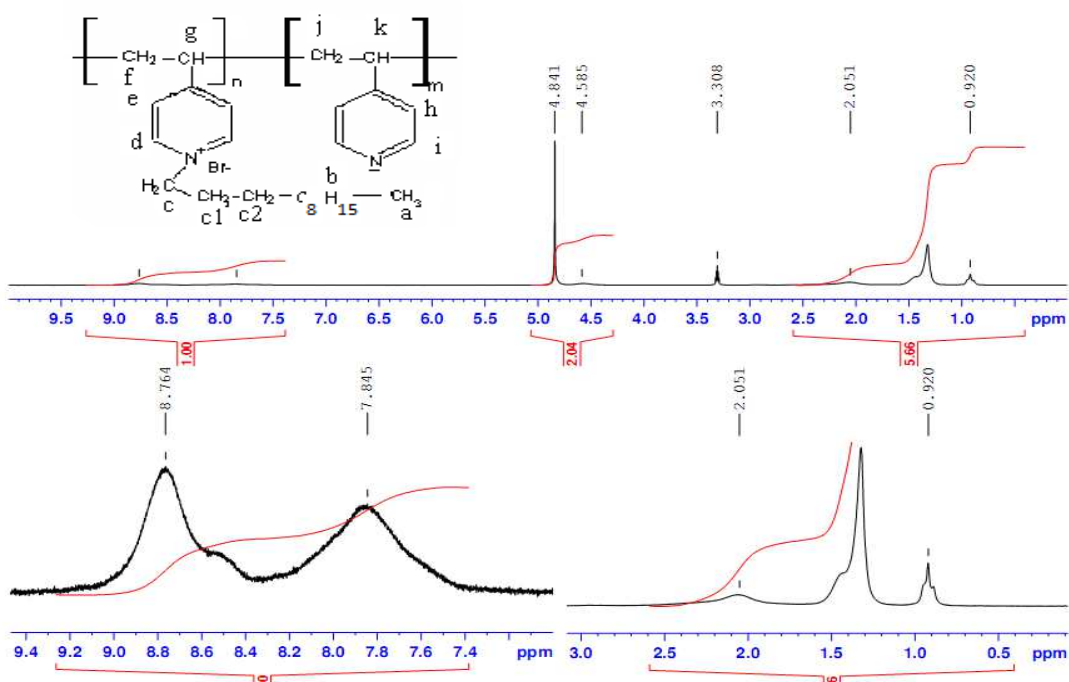


Figure II.19: Spectre RMN<sup>1</sup>H du P4VP1-C<sub>12</sub>Br.

Les spectres des figures II.15, II.16, II.17, II.18, II.19 présentent les mêmes déplacements que ceux obtenus dans la figure II.14. Ils diffèrent dans les intégrations des protons liés à l'atome d'azote quaternisé. Nous rappelons que les spectres présentés sont enregistrés par différents appareils de différents laboratoires.

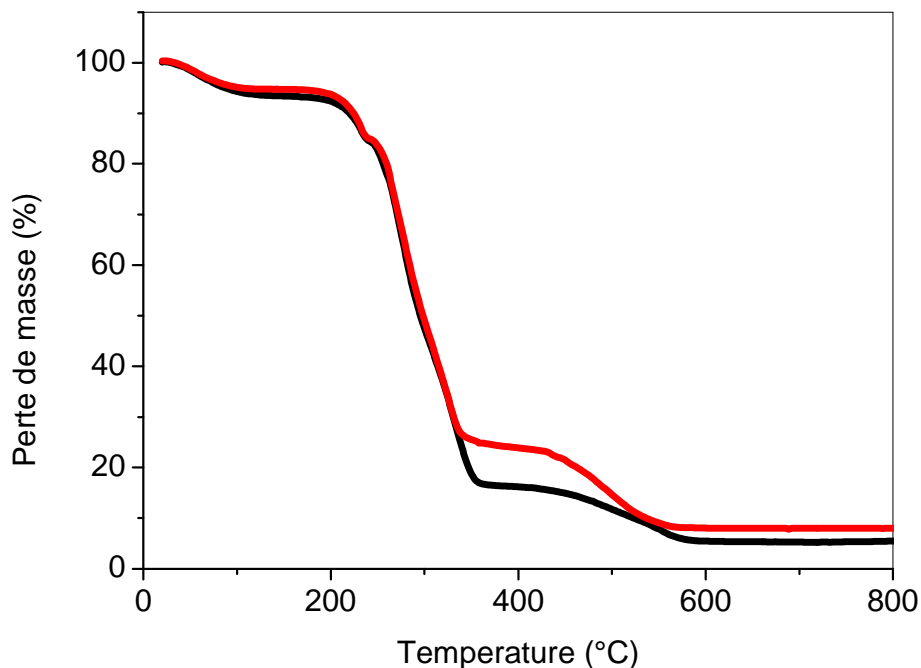
**Tableau II.13:** Les valeurs de  $T_{\max}$  obtenus par RMN<sup>1</sup>H et conductimétrie.

<b>Copolymères</b>	<b><math>M_v \cdot 10^{-4}</math> (g/mol) (P4VP)</b>	<b>Tmax Par RMN<sup>1</sup>H</b>	<b>Tmax Par conductimétrie</b>
P4VP1-C <sub>8</sub> Br	52,70	80,00	82,00
P4VP2-C <sub>8</sub> Br	19,87	76,00	75,71
P4VP3-C <sub>8</sub> Br	11,27	–	74,10
P4VP4-C <sub>8</sub> Br	2,60	70,25	70,00
P4VP5-C <sub>8</sub> Br	0,6	–	65,00
P4VP6-C <sub>8</sub> Br	0,5	64,00	64,00
P4VP1-C <sub>12</sub> Br	52,70	79,00	80,00
P4VP3-C <sub>12</sub> Br	11,27	68,00	75,00

Les résultats du tableau II.13 montrent que le taux maximum de la quaternisation augmente avec la taille des chaînes macromoléculaires du P4VP. Ils confirment que les chaînes alkyles les plus longues n'influent pas sur le taux maximum de la quaternisation. L'analyse RMN<sup>1</sup>H des copolymères obtenus montre des valeurs du taux maximum proches des valeurs déterminées par conductimétrie.

### II.6.8.3.3. Analyse Thermogravimétrique

La stabilité thermique des copolymères préparés a été étudiée dans l'intervalle de température 35 – 800 °C, sous air. Les courbes thermogravimétriques obtenues pour les copolymères de forte et de faible taille en P4VP sont représentées sur la figure II.20.



**Figure II.20:** Thermogramme du copolymère P4VP-C<sub>8</sub>Br.

— P4VP1-C<sub>8</sub>Br, — P4VP6-C<sub>8</sub>Br

Une perte de masse de 7 % est observée jusqu'à 100 °C correspondant au départ des molécules de solvants tels que le chloroforme, l'hexane, le toluène et l'eau. Une perte brutale de masse apparaît à 200 °C pour les copolymères étudiés. Il a été montré que cette perte brutale de masse est causée par le phénomène de déquaternisation rapide due à la nature de la liaison C-N<sup>+</sup> [23-24]. Nous notons que le pourcentage de poids perdu entre 200 °C et 400 °C, correspond à la quantité de l'agent alkylant C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br contenu dans le copolymère (figure II.20). La dégradation effective des copolymères P4VP1-C<sub>8</sub>Br (82 %), P4VP6-C<sub>8</sub>Br (65 %) a lieu autour de 340 °C. Berthier et al. [25] ont montré qu'au voisinage de 300 °C, l'étape fondamentale de la réaction de dégradation consiste en un transfert de l'électron de l'halogénure à une orbitale π\* du noyau aromatique. Il se forme donc un complexe à transfert

de charge suivi simultanément d'une rupture homolytique de la liaison C-N<sup>+</sup>. La dégradation du squelette principal du copolymère a lieu à partir de 400 °C. La dégradation du copolymère de forte taille est totale à 590 °C et elle est à 550 °C pour le P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

Les pertes de poids de P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br sont 82 % et 65 % respectivement. Ces résultats sont en excellent accord avec les valeurs obtenues par RMN<sup>1</sup>H confirmant ainsi, les valeurs de taux maximum que nous avons calculé à partir du dosage conductimétrique.

## **II.7. Conclusion**

Six tailles de P4VP (P4VP1, P4VP2, P4VP3, P4VP4, P4VP5 et P4VP6) ont été synthétisées par voie radicalaire et caractérisées par IRTF et RMN<sup>1</sup>H. Les masses moyennes ont été déterminées par viscosimétrie. Elles varient entre 52 7000 et 5 000 g/mol, avec un rapport de 105,4.

Le suivi cinétique de la quaternisation des P4VP par les alkyles bromés C<sub>8</sub>Br et C<sub>12</sub>Br nous a permis de conclure que:

- Le taux maximum de la quaternisation et les constantes de vitesses initiales  $k_0$  sont liés à la taille du P4VP;
- Le temps critique pour la quaternisation des P4VP par C<sub>8</sub>Br est de 360 h et est indépendant de la masse moyenne du P4VP;
- La longueur de la chaîne alkyle à partir de C<sub>8</sub>Br n'influe ni sur la cinétique ni sur le taux maximum de la quaternisation du P4VP dans l'éthanol contrairement aux petites chaînes alkyles;
- La cinétique de la quaternisation est influencée par le choix du solvant;
- La solubilité diminue avec la taille des chaînes macromoléculaires qui n'est pas le cas pour P4VP homopolymère. Le caractère hydrophobe est responsable de la solubilité;
- Le taux de quaternisation et la solubilité évoluent en sens inverse en fonction de la longueur de la chaîne. Les sites chargés ne sont pas responsables de la solubilité.

Dans le prochain chapitre, une étude des comportements amphiphiles des copolymères préparés de faible, moyenne et forte taille sera effectuée. Le chapitre qui en suit comporte une application de ces derniers copolymères à la rétention des ions de chrome hexavalent.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Fuoss M., Discs. Faraday Soc. 1951, 11, 125.
- [2] Raine H., Hinshelwood C.N., J. Chem. Soc. 1939, 1378.
- [3] Coleman D., Fuoss M., J. Am. Chem. Soc. 1955, 11, 5472.
- [4] Munschutkin N., Physik. Chem. 1890, 6, 41.
- [5] Morcellet-Sauvage J., Loucheux C., Makromol. Chem. 1975, 176, 315.
- [6] Boucher E., Mollett C., J. Chem. Soc. Faraday Trans 1982, 78, 75.
- [7] Frère Y., Gramain P., Macromol. 1992, 25, 3184.
- [8] Hu G., Wang W., J. Poly. Sci. Part A Polym. Chem. 1993, 31, 3453.
- [9] Belkaid S., Tebbji K., Mansri A., Chetouani A., Hammouti B., Res Chem. Intermed. 2012, 64, 547.
- [10] Deboudt K., Delporte M., Loucheux C., Macromol. Chem. Phys. 1995, 196, 291-302.
- [11] Lee J., Conlon D., J. Amer. Chem. Soc. 1967, 14, 397.
- [12] Yang R., Wang Y., Wang X., He W., Panc C., Eur. Polym. J. 2003, 39, 2029.
- [13] Choukchou-Braham E., Benabadji I., Mansri A., François J., Eur. Polym. J. 2003, 39, 297.
- [14] Choukchou-Braham E., Djamaa Z., Mansri A., J. Macromol. Sci. PAC 2012, 49, 1084.
- [15] Metelko M., Zupan M., J. Macromol. Sci. Chem. 1990, A27, 289.
- [16] Boucher E., Mollett C., J. Polym. Sci. Part. B Polym. Phys. 1977, 15, 283.
- [17] Boucher E., Khosravi E., Mollet C., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979, 175, 1728.
- [18] Mansri A., Choukchou-Braham E., J. Macromol. 2008, 4, 113.
- [19] Ríos H., Marcela D.U., Polym. Int. 2003, 52, 735.
- [20] Ríos H., Ligia G., Beatriz M., Polym. Int. 2001, 50, 858.
- [21] Marat O.G., Sergey G.S., Macromol. Chem. Phys. 2007, 20, 164.
- [22] Marat O.G., Sergey G.S., Alexei R.K., Macromol. Rapid Commun. 2006, 30, 146.
- [23] Silverstein R.M., Wedster F.X. Spectrometric identification of organic compound, Wiley, New York, 1998, 103.
- [24] Borah P., Dutta A., Res. Chem. Intermed. 2008, 10: 1007.
- [25] Berthier C., Gorecki W., Minier M., Armand M.B., Chabagno J.M., Rigaud P., Solid State Ionics 1983, 11, 91.

## Chapitre III

Etude des comportements en  
solution aqueuse des copolymères  
de poly(4-vinylpyridine)

### **III.1. Introduction**

L'adsorption des macromolécules aux interfaces présente des intérêts dans de nombreux domaines industriels, formulations thérapeutiques et cosmétiques, les échanges d'ions, la stabilisation des émulsions, la compatibilisation de mélanges de matériaux de polarités très différentes, ou la récupération des fluides pétroliers.... Toutefois son exploitation raisonnée requiert une connaissance précise de la structure chimique du polymère ainsi que son comportement lors de l'adsorption (conformation, taux de recouvrement, ...). Contrairement aux tensioactifs «moléculaires», de nombreux points restent encore à étudier concernant les relations entre la structure chimique et les propriétés tensioactives des macromolécules amphiphiles.

Le comportement des copolymères amphiphiles en solution aqueuse dépend de leur balance hydrophobe/hydrophile [1]. Lorsque les polymères amphiphiles sont utilisés en milieu aqueux, ils présentent une propriété très étudiée qui est leur caractère associatif, conséquence de l'effet hydrophobe s'exerçant sur leurs parties peu ou non polaires, principalement des chaînes hydrocarbonées. L'agrégation de ces chaînes se manifeste alors de manière intermoléculaire ou intramoléculaire et les deux modes présentent un intérêt aussi bien fondamental que pratique [2].

Le poly(4-vinylpyridine) quaternisé par une longue chaîne alkyle latérale et portant des sites cationiques est capable de développer en présence d'eau des associations intramoléculaires qui conduisent à la formation de micro-domaines hydrophobes [3-5].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption à l'interface air/eau des copolymères à base de poly(4-vinylpyridine) quaternisé par des chaînes alkyles à huit et à douze chaînons ( $C_8Br$  et  $C_{12}Br$ ). Trois techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier ces propriétés associatives concernant ces copolymères en solution:

- La tensiométrie permet d'apporter des informations sur l'activité à l'interface des copolymères utilisés.
- La balance de Langmuir pour étudier de la structure et la stabilité des monocouches à l'interface air/eau.
- La mise en évidence des micro-domaines hydrophobes par spectroscopie de fluorescence.

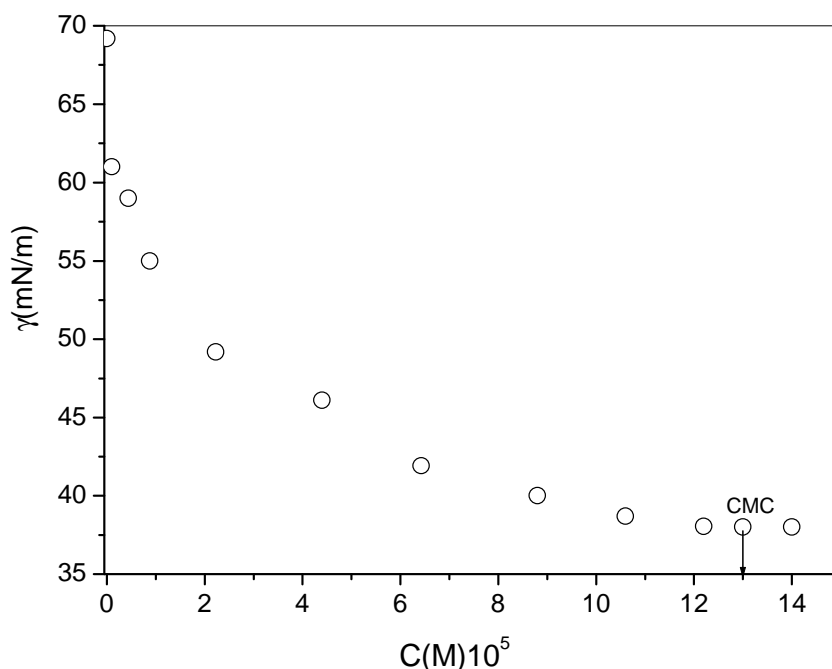


## III.2. Comportement tensiométrique

### III.2.1. Comportement tensiométrique en solution aqueuse du chlorure de N-dodecyl pyridinium

Nous avons analysé le comportement tensiométrique du chlorure de N-dodecyl pyridinium (DPC) utilisé comme molécule amphiphile modèle.

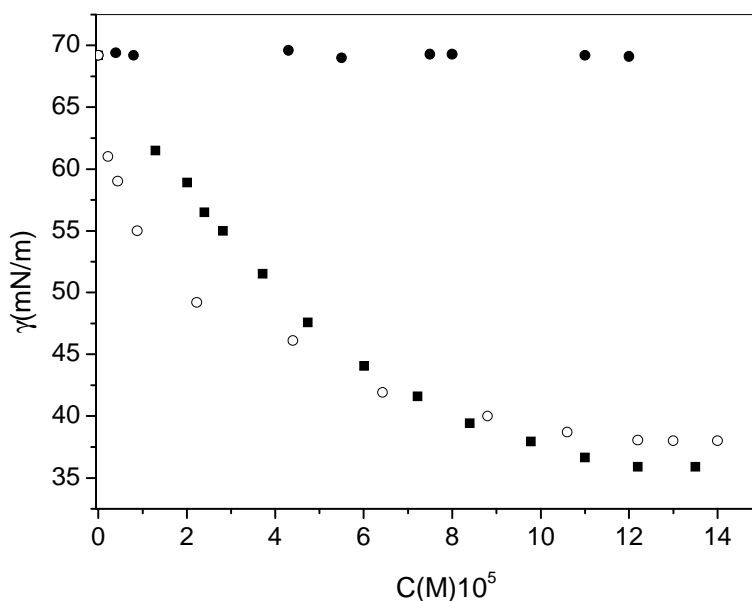
L'évolution de la tension superficielle de la solution de ce tensioactif en fonction de la concentration de la molécule amphiphile, évoque un comportement tensioactif classique: la diminution de  $\gamma$  avec l'augmentation de la concentration jusqu'à atteindre un palier indique la formation de micelles (Figure III.1). La valeur critique correspondante à cette évolution est de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-2}$  g/L ( $1,3 \cdot 10^{-4}$  M) et elle est en accord avec les résultats de la littérature [6].



**Figure III.1:** Variation de la tension superficielle de la solution de chlorure de N-dodecyl pyridinium (DPC) en fonction de sa concentration

### III.2.2. Comportement tensiométrique en solution aqueuse du poly(4-vinylpyridine) et de ses dérivés

La Figure III.2 montre la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en polymère P4VP1 de  $M_v = 527\,000$  g/mol, en copolymère P4VP1- $C_8Br$  et en DPC amphiphile moléculaire, dans une solution aqueuse.



**Figure III.2:** Evolution de la tension superficielle des solutions du polymère seul, du copolymère et de la molécule modèle.

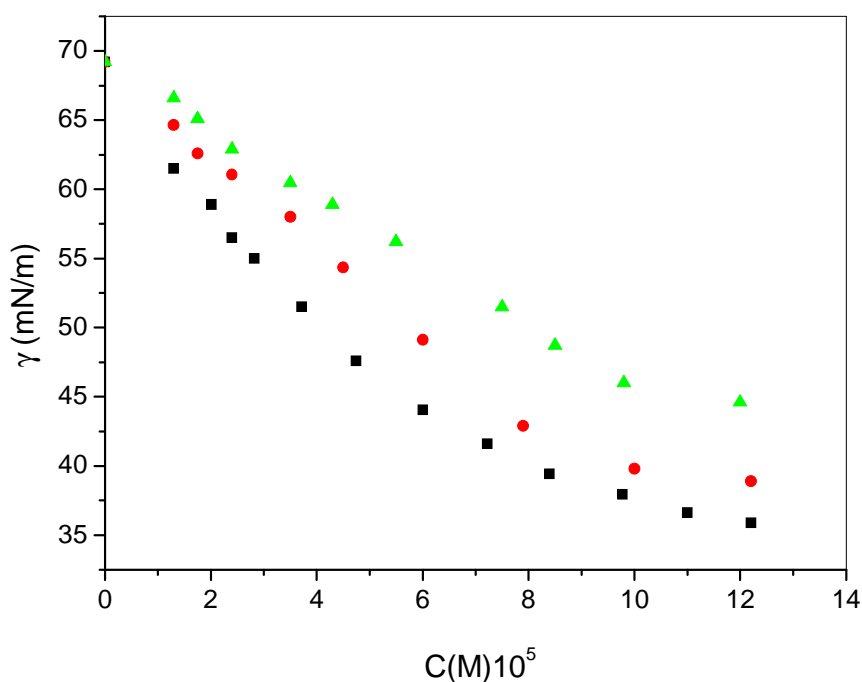
■: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, ●: P4VP1, ○: DPC

La figure III.2 montre clairement la différence entre le P4VP1 qui ne possède nullement un caractère tensioactif et le P4VP1 alkylé qui lui présente un effet notable sur la tension superficielle de la solution. La comparaison de ces deux courbes permet de mettre en évidence le caractère amphiphile apporté par les chaînes alkyles greffées sur le P4VP1 ainsi que son acquisition de propriétés d'un polysavon. En effet, le P4VP1 alkylé présente une tensioactivité comparable à celle du DPC. Des comportements similaires étaient observés lors de l'adsorption dans le cas du chitosane modifié [7].

### III.2.3. Effet de la taille des chaînes macromoléculaires

Afin d'examiner l'influence de la masse macromoléculaire des copolymères sur leur comportement tensioactif, nous avons réalisé une étude tensiométrique des trois copolymères: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP4-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br de masses moyennes viscosimétriques respectives 527 000 g/mol, 26 000 g/mol et 5000 g/mol. .

La figure III.3 illustre la variation de la tension superficielle des trois copolymères en fonction de la concentration en copolymère à l'interface air/eau à 25 °C.



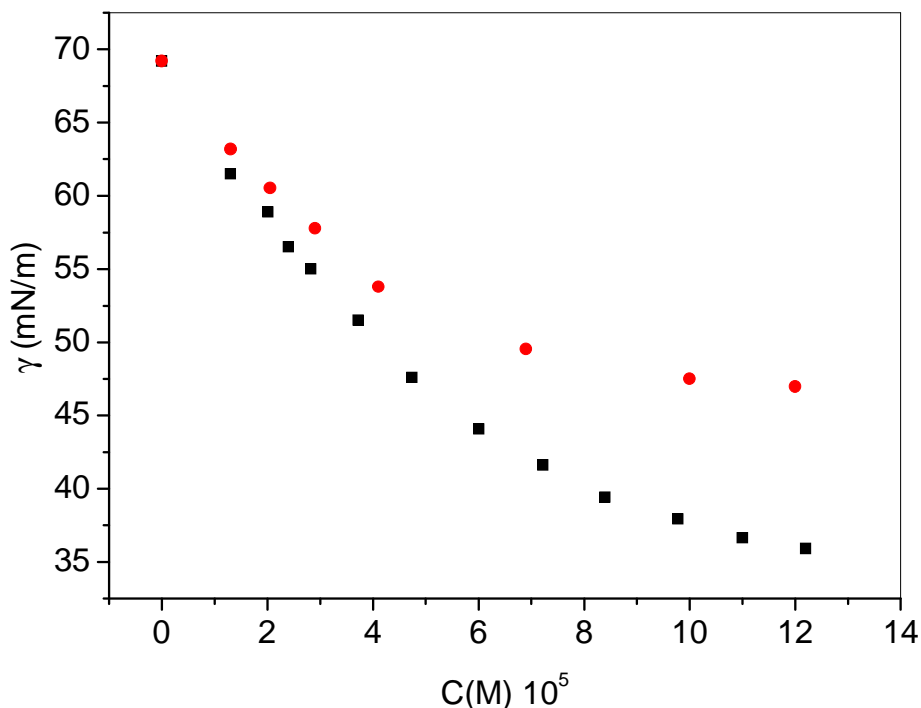
**Figure III.3:** Variation de la tension superficielle de P4VP-C<sub>8</sub>Br en fonction de la concentration à l'interface air/eau à 298,15 K.

■: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, ●: P4VP4-C<sub>8</sub>Br, ▲: P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

Les trois copolymères présentent en solution aqueuse un comportement tensioactif légèrement élevé avec la taille du copolymère, la diminution de la tension superficielle est plus significative pour les copolymères P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP4-C<sub>8</sub>Br et elle l'est moins pour le P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

Le même phénomène a été observé par Díez-Pascual et al. [8] lorsqu'ils ont étudié le comportement du poly (propylène glycol) (PPG) de différentes masses macromoléculaires (400, 2000 et 4000 g/mol) en solution aqueuse. Ils ont constaté une diminution de la tension de surface en fonction de la concentration pour les trois polymères utilisés. Ils ont montré que le polymère de forte masse macromoléculaire présente une forte activité à la surface contrairement à celui de faible masse, ce qui révèle un fort caractère surfactant du polymère utilisé.

### III.2.4. Effet de la longueur de la chaîne alkyle



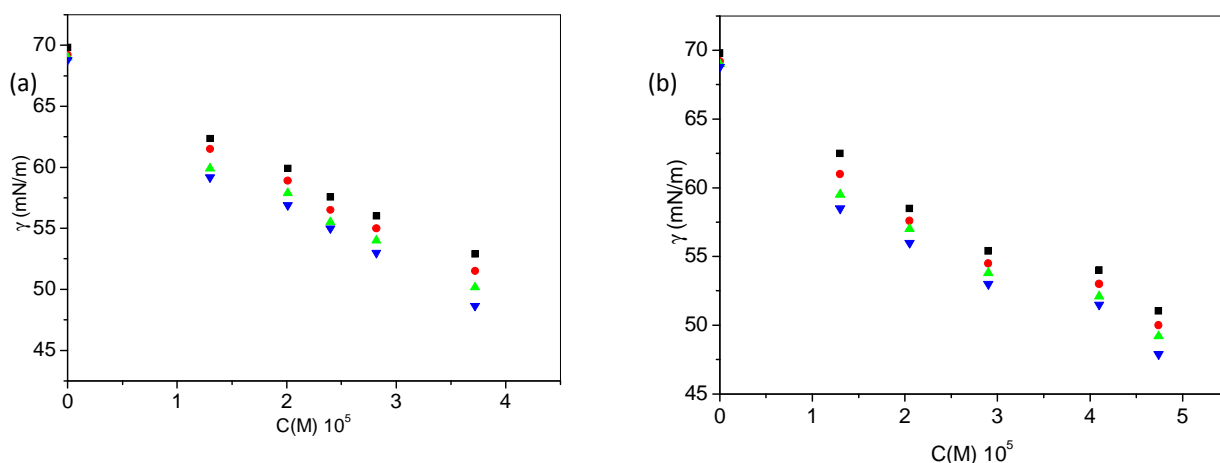
**Figure III.4:** Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration à 298,15 K.

■: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, ●: P4VP1-C<sub>12</sub>Br.

Afin de montrer l'effet de la chaîne alkyle, nous avons tracé la figure III.4 qui présente la variation de la tension de surface en fonction de la concentration de P4VP1-C<sub>8</sub>Br et de P4VP1-C<sub>12</sub>Br à 298,15 K. Les deux copolymères montrent un caractère tensioactif en comparant avec la figure III.2. Cependant, plus la longueur de chaîne latérale est grande plus l'activité de surface est moins prononcée. Ce comportement a été précédemment décrit par Urzua et al. [9], qui ont attribué ceci à des phénomènes d'associations intramoléculaires à mesure que la chaîne latérale de copolymère augmente ou par l'adoption d'une conformation telle que la partie hydrophobe soit protégée par la partie hydrophile [10].

### III.3. Etude thermodynamique du processus d'adsorption du poly(4-vinylpyridine) quaternisé à l'interface air/eau

L'étude thermodynamique de l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en copolymère à différentes températures (Figure III.5) a été réalisée pour les deux copolymères P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP1-C<sub>12</sub>Br qui diffèrent seulement par la longueur de leur chaîne latérale. Les courbes de la figure III.5 mettent clairement en évidence l'effet notable de la température sur l'activité de surface de chaque copolymère, à savoir, plus la température augmente et plus leur comportement tensioactif est important.



**Figure III.5:** Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en copolymères à différentes températures.

(a) P4VP1-C<sub>8</sub>Br, (b) P4VP1-C<sub>12</sub>Br

■: 283,15 K, ●: 298,15 K, ▲: 308,15 K, ▼: 318,15 K.

Afin de quantifier le processus d'adsorption, il a été nécessaire de déterminer l'excès de concentration à la surface ( $\Gamma$ ), à partir de la relation de Gibbs (Equation III.1). Cette valeur est fonction de la tangente de la courbe de la tension de surface  $\gamma$  en fonction de la concentration  $C$  comme l'indique l'équation de Gibbs.

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad (\text{III.1})$$

### *Chapitre III: Etude des comportements en solution aqueuse des copolymères de poly(4-vinylpyridine)*

Les courbes de la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration sont ajustées en utilisant l'équation (III.2) de Von Szyszkowski [11] au moyen de la méthode des moindres carrés pour des concentrations en polymère inférieures à  $4.10^{-5}$  mol/L. Au-delà de cette concentration l'interface est considérée partiellement saturée et la pente  $\frac{d\gamma}{dC}$  est proche de zéro [10,12].

$$\gamma = \gamma^{\circ} - \gamma^{\circ}B \log \left[ \left( \frac{C}{A} \right) + 1 \right] \quad (\text{III.2})$$

Cette expression est d'origine empirique et dont la validité est assez large [12-16]. Elle permet d'ajuster les données expérimentales de la tension superficielle, avec une bonne approximation lorsque  $\frac{C}{A} \gg 1$  et la pression de surface  $\Delta\gamma$  est supérieure à 20 mN/m [14].

$\gamma^{\circ}$  étant la tension de surface entre les phases pures avant l'ajout du copolymère.

A et B sont les paramètres empiriques de Szyszkowski, A est relié à l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  et B à l'aire occupée par molécule à l'interface  $\sigma$ . Les valeurs de ces deux paramètres calculées grâce au logiciel Matlab, pour les deux copolymères, sont représentées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1:** Les paramètres empiriques de Szyszkowski des copolymères P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP1-C<sub>12</sub>Br à différentes températures.

<b>T(K)</b>	<b>Copolymères</b>	<b>Ax 10<sup>5</sup></b>	<b>B</b>
283,15	P4VP1-C <sub>8</sub> Br	2,678	0,284
	P4VP1-C <sub>12</sub> Br	0,614	0,108
298,15	P4VP1-C <sub>8</sub> Br	2,470	0,280
	P4VP1-C <sub>12</sub> Br	0,540	0,107
308,15	P4VP1-C <sub>8</sub> Br	2,205	0,277
	P4VP1-C <sub>12</sub> Br	0,470	0,106
318,15	P4VP1-C <sub>8</sub> Br	2,003	0,274
	P4VP1-C <sub>12</sub> Br	0,372	0,102

Lorsque la température est constante, les valeurs des paramètres A et B diminuent avec l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles, ce qui évoque un effet considérable de la taille de la chaîne latérale sur l'aire interfaciale par unité de répétition.

### Chapitre III: Etude des comportements en solution aqueuse des copolymères de poly(4-vinylpyridine)

En effet, selon Szyszkowski le paramètre B est constant pour les amphiphiles moléculaires si les molécules sont orientées verticalement vers la phase air à l'interface air/eau, ce qui n'est pas le cas pour notre système. Un effet similaire a été rapporté pour l'adsorption des polyélectrolytes cationiques à l'interface air/eau [12]. Nous avons observé également pour chaque copolymère individuel une diminution du paramètre A mais une très légère baisse du paramètre B avec l'augmentation de la température. Ceci évoque un effet de la température sur le processus d'adsorption; de fait que; l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au paramètre A.

La dérivée de la tension superficielle par rapport à la concentration dans l'équation de Szyszkowski conduit à l'équation suivante:

$$\frac{d\gamma}{dC} = -\frac{\gamma^{\circ} B}{C + A} \quad (\text{III.3})$$

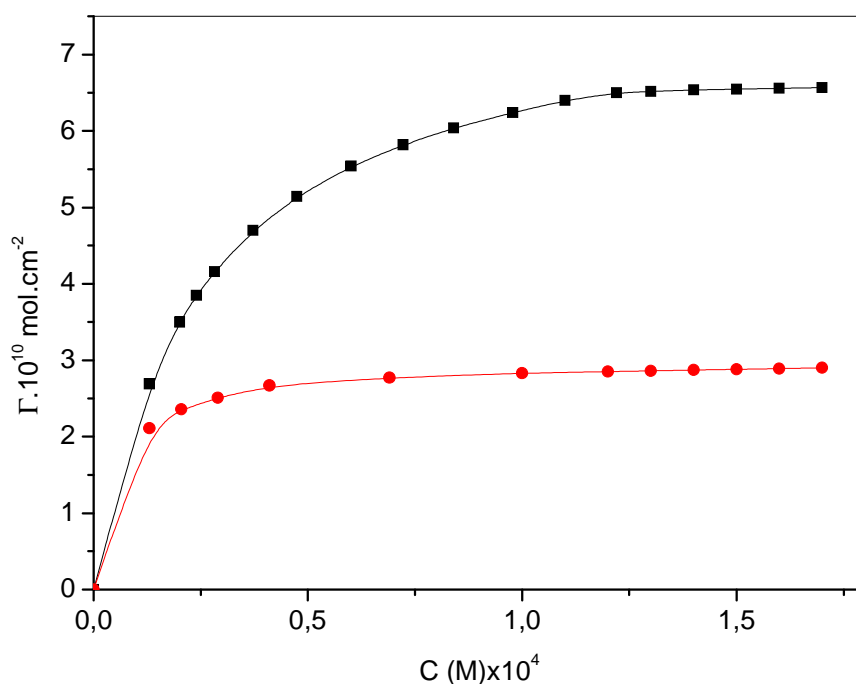
Ainsi donc, la relation de Gibbs-Szyszkowski (III.4) donnée ci-après, reliant  $\Gamma$  aux paramètres A et B est obtenue, en remplaçant l'expression de  $\frac{d\gamma}{dC}$  (III.3) dans la relation de Gibbs (III.1).

$$\Gamma = \frac{\gamma^{\circ} B C}{R T(C + A)} \quad (\text{III.4})$$

Cette relation (III.4) permet donc de calculer, pour des concentrations élevées, l'excès de concentration maximum à la surface, noté  $\Gamma^{\infty}$ , donné par l'équation (III.5) lorsque  $C \gg A$ .

$$\Gamma^{\infty} = \frac{\gamma^{\circ} B}{R T} \quad (\text{III.5})$$

En effet, des profils de saturation de type de Langmuir sont obtenus en traçant  $\Gamma$  en fonction de la concentration pour les deux copolymères P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP1-C<sub>12</sub>Br comme le montre la figure III.6.



**Figure III.6:** Variation de l'excès de la concentration à la surface en fonction de la concentration à 298,15 K.

■: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, ●: P4VP1-C<sub>12</sub>Br.

La figure III.6 montre qu'aux faibles concentrations en copolymère la variation de  $\Gamma$  est presque linéaire tandis qu'aux valeurs élevées de  $C$ , l'excès de concentration à la surface devient indépendant de la concentration en copolymère pour atteindre la valeur limite  $\Gamma^\infty$ . D'autre part, l'aire minimale occupée par unité de monomère à l'interface, notée  $\sigma$ , peut être calculée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\Gamma^\infty N_a} \quad (\text{III.6})$$

$N_a$  étant le nombre d'Avogadro.

Les paramètres  $\Gamma^\infty$  et  $\sigma$ , déterminés pour chaque copolymère étudié à différentes températures sont regroupés dans le tableau III.2. Les valeurs obtenues de  $\Gamma^\infty$  augmentent avec la diminution de la longueur de la chaîne alkyle, ce qui évoque la présence de plus de copolymères à la surface saturée lorsque ce dernier porte des chaînes latérales plus courtes et



par la suite une meilleure adsorption de ces polysavons à courte chaîne latérale. Le même phénomène est observé pour ces copolymères étudiés à l'interface eau/chloroforme [9].

D'autre part, nous avons noté une évolution des valeurs de  $\sigma$  avec la longueur des chaînes alkyles à température constante et de même en augmentant la température. Cette augmentation des valeurs de  $\sigma$  révèle que plus la chaîne latérale est importante et plus elle a tendance à adopter une conformation étendue parallèle à l'interface comme le suggèrent Rios et al. [5,12] et dont les valeurs rapportées sont en bon accord avec celles trouvées dans notre cas. Ce type de macromolécules est soumis à deux influences :

- l'effet hydrophobe avec comme résultat la formation de micro-domaines
- la tendance des parties hydrophobes à s'adsorber à l'interface pour minimiser leur contact avec l'eau

Les différences entre micro-domaines et micelles sont donc importantes et liées à la structure même de ces organisations. Le repliement de la macromolécule conduit à une conformation compacte, plus stable alors que les formations micellaires ont moins de contraintes et sont le siège d'une grande mobilité moléculaire avec des échanges rapides entre micelles qui peuvent avoir une durée de vie moyenne courte. La pénétration de l'eau dans les micro-domaines est donc défavorisée par rapport aux micelles [2,8].

Afin de mettre en évidence l'impact de ces deux influences sur l'adsorption, nous nous sommes inspirés des travaux de Rosen et al. [14] sur les surfactants et les phénomènes interfaciaux en utilisant la relation III.7 qui permet de calculer l'enthalpie libre standard globale d'adsorption  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ .

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -2,303 RT [pC_{20} + 1,744] - (\gamma_{C_{20}} - \gamma_0) / \Gamma^{\infty} \quad (\text{III.7})$$

Cette équation montre que  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  est la somme de deux contributions négatives  $\Delta G_1^{\circ}$  et  $\Delta G_2^{\circ}$  (Equation III.8):

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = \Delta G_1^{\circ} + \Delta G_2^{\circ} \quad (\text{III.8})$$

avec:

$$\Delta G_1^{\circ} = -2,303 RT [pC_{20} + 1,744]$$

$$\Delta G_2^{\circ} = -(\gamma_{C_{20}} - \gamma_0) / \Gamma^{\infty}$$

**Chapitre III: Etude des comportements en solution aqueuse des copolymères de poly(4-vinylpyridine)**

-Le premier terme noté  $\Delta G^{\circ}_1$ , est rapporté à l'efficacité d'adsorption, il traduit l'enthalpie libre standard de transfert d'unité de monomère par mole de la solution à l'interface.

-Le deuxième terme, noté  $\Delta G^{\circ}_2$ , mesure la force avec laquelle a lieu l'adsorption, il est relié à l'accommodement ou l'organisation d'une unité de monomère à l'interface.

Le paramètre  $pC_{20}$  dans cette relation est défini tel que  $pC_{20} = \ln(1/C_{20})$ , il est obtenu par extrapolation à concentration  $C_{20}$  et  $\gamma_{C_{20}}$ , à partir de la courbe  $\gamma = f(\ln C)$ . La concentration,  $C_{20}$ , est la concentration pour laquelle la solution est très proche de la saturation, lorsque  $\gamma_{C_{20}}$  est égale à une valeur inférieure de 20 unités de la valeur  $\gamma^{\circ}$  [5,17].

Les valeurs  $pC_{20}$ , ainsi que  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ,  $\Delta G^{\circ}_1$  et  $\Delta G^{\circ}_2$ , pour les deux copolymères sont récapitulées dans le tableau III.2. Le paramètre  $pC_{20}$  relié à l'enthalpie libre standard  $\Delta G^{\circ}_1$  est d'autant plus grand lorsque la chaîne latérale est petite ce qui se traduit par le fait que le copolymère P4VP1-C<sub>8</sub>Br exige la plus basse concentration pour saturer la solution.

**Tableau III.2:** Paramètres d'adsorption de Gibbs-Szyszkowski

T (K)	Copolymères	$\Gamma^{\infty} \cdot 10^{10}$ mol.cm <sup>-2</sup>	$\sigma$ (Å <sup>2</sup> )	$pC_{20}$	$-\Delta G^{\circ}_1$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta G^{\circ}_2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
283,15	P4VP1-C <sub>8</sub> Br	8,42	19,72	4,36	33,09	2,37	35,46
	P4VP1-C <sub>12</sub> Br	3,21	51,72	4,09	31,63	6,23	37,86
298,15	P4VP1-C <sub>8</sub> Br	7,82	21,23	4,38	34,96	2,55	37,51
	P4VP1-C <sub>12</sub> Br	2,98	55,70	4,13	33,55	6,70	40,25
308,15	P4VP1-C <sub>8</sub> Br	7,47	22,22	4,42	36,36	2,67	39,03
	P4VP1-C <sub>12</sub> Br	2,86	58,05	4,17	34,89	6,99	41,88
318,15	P4VP1-C <sub>8</sub> Br	7,13	23,28	4,46	37,79	2,80	40,59
	P4VP1-C <sub>12</sub> Br	2,65	62,66	4,22	36,33	7,54	43,87

Les valeurs négatives de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  montrent que l'adsorption de ces copolymères est spontanée et favorable par l'augmentation de température dans les deux cas.

Les valeurs des deux contributions du  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  suivent une évolution opposée en l'occurrence  $\Delta G^{\circ}_1$  augmente avec la longueur de la chaîne, alors que,  $\Delta G^{\circ}_2$  diminue. Ces valeurs obtenues

sont cohérentes avec le comportement tensioactif observé (Figure III.4) pour les deux copolymères et illustrent encore mieux ce phénomène caractéristique des polysavons. Par conséquent, les valeurs de  $\Delta G^\circ_1$  suggèrent que le P4VP1-C<sub>8</sub>Br est plus efficace que le P4VP1-C<sub>12</sub>Br et celles de  $\Delta G^\circ_2$  indiquent que le processus de déploiement des chaînes à la surface s'accroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. Il s'agit d'une compétition entre les deux phénomènes: adsorption à l'interface interprétée par  $\Delta G^\circ_2$  et la formation de microdomaine du copolymère en solution comptabilisée par  $\Delta G^\circ_1$ . D'après les résultats obtenus par ces deux paramètres, il est clair de déduire que le deuxième phénomène, l'intramécilisation l'emporte sur le processus d'adsorption normal. L'existence des microdomaines est bien en accord avec les résultats observés par fluorescence. Cependant, en analysant la figure III.4, nous pouvons déduire, que le P4VP1-C<sub>8</sub>Br est plus tensioactif que le P4VP1-C<sub>12</sub>Br en solution ce qui ne reflète pas les résultats obtenus pour l'enthalpie libre standard d'adsorption pour le P4VP1-C<sub>8</sub>Br et qui sont supérieures à celles de P4VP1-C<sub>12</sub>Br à différentes températures. En effet, la formation de microdomaines en solution se trouve favorisée par des chaînes latérales de douze carbones ce qui se traduit par des  $\Delta G^\circ_{1(P4VP1-C8Br)}$  inférieures à  $\Delta G^\circ_{1(P4VP1-C12Br)}$ , mais en même temps l'adsorption de ces longues chaînes est plus importante à l'interface air/eau afin de minimiser au maximum le contact avec la phase hydrophile ce qui donne  $\Delta G^\circ_{2(P4VP1-C8Br)}$  supérieure à  $\Delta G^\circ_{2(P4VP1-C12Br)}$ .

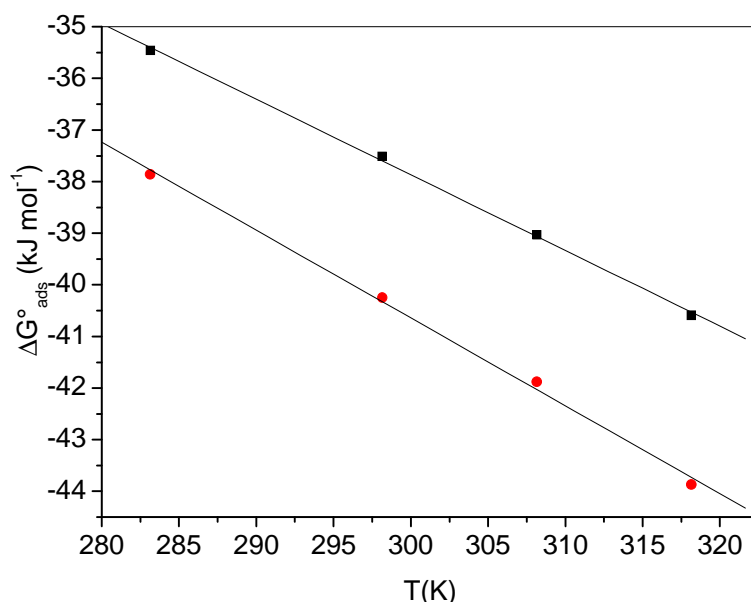
La somme de ces deux processus compétitifs pour chacun de ces deux polyelectrolytes donne des  $\Delta G^\circ_{ads(P4VP1-C12Br)}$  inférieures à  $\Delta G^\circ_{ads(P4VP1-C8Br)}$  à différentes températures ce qui est dû probablement à un processus d'adsorption plus stable pour le P4VP1-C<sub>12</sub>Br par rapport à son analogue P4VP1-C<sub>8</sub>Br.

La figure III.7 représente la variation de  $\Delta G^\circ_{ads}$  en fonction de la température de P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP1-C<sub>12</sub>Br. Nous observons que les courbes sont linéaires. L'entropie standard d'adsorption,  $\Delta S^\circ_{ads}$ , est calculée à partir des pentes suivant la relation III.9.

Nous constatons que le désordre augmente avec la longueur de la chaîne latérale, ce qui suggère que plus la chaîne latérale est courte, plus la capacité de maintenir la structure ordonnée est grande à l'interface.

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T\Delta S^\circ_{ads} \quad (III.9)$$

Les valeurs positives de  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  reflètent que les copolymères adoptent à l'interface une structure moins ordonnée qu'en solution, ce qui est en accord avec les résultats décrit par Wang et al. [18]. En effet, ce type de système a la capacité de former des microdomaines hydrophobiques en solution pour minimiser le contact avec l'eau. Cette capacité augmente avec la longueur de la chaîne latérale. Ainsi, en migrant à l'interface, le copolymère perd en qualité d'ordre, probablement en adoptant une nouvelle structure ayant les groupements pyridiniums hydrophiles [9] pointant dans l'eau et la partie hydrophobe étendue aléatoirement à l'air dans une ampleur qui dépend de la chaîne latérale [19]. A noter aussi que les  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  de chaque copolymère est plus favorable sous l'effet de l'augmentation de la température qui fait augmenter le désordre.

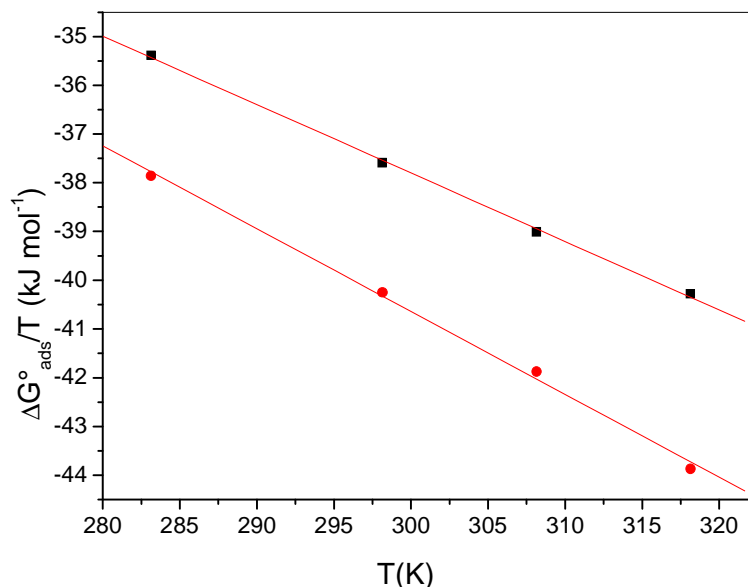


**Figure III.7:** Variation de l'enthalpie libre d'adsorption en fonction de la température

■: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, ●: P4VP1-C<sub>12</sub>Br.

Les valeurs de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  reportées dans le Tableau III.3, sont déterminées, en considérant  $\Delta S^{\circ}_{ads}$ , constante dans l'intervalle de température étudié, à partir de la relation III.10 de Gibbs-Helmholtz. La pente  $\frac{d(\Delta G^{\circ}_{ads}/T)}{dT}$  est obtenue en traçant la courbe  $\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{T} = f(T)$  (Figure III.8) pour chaque copolymère.

$$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -T^2 \frac{d(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / T)}{dT} \quad (\text{III. 10})$$



**Figure III.8:** Variation de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}/T$  avec la température

■: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, ●: P4VP1-C<sub>12</sub>Br.

**Tableau III.3:** Entropies et enthalpies standards à 298,15 K par mol d'unités monomères

Copolymères	$T\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
P4VP1-C <sub>8</sub> Br	41,74	4,38
P4VP1-C <sub>12</sub> Br	50,68	10,13

Le signe positif des deux enthalpies standards indique que le processus d'adsorption est endothermique. Nous pouvons déduire ainsi qu'à l'inverse de la solvation qui est toujours exothermique, les molécules d'eau polaires, dans notre cas, sont expulsées des parties hydrophobes ce qui génère un système désolvaté qui prime sur la solvation des parties hydrophiliques. Ce phénomène est probablement d'autant plus important pour le copolymère P4VP-C<sub>12</sub>Br pour lequel les chaînes latérales peuvent former des microdomaines hydrophobes plus compacts rendant la pénétration des molécules d'eau plus difficile d'où la valeur  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  la plus grande. Ce degré de désolvation a été déjà décrit dans la littérature [9,12] pour d'autres polymères cationiques étudiés à l'interface air/eau ou dans le cas des P4VP

quaternisés à 100 % à l'interface eau/chloroforme. Cependant les valeurs de  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  obtenues pour notre système montrent que ce phénomène ne contribue que faiblement dans le processus d'adsorption par rapport aux valeurs  $140 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $169 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  de l'entropie ( $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ ) respectives de P4VP-C<sub>8</sub>Br et P4VP-C<sub>12</sub>Br. En effet, le terme  $T\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  et en particulier la valeur positive de  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  est le principal responsable de la valeur négative de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ .

### **III.4. Isothermes de compression de monocouches des poly(4-vinylpyridine) quaternisés**

#### **III.4.1. Film Langmuir**

La notion de monocouche apparaît dès le 18<sup>ème</sup> siècle, mais c'est Irving Langmuir, prix Nobel (1932), qui commença à s'intéresser aux propriétés thermodynamiques des films ainsi formés. La technique d'obtention des films de Langmuir consiste à dissoudre une quantité connue de la substance amphiphile dans un solvant organique volatil non miscible à l'eau. Dans notre cas un mélange chloroforme/méthanol (90/10: v/v) a été utilisé. Une quantité connue de solution est ensuite déposée à l'interface eau-air. Une fois que le solvant s'est évaporé, une barrière mobile, placée à l'interface, diminue l'aire totale et comprime le film, les molécules se rapprochent les unes des autres jusqu'à la formation d'un film dense. Cette compression est suivie grâce au tracé à température constante de l'évolution de la pression de surface notée  $\pi$  en fonction de l'aire moyenne occupée par molécule noté A. Nous obtenons ainsi des isothermes de compression bidimensionnelles qui se révèlent être l'étape fondamentale à toute étude postérieure du film.

#### **III.4.2. Isotherme de compression**

Déterminer une isotherme de compression consiste à mesurer à une température déterminée, la pression de surface. La pression de surface  $\pi$ , est définie comme la différence entre la tension superficielle de l'eau pure  $\gamma_0$  et celle de l'eau couverte de la monocouche  $\gamma$  :

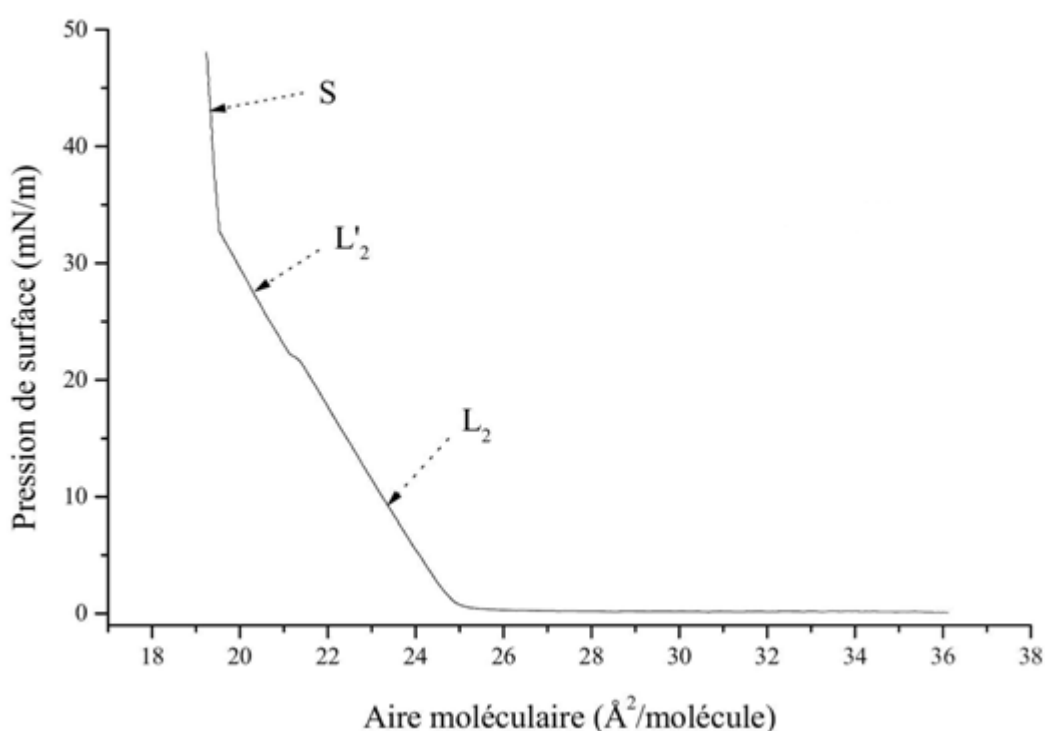
$$\pi = \gamma_0 - \gamma \text{ (en mN/m)}$$

La pression de surface est déterminée par la méthode de Wilhelmy qui consiste à mesurer la force qui s'exerce sur une lame verticale de dimensions connues, généralement un papier filtre, dont l'une des extrémités est plongée dans le liquide et l'autre est reliée à un capteur de force (voir Annexes).

L'évolution de la pression de surface  $\pi$  en fonction de l'aire moyenne par molécule à température constante constitue les isothermes bidimensionnelles  $\pi = f(A)$  qui permettent

d'étudier les propriétés thermodynamiques des films de Langmuir en repérant la présence éventuelle de transitions de phases. Chaque plateau marque la coexistence de deux phases, c'est la signature d'une transition du premier ordre. Une rupture de pente indique au contraire une transition du deuxième ordre.

Une isotherme schématique, typique d'un acide gras, est représentée (Figure III.9) pour décrire les changements de phases caractéristiques d'un film bidimensionnel. La pression de surface est tracée en fonction de l'aire moyenne par molécule.



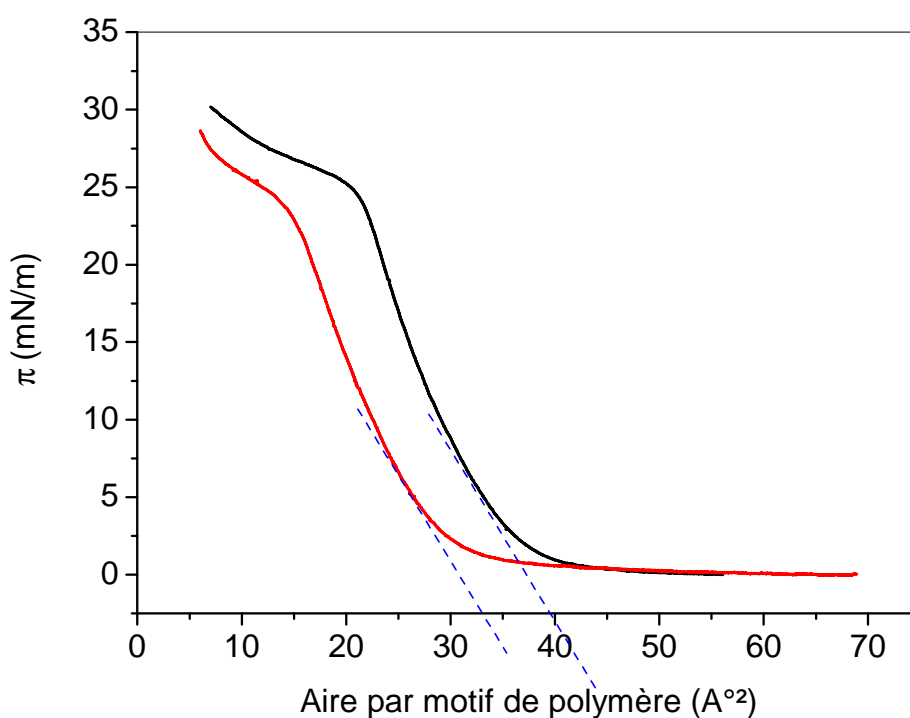
**Figure III.9:** Isotherme généralisée d'un acide gras [20,21].

Si nous considérons l'exemple d'un acide gras [20,21] nous remarquons qu'aux grandes aires par molécule, le film est à l'état gazeux: les molécules sont séparées par de grandes distances, les forces d'interactions intermoléculaires sont alors négligeables.

Pour des aires plus faibles, les molécules commencent à interagir (phase L<sub>2</sub>), une première transition est perceptible au travers d'un court plateau à une pression de surface de 21 mN/m; le film passe en phase L'<sub>2</sub> qui se distingue de la phase L<sub>2</sub> par un changement de direction d'inclinaison des chaînes. Une transition de phase, caractérisée par une rupture de

pe, est détectée à 31 mN/m. La monocouche est en phase S dans laquelle les chaînes hydrocarbonées sont verticales et forment un réseau compact quasi hexagonal [22,23]. Lorsque la densité surfacique des molécules est maximale, une faible variation de l'aire moléculaire conduit à la destruction du film et à la formation d'agrégats tridimensionnels. Ce point est appelé le point de collapse du film, sa pression est notée  $\pi_{col}$ .

### III.4.3. Effet de la masse molaire du poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)



**Figure III.10:** Isothermes de compression du poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) de différentes masses sur une sous-phase eau pure à 20 °C.

— P4VP1-C<sub>8</sub>Br, — P4VP4-C<sub>8</sub>Br

La Figure III.10 présente les isothermes de compression obtenues pour les deux copolymères de poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP4-C<sub>8</sub>Br déposés sur une sous-phase d'eau pure. Nous notons que les deux copolymères ont des taux de quaternisation proches, 80 % pour le P4VP1-C<sub>8</sub>Br et 70 % pour le second polymère mais diffèrent par leurs masses viscosimétriques qui sont de 527000 g/mol et de 26000 g/mol



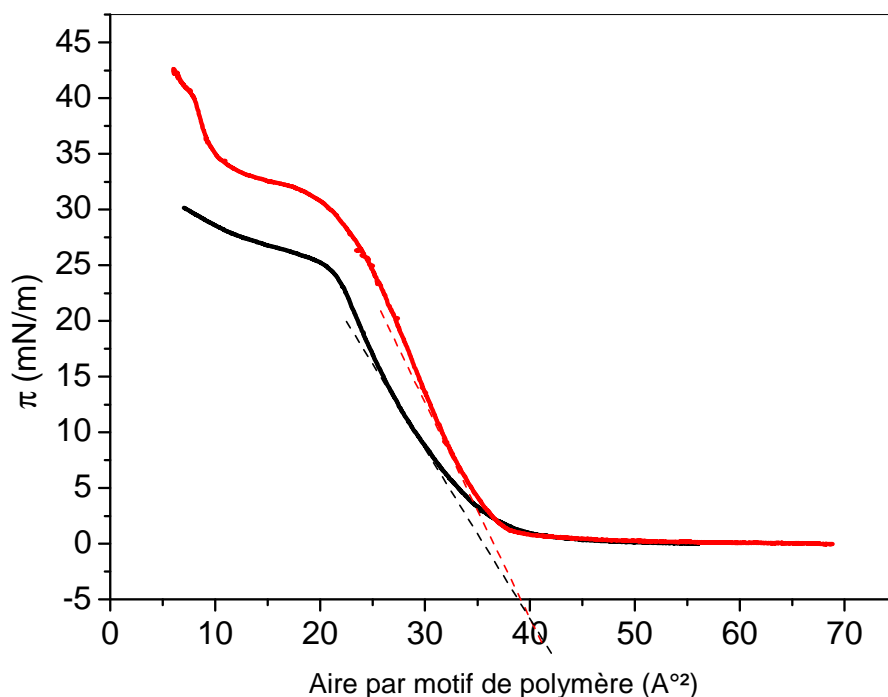
respectivement. L'aire moléculaire moyenne correspond à l'aire par unité de répétition du polymère tenant en compte le pourcentage de quaternisation par la chaîne hydrocarbonée bromée. L'allure générale des deux isothermes est la même, elles sont légèrement décalées en aire moléculaire. En effet, la première montée de pression de surface annonçant une phase de type liquide condensé est observée à  $39 \text{ \AA}^2$  pour le P4VP1-C<sub>8</sub>Br alors qu'elle est à  $35 \text{ \AA}^2$  pour le P4VP4-C<sub>8</sub>Br.

Ensuite les deux monocouches exhibent le même comportement jusqu'à  $25 \text{ mN/m}$ , pression à laquelle elles subissent une transition de premier ordre, marquée par l'apparition d'un pseudo-plateau de pression de surface. La pression de surface augmente ensuite jusqu'à atteindre une pression voisine de  $30 \text{ mN/m}$  et une aire moyenne par motif voisine de  $10 \text{ \AA}^2$ . L'aire moyenne par motif en phase condensée obtenue en extrapolant la partie correspondante de l'isotherme à  $0 \text{ mN/m}$  est de  $40 \text{ \AA}^2$  pour le P4VP1-C<sub>8</sub>Br et de  $32,5 \text{ \AA}^2$  pour le P4VP4-C<sub>8</sub>Br. Ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues dans la littérature [24]. Elles sont légèrement supérieures à l'aire moyenne d'un motif pyridinium voisine de  $28 \text{ \AA}^2$  ce qui est cohérent avec la présence des anions probablement hydratés au voisinage des monomères [24]. Nous notons aussi que la compressibilité des deux monocouches en phase condensée est la même. Le pseudo-plateau de pression de surface observé à environ  $25 \text{ mN/m}$  a été attribué par Salfer et al. [25] à la transition d'une monocouche à une tricouche, comme l'ont montré les observations AFM et les mesures par ellipsométrie réalisées par les auteurs. Ils ont par ailleurs mis en évidence d'importants effets de relaxation de polymères à l'interface.

En conclusion, l'effet de la masse molaire du copolymère P4VP-C<sub>8</sub>Br est mineur. En effet, les aires par motif en phase condensée, la pression de surface du pseudo-plateau de transition de phase et la pression de collapse sont très semblables pour les deux polymères étudiés.

#### **III.4.4. Effet de la longueur de la chaîne alkyle**

Nous avons réalisé des isothermes avec des copolymères poly(4-vinylpyridine) de masse molaire identique  $52\,7000 \text{ g/mol}$  ayant des chaînes latérales avec un même taux de quaternisation,  $80 \%$ , mais de longueur différente: Octyle (C<sub>8</sub>) et dodécyle (C<sub>12</sub>) en utilisant l'eau pure comme sous-phase à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figure III.11).



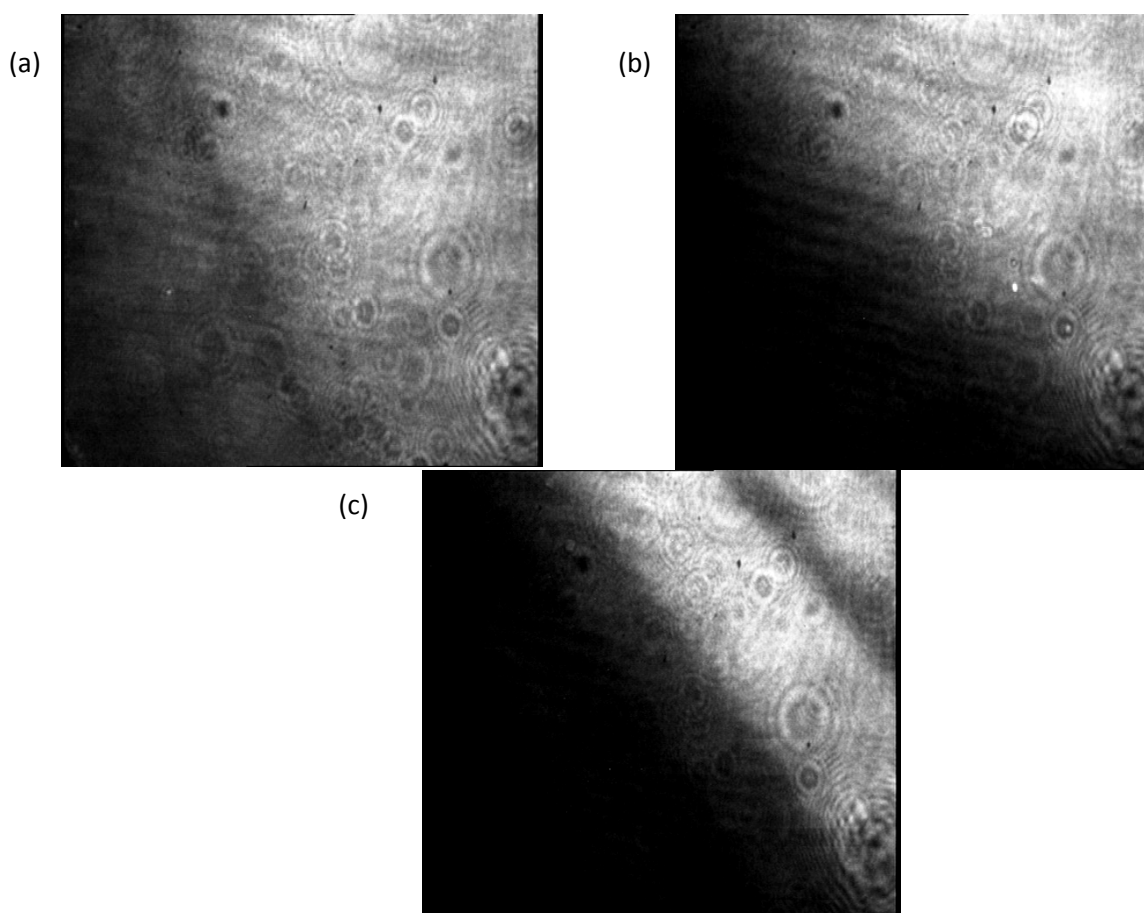
**Figure III.11:** Isothermes de compression de poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) et de poly(bromure de N-docyl-4-vinylpyridinium) sur une sous phase d'eau pure à 20 °C.

— P4VP1-C<sub>8</sub>Br, — P4VP1-C<sub>12</sub>Br

Nous pouvons remarquer que la première montée de pression de surface se produit à la même aire par motif de répétition d'environ 40 Å<sup>2</sup> pour les deux monocouches. La pression de surface augmente ensuite rapidement jusqu'à atteindre un pseudo-plateau dont la valeur dépend de la longueur de la chaîne alkyle, 25 mN/m pour le P4VP1-C<sub>8</sub>Br et 32,5 mN/m pour le P4VP1-C<sub>12</sub>Br. L'aire moyenne par motif de polymère en phase condensée obtenue par extrapolation de la courbe à pression nulle, est d'environ 40 Å<sup>2</sup> pour les copolymères. Ces valeurs sont en bon accord avec la littérature [24]. La hauteur du plateau de transition de phases augmente avec la longueur de la chaîne alkyle, ce qui est en accord avec les observations de Gargallo et al. [26]. Le plateau ayant été attribué à la transition vers une tricouche [25], la stabilité de la monocouche est donc accrue lorsqu'on augmente le caractère hydrophobe du polymère. Un effet similaire a été observé par Gargallo et al. [27] lorsque le taux de quaternisation augmente. La pression de collapse est plus élevée pour le P4VP1-C<sub>12</sub>Br (~ 40 mN/m) que pour le P4VP1-C<sub>8</sub>Br (~ 30 mN/m), ce qui est cohérent avec les données de la littérature [24,26].

### **III.5. Observation par microscopie à l'angle de Brewster de monocouche P4VP1-C<sub>8</sub>Br**

Une étude par microscopie à l'angle de Brewster a été réalisée brièvement pour les films formés par le P4VP1-C<sub>8</sub>Br 80%. Les premières analyses ont montré qu'aux grandes aires moléculaires entre 40 Å<sup>2</sup> et 120 Å<sup>2</sup> nous n'avons pas pu identifier de coexistence gaz-liquide. Lorsque  $\pi$  commence à augmenter, une seule phase liquide condensée claire a été observée. Au plateau de pression constante commençant à 25 mN/m (figure III. 12), nous avons observé la coexistence de deux phases: Une phase plus claire correspondant probablement à une tricouche et une phase plus sombre correspondant à la monocouche. Cette observation est en adéquation avec les travaux de Salfer et al. [25] quant à la formation d'une tricouche aux plateaux des isothermes des poly(4-vinylpyridine)(s) quaternisés.



**Figure III.12:** Images microscopie à l'angle de Brewster du P4VP1-C<sub>8</sub>Br.

(a): à 27,6 mN/m, (b): à 29,7 mN/m, (c): à 32,2 mN/m.

### **III.6. Étude par spectroscopie de fluorescence**

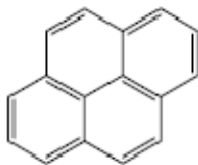
La formation de micro-domaines hydrophobes regroupant des chaînes alkyles pendantes d'une même macromolécule est fortement suggérée par le comportement tensiométrique en présence d'eau des polymères amphiphiles cationiques. Pour étayer cette hypothèse et analyser leurs propriétés, la spectroscopie de fluorescence utilisant des sondes introduites dans les solutions aqueuses pouvant être absorbées dans les zones très peu polaires ainsi formées, est un outil particulièrement puissant.

En effet les techniques photophysiques utilisant des sondes fluorescentes ont été très utilisées pour obtenir des informations permettant de mieux élucider la structure de nombreux systèmes micellaires. Elles permettent une meilleure compréhension de la formation, la structure et la mobilité de ces organisations moléculaires. Il est possible d'accéder à des données aussi diverses que la polarité et la cohésion du micro-environnement créé dans ces systèmes afin d'obtenir la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) à partir de la variation des intensités des bandes de transitions des sondes avec la polarité du micro-environnement.

#### **III.6.1. Utilisation de sonde de fluorescence**

Ces sondes sont introduites dans les systèmes étudiés soit par simple solubilisation, soit en les fixant de façon covalente à un endroit spécifique du système étudié. L'utilisation de sondes liées est en fait assez peu pratiquée car elle nécessite pour chaque étude la mise en œuvre et la caractérisation des polymères [2]. Par ailleurs, elle se heurte à la question récurrente de savoir si l'introduction de groupements fluorescents au sein des macromolécules est susceptible de modifier le comportement de ces systèmes. En revanche, l'introduction d'une sonde par solubilisation apparaît comme une technique facile à mettre en œuvre. Une fois introduite dans la solution, la sonde est excitée par la lumière. Si l'excitation a lieu de façon continue (valeurs moyennes dans le temps), nous obtenons un spectre d'émission de fluorescence susceptible d'être relié au degré de rigidité ou au caractère polaire du milieu environnant la sonde. Si l'excitation a lieu de façon discontinue, "pulsée", elle permet dans ce cas d'évaluer le degré de mobilité des espèces réactives dans le cadre d'études sur la dynamique des micelles ou micro-domaines formés.

La sonde de fluorescence la plus utilisée en mode statique est le pyrène



Molécule de pyrène

Cette molécule présente des caractéristiques presque idéales pour l'étude des systèmes amphiphiles:

- Une faible solubilité dans l'eau ( $4$  à  $6 \cdot 10^{-7}$  M);
- une bonne sensibilité à la polarité du micro-environnement;
- non polaire, elle a beaucoup d'affinité pour les environnements hydrophobes.

Le pyrène a été très utilisé pour l'étude des phénomènes d'agrégation des tensioactifs moléculaires et pour détecter les domaines hydrophobes formés par les polymères amphiphiles en solution aqueuse [17-18, 28, 29]. Le spectre d'émission de fluorescence du pyrène présente 3 raies (bandes de transitions électroniques) situées entre 370 et 400 nm (Figure III.13). Les intensités de ces bandes évoluent avec la polarité du micro-environnement, et il a été montré [2, 30] que le rapport ( $I_1/I_3$ ) ( $I_1$  représente l'intensité de la première bande à  $\lambda = 373$  nm et  $I_3$  celle de la troisième bande à  $\lambda = 393$  nm) était un indicateur du changement de polarité. Ce rapport ( $I_1/I_3$ ) est de l'ordre de 1,9 dans l'eau et de 0,6 dans les solvants non polaires non aromatiques et de 1,2 dans l'éthanol [18, 31]. Dans notre cas, il est de 1,1.

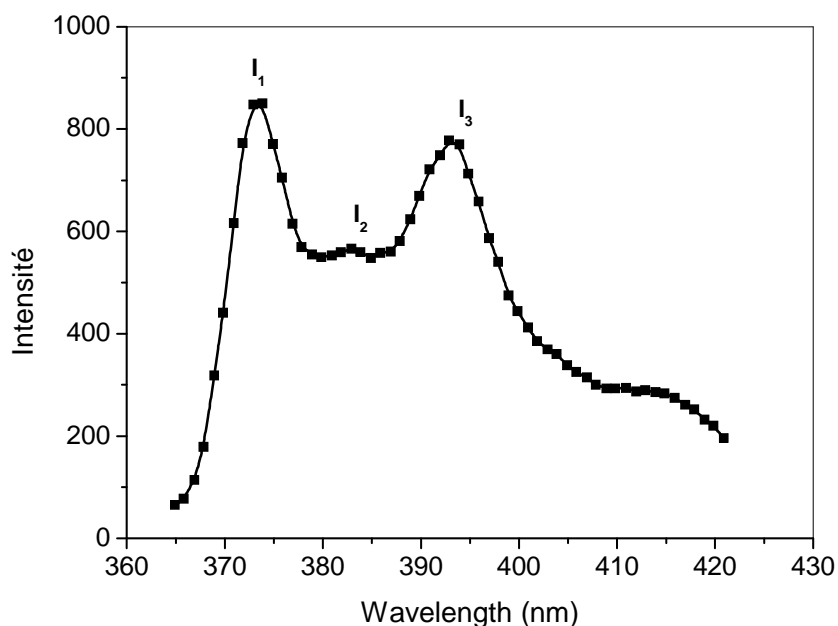
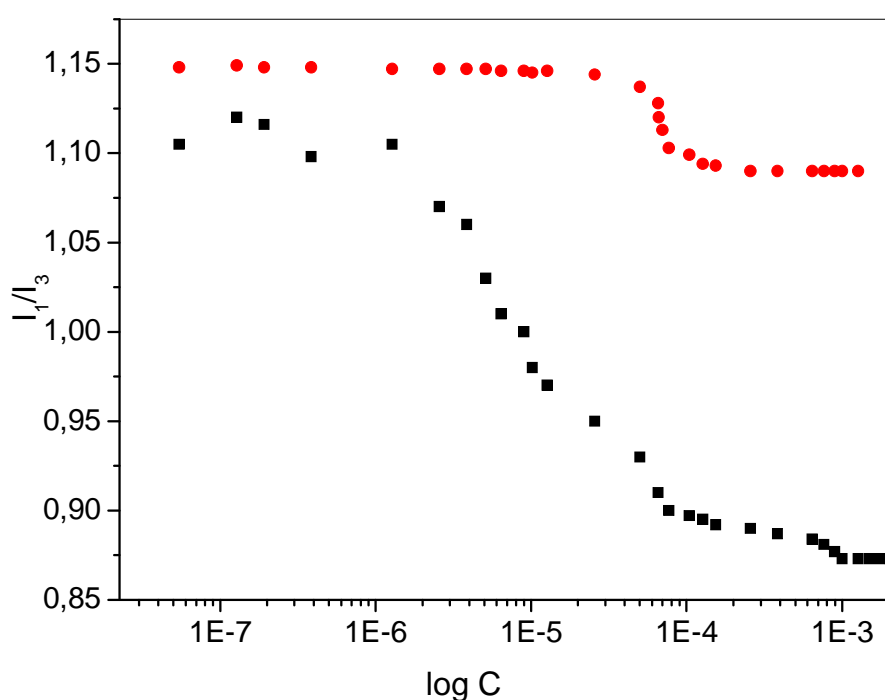


Figure III.13: Spectre d'émission de fluorescence du pyrène à 298,15 K

$$[\text{Pyrène}] = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}; \lambda_{\text{exc}} = 339 \text{ nm}$$

### III.6.2. Étude par spectroscopie de fluorescence du P4VP-C<sub>8</sub>Br

La sonde est utilisée pour une longueur d'onde d'excitation fixée à 339 nm. Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés dans un intervalle compris entre 365 et 420 nm, pour une largeur de fente du spectrofluorimètre fixée à 1,5 nm. Les spectres obtenus montrent deux pics caractéristiques à  $\approx 373$  nm (intensité  $I_1$ ) et à  $\approx 393$  nm (intensité  $I_3$ ) et une bande de très faible intensité ( $I_2$ ) à  $\approx 383$  nm.



**Figure III.14:** Évolution des paramètres d'émission de fluorescence du pyrène en fonction de la concentration (échelle log.) en motifs amphiphiles des copolymères

$$[\text{pyrène}] = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L à } 298,15 \text{ K.}$$

■: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, ●: P4VP4-C<sub>8</sub>Br.

La figure III.14 montre que dans tous les cas, le paramètre représentatif de l'émission de fluorescence ( $I_1/I_3$ ) évolue avec la concentration en polymère selon une courbe d'allure sigmoïdale bornée par 2 paliers plus ou moins décalés l'un par rapport à l'autre en ordonnée et en abscisse. Les deux plateaux sont reliés par une troisième partie de courbe oblique très voisine d'un segment de droite et qui marque une transition.

### *Chapitre III: Etude des comportements en solution aqueuse des copolymères de poly(4-vinylpyridine)*

Ce type de diagramme est caractéristique de l'existence de phases hydrophobes peu polaires (ici des micro-domaines) et du transfert de la sonde de fluorescence de l'eau à ces phases.

Le pyrène est une sonde non polaire, elle est absorbée par la pseudophase hydrophobe constituée par les micro-domaines avec un coefficient de partage très élevé par rapport à la phase riche en eau et polaire. La diminution de la polarité de l'environnement de la sonde se traduit par l'abaissement du rapport  $I_1/I_3$  des molécules de sonde introduites dans les micro-domaines [2]. La valeur mesurée de ce rapport n'est que la moyenne pondérée de ses deux contributions dans la phase aqueuse pure et dans une pseudophase hydrophobe considérée comme pure. Au début, lorsque la concentration en polymère amphiphile est faible, celle en micro-domaines est encore plus faible car la première est exprimée en unité de répétition. Même si l'incorporation est quasi-totale du pyrène dans les micro-domaines, ces derniers sont encore trop peu nombreux pour faire apparaître une variation mesurable du rapport  $I_1/I_3$  et la polarité détectée sur le premier palier est proche de celle de l'eau. Cependant cela dépend de la sensibilité de l'appareillage et conduit à la notion du seuil de détection qui n'a rien à voir avec l'existence d'une CMC.

Quand la concentration en polymère amphiphile augmente notablement, celle de la sonde dans les micro-domaines croît très vite provoquant une décroissance brutale du rapport  $I_1/I_3$  ce qui reflète l'abaissement de la polarité subie par la sonde. A partir d'une certaine concentration en polymère, tout le pyrène est incorporé dans les micro-domaines et le rapport  $I_1/I_3$  atteint une valeur palier finale correspondant à la polarité finale de l'environnement de la sonde.

Lorsque la concentration en polymère augmente ( $C > 10^{-6}$  M et  $C > 10^{-5}$  M en unités de répétition respectives du P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP4-C<sub>8</sub>Br), celle de la sonde dans les nano-domaines croît très vite ce qui provoque une décroissance brutale du rapport  $I_1/I_3$ . A partir d'une certaine concentration en polymère ( $> 7 \cdot 10^{-5}$  M et  $> 10^{-4}$  M respectivement pour P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP4-C<sub>8</sub>Br), tout le pyrène est incorporé dans les nano-domaines et le rapport  $(I_1/I_3)_F$  correspondant donne la polarité finale environnant la sonde. Nous pouvons constater sur les courbes d'évolution, que la différence  $\Delta(I_1/I_3)$ , entre les deux paliers de chaque courbe, correspondant à la polarité initiale et la polarité finale vues par la sonde, augmente avec la taille des chaînes macromoléculaires. Ceci indique que la sonde se retrouve dans un milieu de moins en moins polaire lorsque la taille de la chaîne macromoléculaire augmente.

Afin d'affiner ces observations qualitatives, le tableau III.4 rassemble les valeurs de  $(I_1/I_3)F$  et de  $\Delta(I_1/I_3)$  obtenues pour les deux copolymères.

**Tableau III.4:** Valeurs de  $I_1/I_3$  au palier final et de  $\Delta(I_1/I_3)$  d'abaissement maximum de polarité caractéristiques de l'émission de fluorescence du pyrène dans les solutions aqueuses des copolymères amphiphiles à 298,15 K

Copolymères	$(I_1/I_3)F$	$\Delta(I_1/I_3)$
P4VP1-C <sub>8</sub> Br	0,89	0,2
P4VP4-C <sub>8</sub> Br	1,08	0,06

La valeur de  $I_1/I_3$  au palier final permet d'évaluer la polarité du micro-environnement du pyrène lorsqu'il est totalement absorbé par les micro-domaines. Dans le cas du pyrène, l'environnement final de la sonde est vraisemblablement de type aprotique (très peu de molécules d'eau se retrouvent à l'intérieur des micro-domaines). Pour les deux copolymères, le tableau III.4 montre que cette polarité diminue lorsque la taille de la chaîne macromoléculaire augmente ce qui correspond à des micro-domaines de plus en plus hydrophobes.

### III.7. Conclusion

L'étude des propriétés physico-chimiques en milieu aqueux de poly(4-vinylpyridine) alkylé a été réalisée par tensiométrie. L'alkylation des poly(4-vinylpyridine) leur confère un caractère amphiphile et un comportement tensioactif. Ce dernier augmente avec la taille et la température.

Le processus d'adsorption à l'interface air/eau est gouverné d'une part par l'effet hydrophobe dû à la formation de micro-domaines et d'autre part par la tendance des parties hydrophobes à s'adsorber à l'interface pour minimiser leur contact avec l'eau.

L'étude thermodynamique des P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP1-C<sub>12</sub>Br montre que l'adsorption de ces copolymères est spontanée et favorable par l'augmentation de la température. Leur enthalpie libre d'adsorption,  $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ , est composée de deux termes qui suivent une évolution opposée. Le premier  $\Delta G^\circ_1$  rapporté à l'efficacité d'adsorption qui augmente, et le second  $\Delta G^\circ_2$ , lié à la force avec laquelle a lieu l'adsorption, qui diminue avec la longueur de la chaîne.



### *Chapitre III: Etude des comportements en solution aqueuse des copolymères de poly(4-vinylpyridine)*

L'efficacité d'adsorption régit par le comportement associatif de ces copolymères en formant des microdomaines hydrophobes lorsque la chaîne latérale est importante, et l'emporte sur le processus d'adsorption comme l'indiquent les valeurs obtenues de  $\Delta G^{\circ}_1$  et  $\Delta G^{\circ}_2$  correspondants aux deux phénomènes respectifs. En effet, l'étude de fluorescence des copolymères de poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) montre l'existence de micro-domaines hydrophobes qui augmentent avec la taille des chaînes macromoléculaires.

Le signe positif des enthalpies standards indique que le processus d'adsorption est endothermique généré par un système désolvaté. Ces copolymères adoptent une structure moins ordonnée qu'en solution. La valeur positive de  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  est le principal responsable de la valeur négative de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ .

L'influence de la masse macromoléculaire des copolymères déposés à l'interface air/eau par la méthode de Langmuir a été examinée en comparant les isothermes des deux copolymères P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP4-C<sub>8</sub>Br de masses respectives  $52,7 \times 10^4$  et  $2,6 \times 10^4$  g/mol. L'influence de la masse molaire s'est révélée mineure. L'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur les isothermes a été étudié grâce aux copolymères de P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP1-C<sub>12</sub>Br. Le pseudo-plateau de pression de surface attribué dans la littérature à une transition vers une tricouche est observé à une pression qui augmente avec la longueur de la chaîne alkyle, de même que la pression de collapse. Ces observations ont été confirmées par la microscopie à l'angle de Brewster. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle permet donc une meilleure stabilisation de la monocouche à l'interface air-eau ce qui corrobore les résultats thermodynamiques de la tensiométrie.

Ces propriétés interfaciales confèrent à ces P4VP-alkylés l'avantage d'être utilisés comme des adsorbants potentiels des ions des métaux lourds à l'interface.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Damas C., Adibnejad M., Benjelloun A., Brembilla A., Carre M. C., Viriot M. L., Lochon P., *Colloid. Polym. Sci.* 1997, 275, 364.
- [2] Bezzaoucha F., Lochon P., Jonquières A., *Eur. Polym. J.* 2007, 43, 4440.
- [3] Ríos H., González-Navarrete J., Maria L., Claudio D., Urzúa M., *Colloids Surf., A* 2010, 364, 61.
- [4] Miranda B., Hilles H.M., Rubio R.G., Ritacco H., Radic D., Gargallo L., Sferrazza M., Ortega F., *Langmuir* 2009, 25, 12561.
- [5] Ríos H., Fonseca K., Brito C., Urzúa M., Cabrera W., *J. Macromol. Sci., Phys.* 2006, 45, 335.
- [6] Akbas H., Kartal C., *Spectrochim. Acta. Part A* 2005, 61, 961.
- [7] Sui W., *Colloids Surf. A* 2008, 316, 171.
- [8] Díez-Pascual A.M., *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 307, 398.
- [9] Urzua M., Ríos H., *Polym Int* 2003, 52, 959.
- [10] Jorgensen H. E., Strauss U. P., *J. Phys. Chem.* 1961, 65, 1873.
- [11] Szyszkowski J. B, *Phys Chem* 1908, 64, 385.
- [12] Ríos H., González-Navarrete J., Vargas V., Urzúa M., *Colloids Surf., A* 2011, 384, 262.
- [13] Roth U., Paulus O., Meuyes U., *J. Colloid Polym Sci* 1995, 273, 800.
- [14] Rosen M. J., Aronson S., *J. Colloid Interface Sci.* 1981, 3, 201.
- [15] Van H. J., Joos P., *J. Langmuir* 1987, 3, 1069.
- [16] Joos P., Vollhardl D., *J. Langmuir* 1990, 6, 524.
- [17] Urzúa M., Mendizábal F.J., Cabrera W.J., Ríos H., *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 281, 93.
- [18] Wang G.J., Engberts J.B.F.N., *Langmuir* 1996, 12, 652.
- [19] Ríos H., Collío G., Urzúa M., Vargas V., *J. Macromol. Sci., Phys.* 2014, 53, 428.
- [20] Bibo A. M., Peterson I. R., *Adv. Mater.* 1990, 2, 309.
- [21] Gaines G.L., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience Publishers, New York 1966.
- [22] Fox T. G., *Bull. Am. Phys. Soc.* 1956, 1, 123.
- [23] Darras V., Fichet O., Perrot F., Boileau S., Teyssie D., *Polym. J.* 2007, 48, 687.
- [24] Davis F., Hodge F., Liu X., Ali-Adib Z., *Macromolecules* 1994, 27, 1957.
- [25] Salfer R., Michel T., Nitsch W., *Colloids Surf., A* 2002, 210, 253.
- [26] Gargallo L., Miranda B., Leiva A., Ríos H., González-Nilo F., Radic D. J., *Colloid Interf. Sci.* 2004, 271, 181.

*Chapitre III: Etude des comportements en solution aqueuse des copolymères de poly(4-vinylpyridine)*

- [27] Gargallo L., Miranda B., Ríos H., González-Nilo F., Radic D., Polym Int. 2001, 50, 858.
- [28] Morishima Y., Prog. Polym. Sci. 1990, 15, 949.
- [29] Dong D. C., Winnik M. A., Can. J. Chem. 1984, 62, 2560.
- [30] Beghein N., Rouxhet L., Dinguizli M., Brewster M., Habib J. L., J. Controlled Release 2007, 117, 196.

## Chapitre IV

Application des poly(4-vinylpyridine)  
quaternisés à la rétention des ions de  
chrome hexavalent

## **IV.1. Introduction**

Les polluants tels que, les détergents et les colorants, de nature organique sont introduits de manière importante dans l'environnement. Ils sont concentrés en quantités importantes dans les eaux résiduaires des industries de textile. Les métaux, tels que, le cuivre, le zinc, le cobalt, et le fer, ou enfin, d'autres éléments tels que le mercure, le plomb ou le chrome présents aussi dans les eaux de rejets de plusieurs industries ne peuvent entraîner que des effets néfastes pour l'environnement [1]. Les tanneries constituent la source la plus importante de pollution par le chrome [2-4].

Les eaux de rejets contenant de faibles concentrations en chrome sont traitées avec des résines échangeuses d'ions mais celles-ci restent chères pour des utilisations en continu [5].

L'adsorption est une méthode efficace pour la rétention des métaux lourds. Plusieurs adsorbants naturels et de faible coût comme le coton [6] et les biomasses [7] ont été utilisés pour la rétention du chrome. Ces adsorbants naturels manifestent un faible taux d'adsorption et une cinétique lente vis-à-vis du chrome. Il était nécessaire de développer des adsorbants de faible coût mais avec une forte affinité vers le chrome et une cinétique plus rapide.

L'élimination des métaux lourds et en particulier le chrome(VI) par des polymères synthétiques a été étudiée par plusieurs auteurs [8-10]. Ils ont montré que les polymères cationiques présentent une affinité d'adsorption vis-à-vis des chromates.

Ce chapitre consiste à étudier l'adsorption du chrome(VI) sur trois copolymères de poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) de tailles différentes, et de déterminer les isothermes d'adsorption ainsi que les paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions réalisées.

Nous présentons les résultats de l'influence de la taille des ces copolymères, de la longueur de la chaîne alkyle, du temps de la réaction et de la concentration initiale en ions chrome(VI) sur l'adsorption de ce dernier sur le taux de rétention.

La modélisation des isothermes, la cinétique d'adsorption ainsi que l'étude de l'influence de la température du milieu réactionnel sur l'adsorption du chrome(VI) par le poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) de différentes tailles seront détaillées.

La caractérisation des copolymères est réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par analyse thermogravimétrique.

## IV.2. Dosage du chrome (VI) par la méthode de spectrophotométrie UV-Visible

### - Modes opératoires

Nous avons choisi la méthode de spectrophotométrie UV-visible en utilisant le 1,5-diphénylcarbazine. Cette technique reste la plus utilisée afin de déterminer la concentration du chrome dans différentes matrices. Le chrome hexavalent réagit d'une manière totale avec la diphénylcarbazine (DC) ( $C(NH_4)O(C_6H_5)_2$ ), pour former un complexe fortement coloré en violet [11,12]. La concentration de ce complexe peut être mesurée à de très faibles teneurs par spectrophotométrie en visible.

### - Solution acide de diphénylcarbazine

Une quantité de 0,200 g de 1,5-diphénylcarbazine est dissoute dans un volume de 100 mL d'alcool éthylique. Ensuite, un volume 400 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration  $176 \text{ g L}^{-1}$  est ajouté. Cette solution reste stable pendant un mois environ.

### - Solution mère étalon de chrome à $1000 \text{ mg L}^{-1}$

Une quantité de 2,829 g du chromate de potassium ( $K_2CrO_4$  ( $M = 194,19 \text{ g/mol}$ ,  $T_{eb} = 965 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 2$ )) est dissoute dans 1 L d'eau distillée. La solution fille étalon de chrome à  $5 \text{ mg L}^{-1}$  est obtenue par dilution de 200 fois la solution mère étalon.

Dans une série de fioles jaugées de 50 mL bouchées à l'émeri et numérotées, nous introduisons successivement les solutions indiquées dans le tableau suivant (Tableau IV.1), tout en agitant après chaque addition.

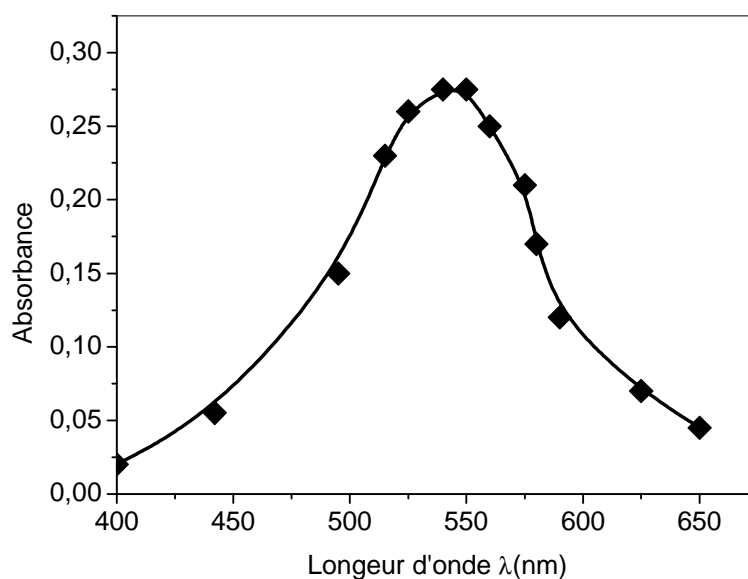
**Tableau IV.1:** Préparation des solutions du Cr(VI) pour le dosage par diphénylcarbazine.

Numéros des fioles	T	1	2	3	4	5	6
Solution étalon de Cr(VI) à $5 \text{ mg/L}$ (mL)	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Eau distillée (mL)	50,0	49,5	49	48	47	46	45
Correspondance en $\text{mg/L}$ de Cr(VI)	0,00	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
Solution acide de diphénylcarbazine (mL)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Nous homogénéisons puis nous laissons au repos pendant 10 minutes pour permettre un développement complet de la coloration rouge-violet. Ensuite, nous effectuons les lectures au spectrophotomètre à une longueur d'onde bien déterminée.

#### IV.2.1. Choix de la longueur d'onde

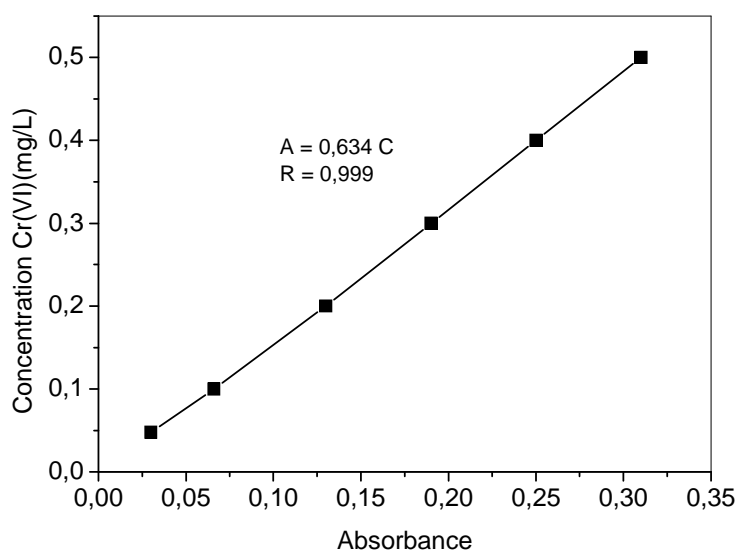
Nous avons effectué des mesures d'absorbance d'une solution de chrome de concentration 5,0 mg/L en faisant varier la longueur d'onde dans le domaine du visible. Les résultats sont donnés dans la figure IV.1 et montrent que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde  $\lambda = 540$  nm. Cette valeur est identique à celle trouvée par Rodier [13].



**Figure IV.1:** Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

#### IV.2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution étalon du chrome(VI) à 5,0 mg L<sup>-1</sup>, nous avons préparé les solutions standards de concentrations 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5 mg L<sup>-1</sup>. Ces solutions sont laissées au repos pendant au moins 10 minutes. A partir de ces valeurs nous avons tracé la courbe d'étalonnage de la figure IV.2.



**Figure IV.2:** Courbe d'étalonnage du chrome(VI) par 1,5 diphénylcarbazine à  $\lambda = 540$  nm.

### **IV.3. Etude de l'adsorption du chrome(VI) sur les copolymères**

Cette étude consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse du copolymère et un volume déterminé d'adsorbat en solution de concentration connue.

Nous avons réalisé tout d'abord les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact entre le copolymère et la solution de chrome(VI) à l'équilibre. Ensuite, nous avons étudié l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que: la concentration initiale de la solution Cr(VI), la masse macromoléculaire des copolymères, les longueurs de chaînes alkyles et la température du milieu.

Pour étudier les cinétiques d'adsorption du chrome(VI) à 25 °C, un volume de 10 mL de solution contenant le Cr(VI) est mis en contact, au temps  $t = 0$ , avec une quantité de 40 mg d'adsorbant. Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation de la solution.

Le choix du pH est important pour réaliser les expériences de rétention. En effet, à pH égale à 8,5; le chrome hexavalent se trouve sous forme de chromate. Ces ions sont chargés négativement, ce qui favorise leur rétention par nos copolymères chargés positivement par la présence des groupes pyridiniums.



Le pH de nos solutions est ajusté à 8,5 par ajout de quantités d'hydroxyde de sodium à 0,1 M. En fait, le chrome(VI) est soluble en solution aqueuse et la solubilité augmente avec le pH [14]. Pour déterminer la concentration instantanée du polluant en fonction du temps, l'échantillon est filtré puis le filtrat est immédiatement dosé par UV-visible à une longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) déjà déterminée. Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert, et ainsi déterminer la quantité de chrome(VI) fixée par gramme d'adsorbant par la relation suivante [9]:

$$Q_t = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (\text{IV.1})$$

Où :

$Q_t$  : la quantité fixée de polluant en mg par gramme d'adsorbant,

$C_o$  et  $C_f$ : les concentrations initiale et instantanée du polluant (mg/L) respectivement,

$V$ : le volume de la solution (mL),

$m$ : la masse de l'adsorbant utilisé (g).

### **IV.3.1. Effet de la taille des chaînes macromoléculaires sur l'adsorption du chrome(VI) par le poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)**

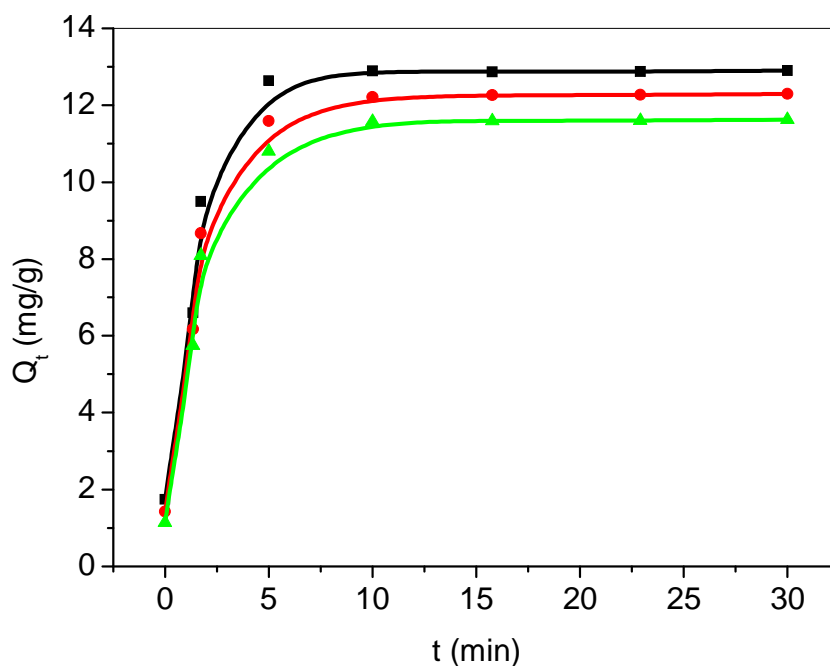
#### **IV.3.1.1. Les cinétiques d'adsorption des ions de chrome(VI) sur les copolymères**

Les cinétiques déterminent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact à l'équilibre. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du chrome(VI) pour une concentration initiale de  $51,95 \text{ mgL}^{-1}$ , avec une masse de 40 mg de copolymère utilisé. L'évolution des courbes d'élimination du chrome(VI) par les copolymères peut être décomposée en trois phases: une première très rapide, suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, pour atteindre le palier de saturation. La figure IV.3 indique que la quantité adsorbée du Cr(VI) augmente constamment avec le temps et se stabilise après 10 mn. La diminution de la concentration des ions de chrome(VI) restants en solution indique que le chrome(VI) a été fortement adsorbé par tous les groupements pyridinium. Le temps de contact optimisé pour les cinétiques d'adsorption est à 10 mn. Des comportements similaires étaient observés lors de la rétention du chrome hexavalent par le P4VP ( $M_w = 60\,000 \text{ g/mol}$ ) quaternisé avec des chaînes de six à dix carbones ( $C_6\text{Br}$ ,  $C_8\text{Br}$  et  $C_{10}\text{Br}$ ) [15].

Un temps d'équilibre de 30 minutes a été observé pour la rétention du chrome(VI) par des supports poly(4-vinylpyridine)-bentonite de forage et poly(4-vinylpyridine)-terre décolorante modifié [16].

Un temps de réaction de 5 h a été observé pour la rétention de chrome sur une argile modifiée par le bromure d'hexadecyltriméthylammonium à une concentration initiale de 25 - 200 mg/L en chrome(VI) [17]. Les temps d'équilibre observés dans l'adsorption du Cr(VI) par l'hydroxyde de fer adsorbé sur la pulpe de betterave et par le polyvinylpyridine adsorbé sur le gel de silice sont de 2 h et de 5 h respectivement [18, 19].

Nos copolymères sont de bons adsorbants pour les ions chromes hexavalents [20]. La cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) est très rapide sur les copolymères étudiés par rapport à d'autres adsorbants [17-19].



**Figure IV.3:** Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cr(VI) sur les copolymères

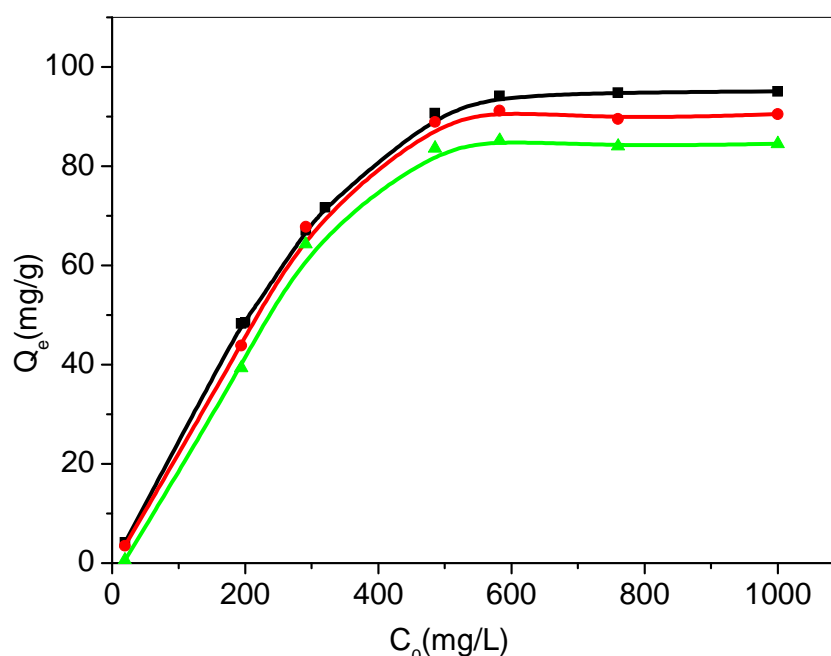
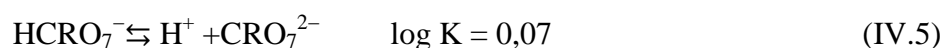
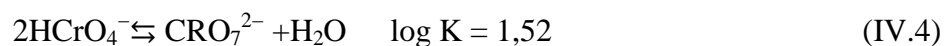
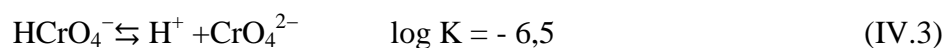
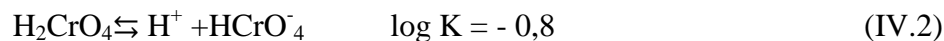
■: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, ●: P4VP4-C<sub>8</sub>Br, ▲: P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

[Cr(VI)], 51,95 mgL<sup>-1</sup>; température, 25 °C; (V solution, m adsorbant) (10 mL, 40 mg); pH = 8,5.

#### IV.3.1.2. Effet de la concentration initiale en ions chrome hexavalent

L'effet des ions du chrome hexavalent présenté initialement en solution aqueuse a été étudié afin d'évaluer le domaine de concentration du chrome(VI) qui peut être traitée par ces copolymères. L'effet de la concentration initiale en ions chrome(VI) sur la capacité de la

rétention à pH constant est présenté sur la Figure IV.4. Dans ce processus, l'anion n'est pas monovalent simple, mais plutôt présent sous forme de séries d'anions de chromate selon le pH et la concentration de la solution. Le chromate peut être présent en solution aqueuse sous diverses formes, telles que:  $H_2CrO_4$ ,  $HCrO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $HCrO_7^-$  et  $CrO_7^{2-}$ , en fonction du pH et de la concentration, les équilibres suivants existent entre eux [21]:



**Figure IV.4:** Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée du chrome(VI)

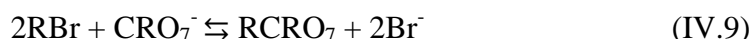
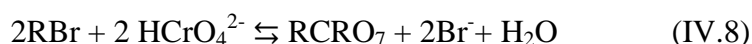
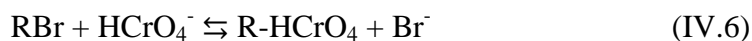
■: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, ●: P4VP4-C<sub>8</sub>Br, ▲: P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

(V solution, m adsorbant) (10 mL, 40 mg), température (25 °C), pH = 8,5, temps d'agitation (10 min).

Les anions  $HCrO_4^-$  et  $CrO_4^{2-}$  sont les espèces prédominantes dans tout le domaine de concentration du chromate. Les copolymères adsorbent les chromates en solution aqueuse selon les réactions montrées dans les équations IV.6-IV.9.

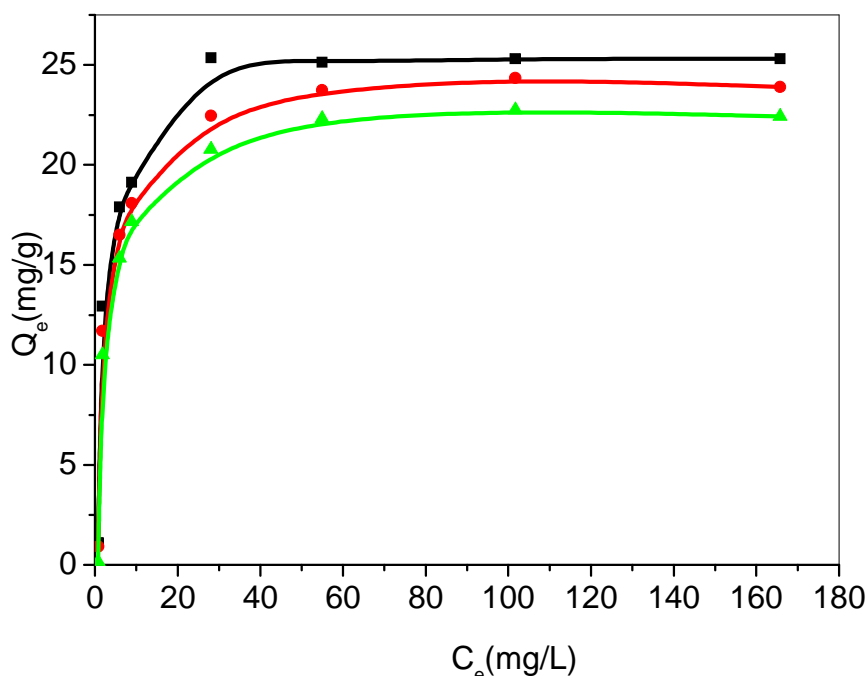
L'explication de ces résultats est liée à l'influence du groupement fonctionnel attaché à l'atome d'azote quaternisé des copolymères, ce qui exerce un effet significatif sur la quantité

du Cr(VI) adsorbée. Il y a un moyen principal par lequel les copolymères et les ions peuvent agir les uns avec les autres en solution aqueuse qui implique l'échange ionique des ions métalliques. Cette interaction est caractérisée par la structure des copolymères en termes de groupes fonctionnels présents.



### IV.3.1.3. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est importante pour l'étude des systèmes d'adsorption. Les études d'équilibre d'adsorption donnent la capacité d'adsorption à l'équilibre qui est souvent décrite en terme d'équation d'isotherme d'adsorption de Freundlich, ou celle, aussi bien connue, de Langmuir. Ces deux équations sont caractérisées par certaines constantes dont les valeurs expriment les propriétés de surface ainsi que l'affinité des supports solides, pour l'espèce à adsorber [22].



**Figure IV.5:** Isothermes d'adsorption du chrome(VI).

■: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, ●: P4VP4-C<sub>8</sub>Br, ▲: P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

(V solution, m adsorbant) (10 mL, 40 mg), température (25 °C), pH = 8,5, temps d'agitation (10 min).

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude de l'adsorption du Cr(VI) par le poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium), nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à différentes tailles macromoléculaires. Les résultats expérimentaux (Figure IV.5) ont été analysés selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

L'isotherme d'adsorption fournit la relation entre la concentration des ions métalliques en solution et leur quantité adsorbée en phase solide à l'équilibre. La quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre pour les trois copolymères est représentée sur la figure IV.5. La quantité adsorbée du Cr(VI) sur les trois copolymères étudiés augmente brusquement dans l'intervalle de concentration de 0 à 27,7 mg/L. Après cette gamme, elle devient constante et forme un palier ce qui signifie que le taux de saturation est atteint et le copolymère ne peut plus adsorber des quantités de Cr (VI) plus importantes.

#### IV.3.1.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les quantités adsorbées en solution sont liées par la relation (isotherme de Langmuir):

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (IV.10)$$

La linéarisation de l'équation précédente conduit à la relation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left( \frac{1}{b Q_m} \right) + \left( \frac{C_e}{Q_m} \right) \quad (IV.11)$$

Avec :

$Q_m$ : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$C_e$ : concentration du chrome à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$Q_e$ : quantité du chrome(VI) retenue ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$b$  : constante d'équilibre ( $\text{L/mg}$ ).

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes:

- un seul type de sites de surface;
- un seul type d'adsorbant;
- une réaction instantanée et réversible;
- pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

Contrairement à l'isotherme de Freundlich, l'existence d'une valeur limite ( $Q_m$ ) implique un nombre fini de sites d'adsorption et explique la plus large utilisation de l'isotherme de Langmuir (ou d'équations dérivées) pour l'étude de l'adsorption de métaux (Al, Pb, Zn, Cd, Cu, Hg, Cr) [23-26].

L'isotherme de Freundlich a été utilisée pour modéliser nos résultats. Les quantités adsorbées et en solution sont liées par la relation [14]:

$$Q_e = K_N C_e^{1/n} \quad (IV.12)$$

Avec :

$K_N$ , n: constantes de Freundlich qui représentent la capacité de l'adsorbant ( $\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$ ) et le facteur d'hétérogénéité.

La linéarisation de l'équation précédente conduit à la relation suivante:

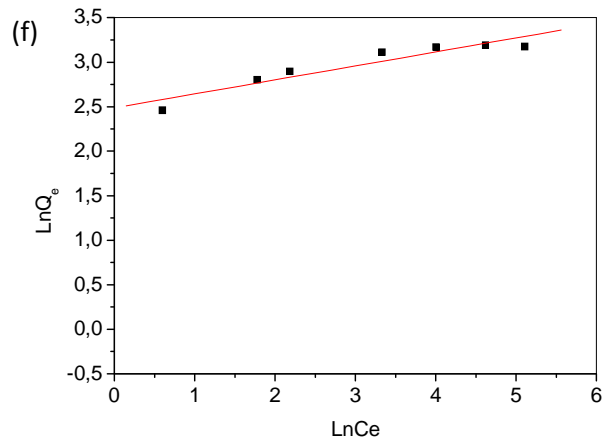
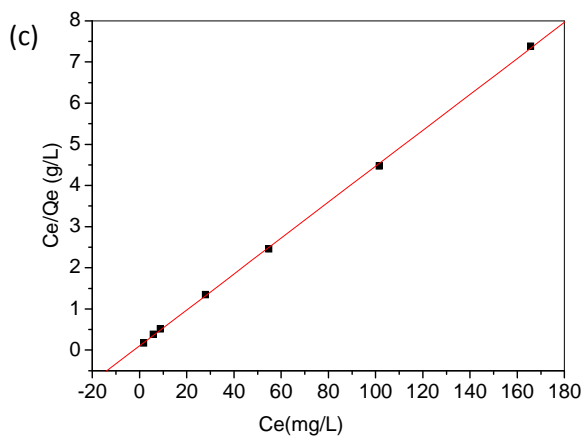
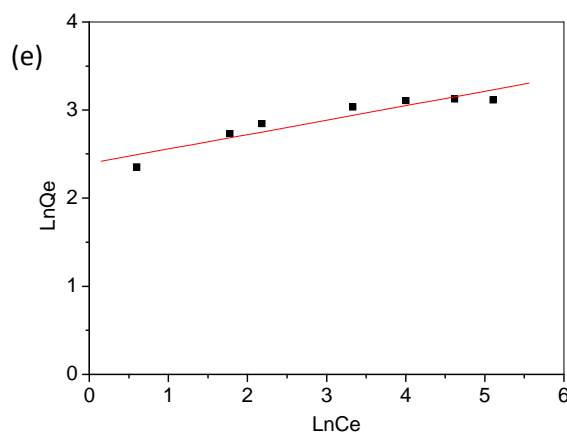
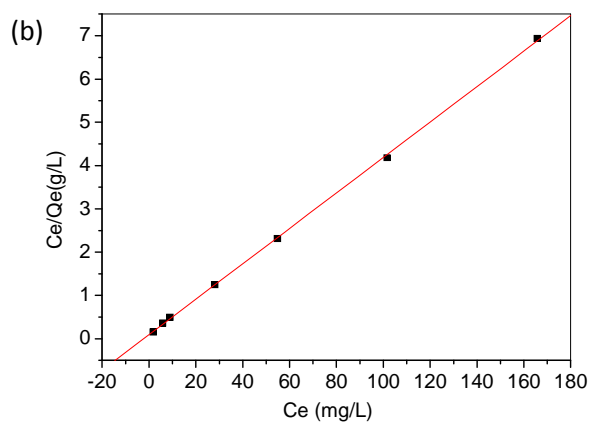
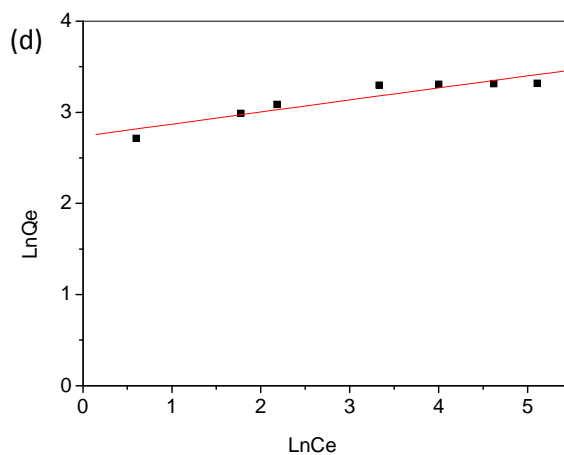
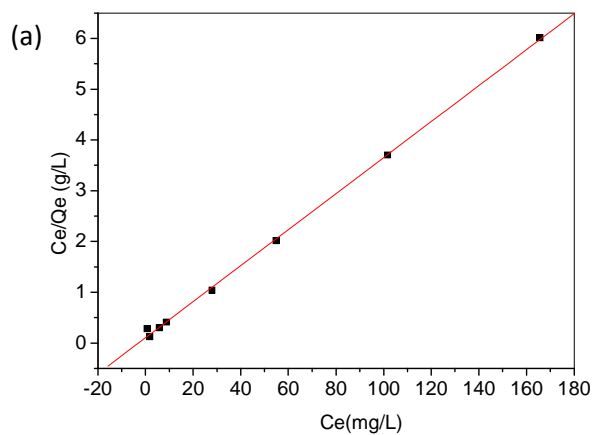
$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln } k_N + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (IV.13)$$

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie.

Dans la mesure où il s'agit de fonction puissance, elles ne tendent pas, en effet, vers une valeur asymptotique lorsque la concentration augmente.

L'équation (IV.11) a été utilisée pour déterminer les valeurs de  $\frac{1}{bQ_m}$  (l'ordonnée à l'origine) et  $\frac{C_e}{Q_m}$  (la pente). L'équation (IV.13) montre la relation logarithmique entre la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre.

Les isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich du Cr(VI) sur les trois copolymères sont représentées sur les figures IV.6 et IV.7 respectivement.



**Figure IV.6:** Isothermes de Langmuir

**Figure IV.7:** Isotherme de Freundlich

(a) P4VP1-C<sub>8</sub>Br, (b) P4VP4-C<sub>8</sub>Br, (c) P4VP6-C<sub>8</sub>Br. (d) P4VP1-C<sub>8</sub>Br, (e) P4VP4-C<sub>8</sub>Br, (f) P4VP6-C<sub>8</sub>Br.  
(V solution, m adsorbant) (10 ml, 40 mg), température (25°C), pH = 8,5, temps d'agitation (10 min).

**Tableau IV.2:** Les coefficients de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Cr(VI) sur P4VP-C<sub>8</sub>Br.

Copolymères	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	Q <sub>m</sub> (mg/g)	b(L/g <sup>-1</sup> )	R	n	K <sub>N</sub> (mg <sup>1-n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	R
P4VP1-C <sub>8</sub> Br	26,31	0,53	0,999	0,14	13,19	0,942
P4VP4-C <sub>8</sub> Br	24,42	0,44	0,999	0,15	12,01	0,945
P4VP6-C <sub>8</sub> Br	22,92	0,41	0,999	0,16	10,95	0,939

Le tableau IV.2 rassemble les résultats expérimentaux des coefficients de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Cr(VI) sur P4VP-C<sub>8</sub>Br. Nos résultats coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle de Langmuir et les coefficients de corrélation R excèdent 0,99 (Figure IV.6).

#### IV.3.1.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les données cinétiques ont été modélisées en utilisant les équations Lagergreen pseudo- premier-ordre [27, 28] et pseudo-second-ordre [29, 30]. Lagergreen pseudo-premier-ordre (Eq.IV.14) peut être représenté par une forme non linéaire Eq. (IV.15) et une forme linéaire Eq. (IV.16)

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (IV.14)$$

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (IV.15)$$

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (IV.16)$$

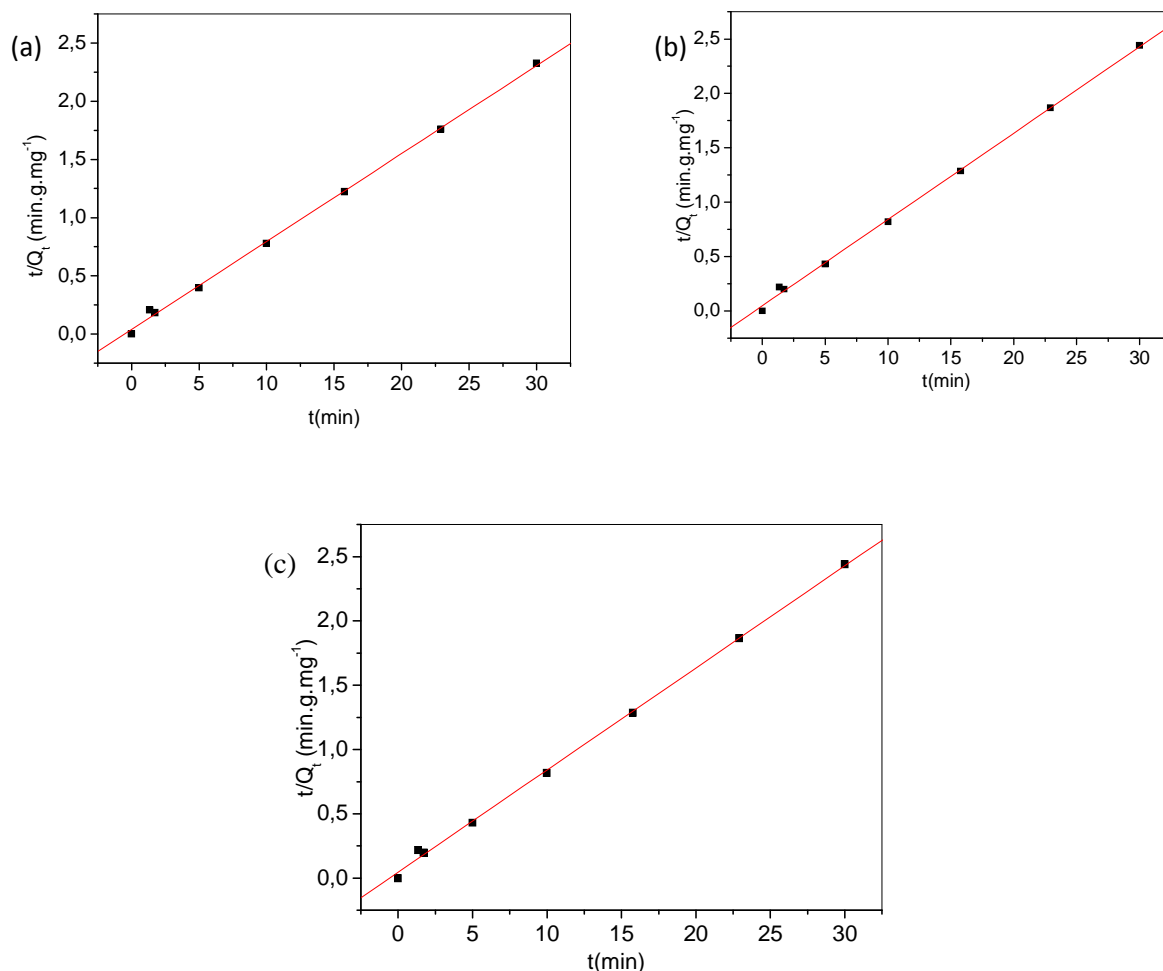
k<sub>1</sub>: Constante de vitesse pseudo-premier-ordre (min<sup>-1</sup>).

Q<sub>e</sub>: Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

Q<sub>t</sub>: Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant au temps t (mg/g).

La valeur de R a été déterminée à partir de l'équation linéaire Eq. (IV.16).





**Figure IV.8:** Détermination des constantes de vitesse du pseudo-second-ordre de l'adsorption du chrome(VI).

(a) P4VP1-C<sub>8</sub>Br, (b) P4VP4-C<sub>8</sub>Br, (c) P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

[Cr(VI)], 51,95 mgL<sup>-1</sup>; température, 25 °C; (V solution, m adsorbant) (10 mL, 40 mg), pH = 8,5.

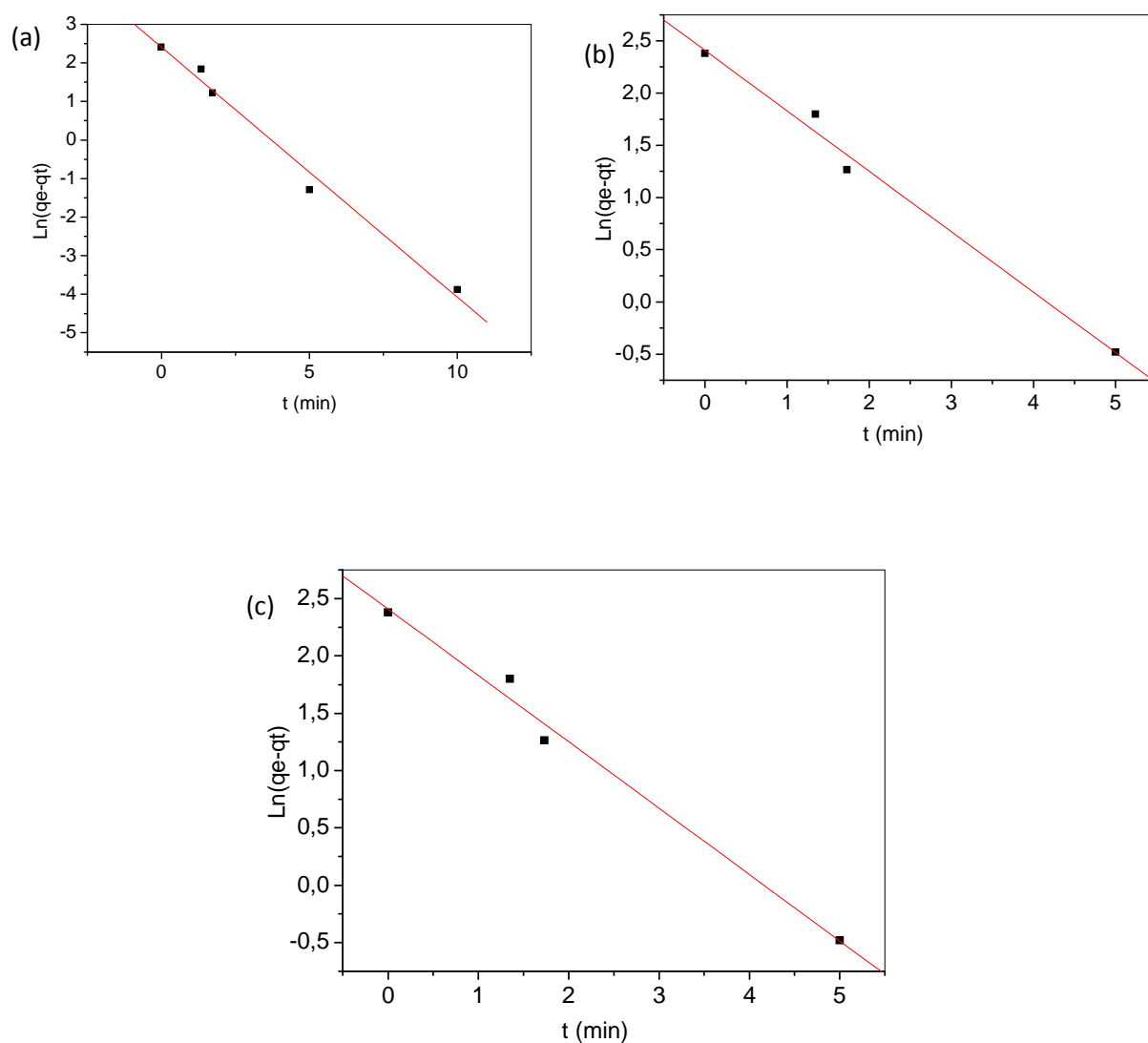
La cinétique de pseudo-second-ordre (Eq. (IV.17)) est utilisée pour évaluer le processus de la concentration absorbée en chrome(VI).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t) \quad (\text{IV.17})$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right) t \quad (\text{IV.18})$$

$k_2$ : Constante de vitesse pseudo-second-ordre (g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>),

La cinétique de l'adsorption du Cr(VI) par le poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) s'accorde correctement avec le processus cinétique de pseudo-seconde-ordre. En outre, la figure IV.8 a montré un coefficient de corrélation ( $R = 0,999$ ) ce qui coïncide parfaitement avec l'équation de pseudo-second-ordre proposée. La figure IV.9 montre un coefficient de corrélation  $R \approx 0,98$ . Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV.3.



**Figure IV.9:** Détermination des constantes de vitesse du pseudo-premier-ordre de l'adsorption du chrome(VI).

(a) P4VP1-C<sub>8</sub>Br, (b) P4VP4-C<sub>8</sub>Br, (c) P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

[Cr(VI)], 51,95 mgL<sup>-1</sup>; température, 25 °C; (V solution, m adsorbant) (10 mL, 40 mg), pH = 8,5.

**Tableau IV.3:** Coefficients du pseudo-premier et second-ordre pour l'adsorption du Cr(VI).

[Cr(VI)], 51,95 mgL<sup>-1</sup>; température, 25 °C; (V solution, m adsorbant) (10 mL, 40 mg), pH = 8,5.

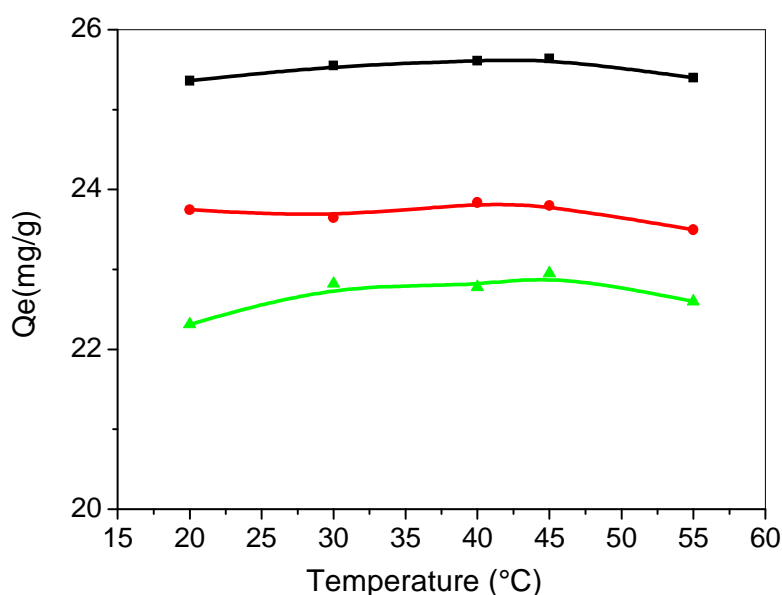
Copolymères	Pseudo-premier-ordre			Pseudo-second-ordre		
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>t</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	R	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Q <sub>t</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	R
P4VP1-C <sub>8</sub> Br	0,64	11,08	0,986	1,5	13,22	0,999
P4VP4-C <sub>8</sub> Br	0,57	11,12	0,988	0,13	12,21	0,999
P4VP6-C <sub>8</sub> Br	0,51	10,20	0,986	0,13	11,93	0,999

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre nous a permis de déduire la valeur théorique de la capacité d'adsorption (Q<sub>e cal</sub>) dans chaque cas; ces valeurs calculées sont très proches des valeurs expérimentales ce qui confirme l'adéquation du modèle aux résultats expérimentaux. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Neagu et al. [14, 31].

#### IV.3.1.6. Détermination des Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions de Cr(VI) par P4VP-C<sub>8</sub>Br

##### IV.3.1.6. 1. Influence de la température

La température est un paramètre important contrôlant l'adsorption des espèces dans un système. La plupart des processus adsorption sont de nature exothermique et donc des températures plus faibles favorisent l'élimination par adsorption.



**Figure IV.10:** Influence de la température sur l'adsorption du Cr(VI).

■ : P4VP1-C<sub>8</sub>Br, ● : P4VP4-C<sub>8</sub>Br, ▲ : P4VP6-C<sub>8</sub>Br

concentration du Cr(VI), 51,95 mgL<sup>-1</sup>; (V solution, m adsorbant) (10 mL, 40 mg), pH = 8,5.

Dans la présente étude, la rétention de Cr(VI) dans l'intervalle de température de 20 à 55 °C pour différentes concentrations de chrome en solution a été étudiée.

La figure IV.10 montre que la température n'influe pas sur la capacité d'adsorption du chrome(VI). Ces résultats suggèrent que l'adsorption des ions de chrome a lieu par un mécanisme ionique et il n'y a aucune possibilité de formation de liaisons de coordination entre l'atome de chrome(VI) de l'ion chromate et l'atome d'azote quaternisé [14, 31].

#### **IV.3.1.6. 2. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions de Cr(VI)**

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{IV.19})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{IV.20})$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{IV.21})$$

$$K_c = \frac{C_e}{C_0 - C_e} \quad (\text{IV.22})$$

Où :

$K_c$  : Constante d'équilibre

$\Delta G$  : L'enthalpie libre (Joule /mol)

$\Delta H$  : L'enthalpie (Joule /mol)

$\Delta S$  : L'entropie (Joule /mol K)

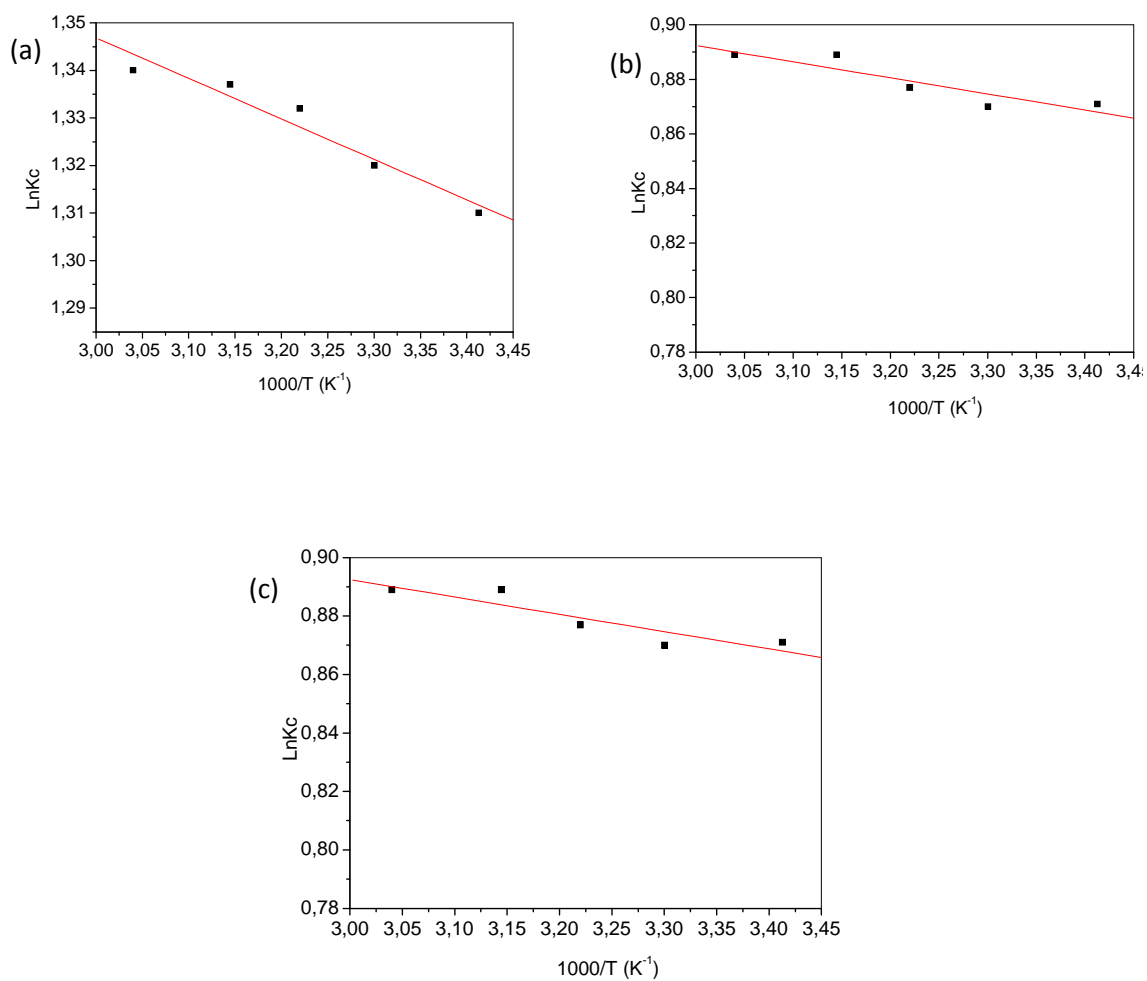
T : Température absolue (K)

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (g/L)

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (g/L)

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mol K)

Les chaleurs d'adsorption  $\Delta H$  et les entropies  $\Delta S$  du Cr(VI) sur P4VP-C<sub>8</sub>Br sont déterminées graphiquement (Figure IV.11) en portant  $\ln K_c$  en fonction de  $(1000/T)$  en degré Kelvin.



**Figure IV.11:** Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption des ions du chrome(VI).

(a) P4VP1-C<sub>8</sub>Br, (b) P4VP4-C<sub>8</sub>Br, (c) P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

masse du copolymère, 40 mg; volume, 10 mL; pH, 8,5; temps d'adsorption, 10 min.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des ions Cr(VI) sont données dans le tableau IV.4. Les paramètres thermodynamiques;  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  ont été déterminés à 20, 30, 40, 45 et 55 °C.

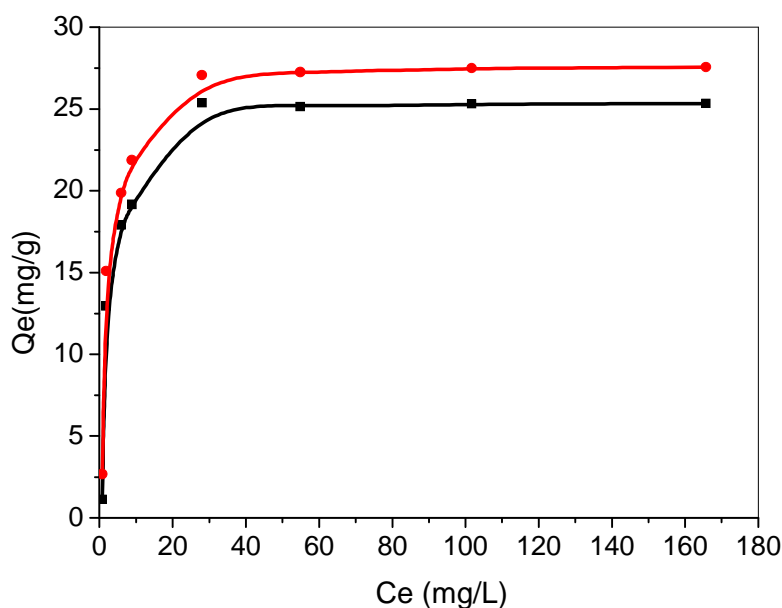
**Tableau IV.4:** Données thermodynamiques pour l'adsorption des ions Cr(VI) par P4VP-C<sub>8</sub>Br (masse du copolymère, 40 mg; volume, 10 mL; pH, 8,5; temps d'adsorption, 10 min, concentration initiale en ions Cr(VI)= 485 mg/L).

	$\Delta H$ (kJ/mol)	$T\Delta S$ (J/mol/K)	$\Delta G \cdot 10^{-3}$ (J/mol)				
			293,15K	303,15K	313,15K	318,15K	328,15K
P4VP1-C <sub>8</sub> Br	0,70	13,30	-3,19	-3,32	-3,45	-3,52	-3,65
P4VP4-C <sub>8</sub> Br	0,49	8,81	-2,46	-2,55	-2,65	-2,70	-2,80
P4VP6-C <sub>8</sub> Br	0,33	7,48	-2,00	-2,13	-2,25	-2,32	-2,45

Les valeurs négatives de  $\Delta G$  indiquent que le processus d'adsorption pour les groupes pyridiniums des copolymères est de nature spontanée. Les valeurs de changement d'énergie diminuent légèrement avec la température et avec la taille des chaînes macromoléculaires. Ceci indique que l'adsorption pourrait être améliorée par une légère augmentation de la température et de la taille de P4VP. Les valeurs positives de l'entropie et l'enthalpie indiquent la nature endothermique de l'adsorption du Cr(VI).

#### IV. 3.2. Effet de la longueur des chaînes alkyles sur l'adsorption du chrome(VI)

L'effet de la longueur des chaînes alkyles sur l'adsorption du chrome(VI) a été également étudié. Le P4VP1-C<sub>8</sub>Br et le P4VP1-C<sub>12</sub>Br ont été utilisés pour la rétention des ions chromates en solution aqueuse. La figure VI.12 représente l'effet de la taille de la longueur des chaînes latérales sur l'adsorption des ions de Cr(VI). Nous constatons que la quantité adsorbée augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. L'effet de la chaîne latérale peut être expliqué en termes d'une balance hydrophilique et hydrophobique du copolymère. Lorsque la longueur des chaînes alkyles augmente, le caractère hydrophobique du copolymère est plus important et le copolymère acquiert une structure plus compacte avec augmentation de la densité de charge à la surface [32-35]. Le copolymère en contact avec la phase aqueuse interagit avec les espèces du chromate formant une paire d'ions.



**Figure IV.12:** Effet de la concentration du Cr(VI) sur la quantité adsorbée.

■: P4VP1C<sub>8</sub>Br, ●: P4VP1C<sub>12</sub>Br.

(V solution, m adsorbant) (10 mL, 40 mg), température (25°C), pH = 8,5, temps d'agitation (10 min).

**Tableau IV.5:** Coefficients de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Cr(VI) par P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP1-C<sub>12</sub>Br.

(V solution, m adsorbant) (10 mL, 40 mg), pH = 8,5, temps d'agitation (10 min).

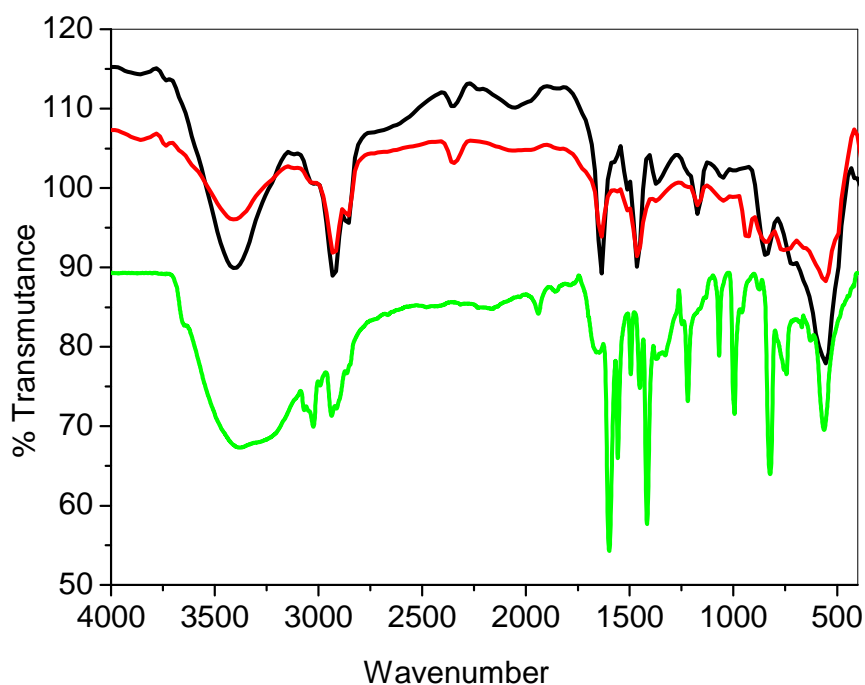
Copolymères	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	Q <sub>m</sub> (mg/g)	b(L/g <sup>-1</sup> )	R	n	K <sub>n</sub> (Lg <sup>-1</sup> )	R
P4VP1-C <sub>12</sub> Br	28,57	0,34	0,999	0,13	15,33	0,943
P4VP1-C <sub>8</sub> Br	26,31	0,53	0,999	0,14	13,19	0,942

Nos copolymères présentent une bonne affinité vis à vis du chrome(VI) (tableau IV.5) où nous remarquons deux zones distinctes: la première où les capacités d'adsorption augmentent avec la concentration initiale et la seconde où des plateaux de saturation sont atteints. Nous pouvons conclure que l'adsorption du Cr(VI) par les copolymères, P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP1-C<sub>12</sub>Br concorde plus avec le modèle Langmuir.

### IV.3.3. Caractérisation par Infrarouge

Les spectres IRTF obtenus pour les copolymères préparés du P4VP-C<sub>8</sub>Br en présence du Cr(VI) sont identiques. Nous avons comparé dans la figure IV.14 le spectre du P4VP avec celui du P4VP-C<sub>8</sub>Br et P4VP-C<sub>8</sub>Cr. Le spectre de P4VP-C<sub>8</sub>Cr présente des bandes entre 930 et 770 cm<sup>-1</sup> qui correspondent à l'existence du Cr(VI) sous forme CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Ces résultats sont conformes avec ceux de Toral et al. [15] qui ont étudié la rétention du chrome hexavalent sur le P4VP quaternisé par le bromure d'octyle.

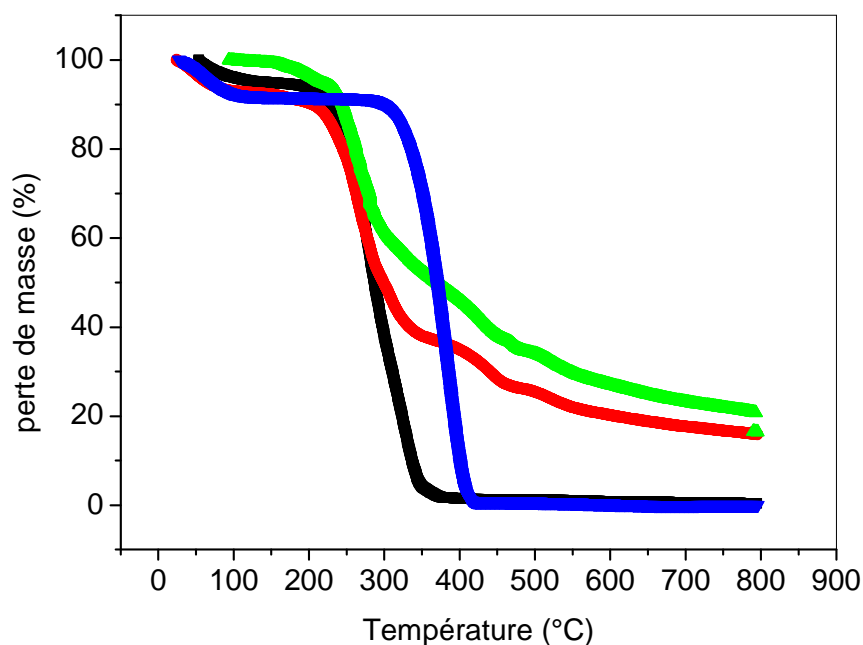


**Figure IV.13:** Spectres Infra-rouge des P4VP seul et P4VP quaternisé en absence et en présence du chrome(VI)  
— P4VP1, — P4VP1-C<sub>8</sub>Br, — P4VP1-C<sub>8</sub>Cr.



#### IV.3.4. Analyse Thermogravimétrie

La figure IV.14 représente la dégradation thermique du P4VP et du P4VP1-C<sub>8</sub>Br en absence et en présence du Cr(VI).



**Figure IV.14:** Thermogrammes du P4VP seul et P4VP quaternisé en absence et en présence du chrome(VI)

▼:P4VP, ■:P4VP1-C<sub>8</sub>Br, ●:P4VP1-C<sub>8</sub>Cr, ▲: P4VP6-C<sub>8</sub>Cr

La figure montre que le P4VP1-C<sub>8</sub>Cr est légèrement plus stable que P4VP1-C<sub>8</sub> en absence des ions du Cr(VI) car sa décomposition complète est à environ 400 °C, tandis qu'elle est à environ 500 °C pour le P4VP1-C<sub>8</sub>Cr. Nous observons aussi que le copolymère de P4VP1-C<sub>8</sub>Br a une perte de masse de 100 %, et le P4VP1-C<sub>8</sub>Cr et P4VP6-C<sub>8</sub>Cr montrent une perte de masse de 53 % et de 51 % respectivement. La masse restante correspond à la présence d'oxydes de chrome sans décomposition. La différence observée dans la masse restante peut être attribuée à la différence dans la capacité de rétention de la phase solide à différentes masses macromoléculaires.

#### **IV.4. Conclusion**

Nos copolymères utilisés présentent une cinétique de rétention rapide vis-à-vis du Cr(VI) et sont de bons adsorbants pour les ions du Cr(VI). Le temps nécessaire pour réduire presque complètement les ions du Cr(VI) de concentration  $10^{-4}$  M est de 10 minutes.

La taille des chaînes macromoléculaires a une influence déterminante sur la rétention du Cr(VI). Ce rapport est lié à la capacité d'exposer les groupes polaires de la pyridine dans l'eau, où l'interaction prédominante qui se produit entre le Cr(VI) et les groupes de pyridinium est principalement de type électrostatique. La quantité adsorbée augmente avec la taille des copolymères.

Le recouvrement des ions du chrome(VI) augmente avec la concentration initiale. Le modèle de Langmuir est adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du Cr(VI) par le P4VP quaternisé. La cinétique d'adsorption a été modélisée en utilisant les équations pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre. Nous avons montré que la cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle de pseudo-second-ordre.

La température a une faible influence sur la capacité d'adsorption du chrome(VI) dans le domaine de température étudié. Ces résultats suggèrent que l'adsorption des ions de chrome a lieu par un mécanisme ionique et il n'y a aucune possibilité de formation de liaisons de coordination entre l'atome de chrome(VI) de l'ion chromate et l'atome d'azote quaternisé.

L'analyse thermique du copolymère en présence et en absence du Cr(VI) montre que le P4VP1-C<sub>8</sub>Cr est légèrement plus stable que le P4VP1-C<sub>8</sub> en absence du Cr(VI).

En se Basant sur ces résultats, nous pouvons conclure que ce type de copolymères présente un fort potentiel dans la chimie analytique et/ou les problèmes environnementaux.

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Stumm W., Chemistry of the Solid-Water Interface, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1992.
- [2] Joseph S., Langerwerf A., J. Soc. Leather Tech. Chemists 1985, 69, 166.
- [3] Thomas F.O., Benjamin K.H., J. Chem. Tech. Biotechnol. 1995, 62, 30.
- [4] Namasivayam C., Senthilkumar S., Intern. J. Environmental Studies 1994, 46, 311.
- [5] Pehlivan E., Cetin S., J. Hazard. Mater. 2009, 163, 448.
- [6] Shi T., Wang Z., Liu Y., Ji S., Changming D., J. Hazard. Mater. 2009, 161, 900.
- [7] Yamagiwa K., J. Chem. Eng. 2007, 40 (55), 447.
- [8] Rafati L., Mahvi H., Asgari R., Hosseini S., Int. J. Environ. Sci. Technol. 2010, 7, 147.
- [9] Tavengwa N., Cukrowska E., Chimuka L., Talanta 2013, 116, 670.
- [10] Taihong S., Zhuochao W., Yang L., Shigua J., Du C. J. Hazard. Mater. 2009, 161, 900.
- [11] James B.R., Petura J.C., Vitale R.J., Mussoline G.R., Environ. Sci. Technol. 1995, 29, 2377.
- [12] Djamaà Z., Benabadji K., Choukchou-Braham E., Mansri A., J. Macromolecular Science, Part A 2013, 50, 679.
- [13] Rodier. J., Analyse de l'eau, 8ème édition, Edition Dunod, Paris, 1997.
- [14] Neagu V., J. Hard. Mater. 2009, 171, 410.
- [15] Toral M.I., González-Navarrete J., Leiva A., Ríos H.E., Eur. Polym. J. 2009, 45, 730.
- [16] Mansri A., Benabadji K. I., François J., Désalination Journal 2009, 45, 95.
- [17] Gładysz A., Marek M., Pikus S., Sternik D., Chem. Eng. J. 2012, 179, 140.
- [18] Altundogan H.S, Process. Biochem. 2005, 40, 1443.
- [19] Gang D., Banerji S.K., Clevenger T.E., Pract. Periodical. Hazard. Toxic. Radioact. Waste. Manage. 2000, 4, 105.
- [20] Choukchou-Braham E., Djamaà Z., Benabadji I., Mansri A., Desal. Wat. Treat. 2013, 1.
- [21] Sengupta A.K., Polym. Ion Exchangers Sorbents 1986, 4, 113.
- [22] Roehl K.E., Czurda K. Schr. Angew. Geol. Karlsruhe 1997, 46, 197.
- [23] Chakir A., Bessiere J., El Kacemi K., Marouf B. I. J. Envir. Studies 2001, 4, 1097.
- [24] Park D., Yun Y.S. and Park J.M., Chemosphere 2005, 60, 1356.
- [25] Viraraghavan T., Kapoor A. Appl. Clay Sci. 1994, 9, 31.
- [26] Brigatti M. F., Corradini F., Franchini. G. C., Mazzoni S., Medici L., Poppi L. Appl. Clay Sci. 1995, 9, 383.

- [27] Lagergren S., Handlingar 1898, 24, 1.
- [28] Rudzinski W., Plazinski W., J. Phys. Chem. 2006, 110B, 16514.
- [29] Ho Y.S., McKay G., Water Res. 2000, 34, 735.
- [30] Azizian S., J. Colloid Interface Sci. 2004, 276, 47.
- [31] Neagu V., Mikhalovsky S., J. Hazard. Mater. 2010, 183, 533.
- [32] Binana-Limbele W., Zana R., Macromolecules 1990, 23, 2731.
- [33] Chu D.Y., Thomas J.K., Macromolecules 1987, 20, 2133.
- [34] Soldi V., Erismann N.M., Quina F.H., J Am Chem Soc. 1988, 110(15), 5137.
- [35] Cañete P., Ríos H.E., Vargas V., Ronco S., Isaacs M., Urzúa M.D., J Colloid Interface Sci. 2008, 318, 183.

# | Conclusion Générale

## Conclusion Générale

Cette présente étude avait pour objectif principal de mieux comprendre l'influence de la taille macromoléculaire sur la cinétique de la quaternisation du poly(4-vinylpyridine) par les alkyles bromés, sur le comportement des polysavons cationiques à l'interface air/eau et sur la rétention des ions du chrome hexavalent.

Six polymères de poly(4-vinylpyridine)(s) de différentes tailles ont été synthétisés par voie radicalaire. Les polymères synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, par Résonance Magnétique Nucléaire de proton et par viscosimétrie.

Six copolymères de poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) (P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP2-C<sub>8</sub>Br, P4VP3-C<sub>8</sub>Br, P4VP4-C<sub>8</sub>Br, P4VP5-C<sub>8</sub>Br, P4VP6-C<sub>8</sub>Br) et deux copolymères de poly(bromure de N-dodécyl-4-vinylpyridinium) (P4VP1-C<sub>12</sub>Br, P4VP4-C<sub>12</sub>Br) ont été préparés. L'étude cinétique de la quaternisation du poly(4-vinylpyridine) de différentes tailles par le bromure d'octyle (C<sub>8</sub>Br) et de dodécyle (C<sub>12</sub>Br) a été réalisée par conductimétrie. Les taux maximum de la quaternisation ont été déterminés par conductimétrie et confirmés par RMN<sup>1</sup>H et Analyse Thermogravimétrie.

Un taux maximum de quaternisation de 80 % a été atteint pour le copolymère de poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) (P4VP1-C<sub>8</sub>Br) de forte taille et de 64 % pour le poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) (P4VP6-C<sub>8</sub>Br) de plus courte taille. La constante de vitesse pour la cinétique réalisée avec le poly(4-vinylpyridine) de plus grande masse est égale à  $4,8.10^{-5} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et elle est de l'ordre de  $2,52.10^{-5} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour le P4VP de faible masse. La cinétique de la quaternisation des polymères de fortes masses est plus rapide que la cinétique de la quaternisation des polymères de faibles masses.

Le taux maximum de la quaternisation et les constantes de vitesses initiales  $k_0$  sont liés à la taille du P4VP. La valeur de  $M_v$  à partir de laquelle l'influence de la taille devient négligeable est égale à  $33,5.10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Le temps maximum pour la quaternisation des P4VP par C<sub>8</sub>Br est de 360 h et il s'avère indépendant de la masse moyenne du P4VP.

La longueur de la chaîne alkyle à partir de C<sub>8</sub>Br n'influe pas sur la cinétique de la quaternisation du P4VP contrairement aux petites chaînes alkyles.

L'effet du solvant sur la cinétique de la quaternisation du P4VP ( $M_v = 2,6.10^4 \text{ g/mol}$ ) par le C<sub>8</sub>Br a été étudié. La constante de vitesse initiale est de  $9,83. 10^{-5} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  en utilisant

## **Conclusion Générale**

le sulfolane et elle est de l'ordre de  $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en utilisant l'éthanol. Les taux maximums de la quaternisation sont respectivement 85 % et 70 %. La constante diélectrique élevée donne des résultats satisfaisants.

La solubilité du poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) diminue avec la taille des chaînes macromoléculaires à l'inverse pour P4VP homopolymère. Le caractère hydrophobe est responsable de la solubilité. Le taux de quaternisation et la solubilité évoluent en sens inverse en fonction de la taille de la chaîne macromoléculaire. Les sites chargés ne sont pas responsables de la solubilité et le mécanisme de solubilité est affecté par la balance hydrophile/hydrophobe du système.

Les propriétés physico-chimiques de poly(bromure de N-alkyl-4-vinylpyridinium) en milieu aqueux ont été étudiées par la tensiométrie, la balance de Langmuir et la fluorescence. L'alkylation des poly(4-vinylpyridine) leur confère un caractère amphiphile et un comportement tensioactif.

Le processus d'adsorption à l'interface air/eau est gouverné d'une part par l'effet hydrophobe dû à la formation de micro-domaines et d'autre part par la tendance des parties hydrophobes à s'adsorber à l'interface pour minimiser leur contact avec l'eau.

L'étude thermodynamique des P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP1-C<sub>12</sub>Br montre que l'adsorption de ces copolymères est spontanée et favorable par l'augmentation de la température. Leur enthalpie libre,  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ , est composée de deux termes qui suivent une évolution opposée. Le premier terme  $\Delta G^{\circ}_1$  rapporté à l'efficacité d'adsorption augmente; et le second  $\Delta G^{\circ}_2$ , lié à la force avec laquelle a lieu l'adsorption, diminue avec la longueur de la chaîne.

La force du processus d'adsorption régit par le comportement associatif de ces copolymères en formant des microdomaines hydrophobes lorsque la chaîne latérale est importante, l'emporte sur le phénomène d'adsorption. En effet, l'étude fluorescence des copolymères du poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) montre l'existence des micro-domaines hydrophobes qui diminuent avec l'augmentation de la taille des chaînes macromoléculaires.

Le signe positif des enthalpies standards indique que le processus d'adsorption est endothermique généré par un système désolvaté. Ces copolymères adoptent une structure moins ordonnée qu'en solution. La valeur positive de  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  est le principal responsable de la valeur négative de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ .

## **Conclusion Générale**

L'influence de la masse macromoléculaire des copolymères déposés à l'interface air/eau par la méthode de Langmuir a été examinée en comparant les isothermes des deux copolymères P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP4-C<sub>8</sub>Br de masses respectives  $52,7 \cdot 10^4$  et  $2,6 \cdot 10^4$  g.mol<sup>-1</sup>. L'influence de la masse molaire s'est révélée faible. L'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur les isothermes a été étudié grâce aux copolymères de P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP1-C<sub>12</sub>Br. Le pseudo-plateau de pression de surface attribué dans la littérature à une transition vers une tricouche est observé à une pression qui augmente avec la longueur de la chaîne alkyle, de même que la pression de collapse. Ces observations ont été confirmées par la microscopie à l'angle de Brewster. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle permet donc une meilleure stabilisation de la monocouche à l'interface air-eau ce qui confirme les résultats thermodynamiques de la tensiométrie.

L'étude de la rétention des ions du chrome(VI) en solutions aqueuses a été réalisée en utilisant trois copolymères de poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) de forte, de moyenne et de faible taille [P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP4-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br] et deux copolymères de poly(bromure de N-dodecyl-4-vinylpyridinium) [P4VP1-C<sub>12</sub>Br, P4VP4-C<sub>12</sub>Br]. Nos copolymères utilisés présentent une cinétique de rétention rapide vis-à-vis du Cr(VI) et sont de bons adsorbants pour les ions du Cr(VI). La cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) est très rapide. Le temps nécessaire pour réduire presque complètement les ions du Cr(VI) de concentration  $10^{-4}$  M est 10 min. La taille des chaînes macromoléculaires a une influence déterminante sur la rétention du Cr(VI). Ce rapport est lié à la capacité d'exposer les groupes polaires de la pyridine dans l'eau, où l'interaction prédominante qui se produit entre le Cr(VI) et les groupes de pyridinium qui est principalement de type électrostatique. La quantité adsorbée augmente avec la taille du copolymère. Le modèle de Langmuir est adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du Cr(VI) sur le P4VP quaternisé par C<sub>8</sub>Br et C<sub>12</sub>Br. La cinétique d'adsorption est bien décrite par un pseudo-deuxième-ordre.

La température a une faible influence sur la capacité d'adsorption du chrome(VI) dans le domaine de température étudié [283,15 K - 318,15 K]. L'adsorption des ions de chrome a lieu par le mécanisme ionique et il n'y a aucune possibilité de la formation d'un certain type de liaison de coordination entre l'atome de chrome(VI) de l'ion chromate et l'atome d'azote quaternisé. L'analyse thermique du copolymère en présence et en absence du Cr(VI) montre que P4VP-C<sub>8</sub>Cr est légèrement plus stable que P4VP-C<sub>8</sub>.

Basé sur ces résultats, nous pouvons conclure que ce type de copolymères présente un potentiel fort d'être employé dans la chimie analytique et/ou les problèmes environnementaux.



# |Annexes

## I. LA VISCOSIMETRIE

### 1. Rappels théoriques

L'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. En effet, les perturbations produites sur l'écoulement d'un fluide par la présence de grandes molécules dissoutes dans ce dernier se traduisent par une augmentation de la viscosité du système. Cet accroissement de la viscosité est d'autant plus important que le volume hydrodynamique des macromolécules est plus grand [1-2]. Outre la détermination des masses moléculaires moyennes, la mesure de cet accroissement viscosimétrique permet de connaître les dimensions macromoléculaires c'est-à-dire atteindre la conformation moyenne du polymère. Cette technique permet également d'obtenir des renseignements intéressants sur les interactions polymère-solvant. Elle est utilisée avec intérêt dans l'étude des polymères ramifiés, dans la détermination de la polydispersité des échantillons et dans la mise en évidence des phénomènes d'agrégaions des chaînes en solution [3]. L'emploi intensif de cette méthode et son avantage résident dans la facilité et la rapidité de sa mise en œuvre et dans la possibilité de l'utiliser dans un très grand domaine de masses moléculaires [4].

Une solution de viscosité  $\eta$ , de concentration  $C$  dans un solvant de viscosité  $\eta_0$  est caractérisée par sa viscosité intrinsèque  $[\eta]$  déduite de la viscosité réduite  $\eta_{red}$ , par extrapolation à concentration nulle, selon la relation suivante:

$$\eta_{red} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 C} = ([\eta] + K[\eta]^2 C + \dots) \quad (1)$$

En traçant  $\eta_{red} = f(C)$ , nous obtenons une droite dont la pente est  $K[\eta]^2$  et  $[\eta]$  l'extrapolation à l'intersection de l'axe y pour une valeur de concentration égale à zéro.

Les masses viscosimétriques sont calculées en utilisant l'équation de Mark Houwink [5].

$$[\eta] = k \overline{M}_v^a \quad (2)$$

Où  $[\eta]$  est la viscosité intrinsèque en (dL/g).

$k$ ,  $a$  sont les constantes de Mark Houwink pour un polymère et un solvant donnée à une température fixe.

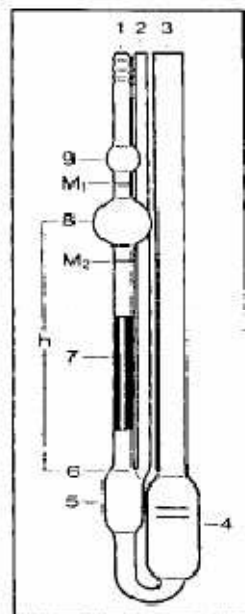
La viscosité absolue est très sensible au changement de la température. Le principe de la mesure est basé sur la détermination du temps d'écoulement d'un volume  $V$  de la solution.

## 2. Appareillage

Le viscosimètre utilisé est un viscosimètre à capillaire type Ubbelohde à écoulement de poiseuille du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques. La température est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté à  $(25 \pm 0,1) \text{ } ^\circ\text{C}$ . La viscosité absolue est très sensible au changement de la température. Nous avons utilisé le viscosimètre pour la détermination des masses molaires moyennes viscosimétriques.



**Figure 1:** Viscosimètre à capillaire utilisé type Ubbelohde



**Figure 2:** Schéma d'un capillaire pour viscosimètre type Ubbelohde

La figure 2 représente le schéma du viscosimètre selon Ubbelohde. Ce dernier est constitué principalement de trois parties tubulaires (1, 2, 3), le tube capillaire (7) et la sphère de mesure (8). Les marques annulaires  $M_1$  et  $M_2$  sont imprimées sur le tube (1). Ces marques définissent non seulement le débit de l'échantillon mais aussi la pression hydrostatique moyenne  $h$ . Le tube capillaire (7) se termine dans la partie supérieure, réalisée comme calotte sphérique (6), du vase à niveau (5). Environ 15 mL de l'échantillon filtré est introduit dans le réservoir (4) par le tube large. Le volume du remplissage maximum est limité par les marques se trouvant dans le réservoir.

## **II. CONDUCTIMETRIE**

### ***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. [6].

#### ***1.1. Principe de fonctionnement d'un conductimètre***

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. La mesure de la résistance  $R$  est effectuée à l'aide d'une 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 [6].

En imposant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes (charges négatives autour de l'anode, charges positives autour de la cathode). Ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions.

#### ***1.2. Conductance et résistance***

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

$$R = \rho.l/S \quad (3)$$

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

La conductance est l'inverse de la résistance et se note G. L'inverse de la résistivité est appelé conductivité et noté  $\sigma$  ( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$$G = 1/R = \sigma/K \quad (4)$$

### 1.3. Conductivité spécifique

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

$$1000 \sigma = \sum_i C_i \lambda_i \quad (5)$$

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

Pour un polyélectrolyte en solution diluée et en absence de sel, nous pourrions écrire en supposant un taux d'ionisation  $\alpha$  des charges égale à l'unité :

$$1000 \sigma = (\chi_c + \chi_p) C \quad (6)$$

où  $\chi_c$ : conductivité molaire du contre-ion

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

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

## 2. Appareillage

Toutes nos mesures ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre type CDM 210 (Radiometer, Meter Lab) du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante  $K = 0,805 \text{cm}^{-1}$ . Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à  $(25 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ . Nous mesurons directement la conductivité spécifique ( $\chi$ ) du volume de la solution (Fig.3).

Nous avons utilisé cette technique pour estimer le taux de quaternisation par le dosage des bromures et pour suivre la cinétique de la quaternisation des copolymères du P4VP de différentes tailles quaternisés par des chaîne alkyles à l'aide d'une solution de nitrate d'argent.



**Figure 3:** Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique.

### III. Potentiometrie

Les mesures du pH ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre "DENVERT225" du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques en utilisant une électrode combinée de verre. Avant chaque mesure, le pH-mètre est étalonné à l'aide des solutions tampon (Titrisol Merck)  $\text{pH} = 7,00 \pm 0,02$  et  $\text{pH} = 4,00 \pm 0,02$ .

L'ajustement du pH des solutions du  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  a été effectué en ajoutant  $10 \mu\text{L}$  du  $\text{NaOH}$  (1 M) à l'aide d'une microburette. Les mesures sont faites à  $(25 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ . La mesure du pH est prise à agitation constante et après stabilisation.



**Figure 4:** Potentiomètre utilisé avec sa cellule

## IV. DIAGRAMMES DE PHASES

### 1. Définition

Un diagramme de phase est une représentation graphique, généralement à deux dimensions, représentant les domaines de l'état physique (ou phase) d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés. Les diagrammes les plus simples concernent un corps pur pour des variables: la température et la pression; les autres variables souvent utilisées sont l'enthalpie, l'entropie, le volume massique, ainsi que la concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituant un mélange [7].

### 2. Techniques d'analyses de détermination des changements de phases

Le diagramme de phases s'établit expérimentalement comme suit: on fait varier les conditions et l'on observe les changements de phases [7]

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

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

## V. LA TENSIOMETRIE

### 1. Rappels théoriques

La tensiométrie est l'étude des phénomènes d'adsorption d'une substance donnée aux interfaces liquide/gaz ou vapeurs, liquide/liquide et liquide/solide, la substance étudiée étant soluble dans l'une des phases. Les mesures de tension superficielle et interfaciale fournissent des données importantes pour expliquer l'organisation des molécules et l'étude des propriétés physicochimiques.

Les phénomènes d'adsorption aux interfaces sont décrits par la relation de Gibbs (7). Cette équation relie la tension de surface  $\gamma$  à la concentration de l'agent tensioactif en solution diluée et en équilibre entre la solution et l'interface.

$$\Gamma = - \frac{C}{R T} \frac{d\gamma}{dC} \quad (7)$$

$\Gamma$ : Excès de concentration à la surface (mol/m<sup>2</sup>)

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

T: Température en Kelvin

$\gamma$ : Tension superficielle (mN/m)

C: Concentration de l'agent tensioactif

## 2. Méthodes de mesure de la tension de surface

Il existe différentes méthodes pour la mesure de la tension de surface des solutions de tensioactifs. Parmi ces méthodes, nous citons: la technique de Wihelmy (lame de verre ou de platine).

- **Méthode de Wihelmy**

Nous 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 (8):

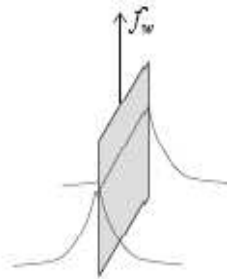
$$f_w = p \cdot \gamma \cos \theta \quad (8)$$

où  $p$  : périmètre de la ligne de contact du liquide sur le solide (Fig. 5).

$\gamma$  : tension de surface

$\theta$  : 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 5:** Ménisque sur une plaque

Dans la partie expérimentale, nous avons utilisé la méthode de lame de Wihelmy.

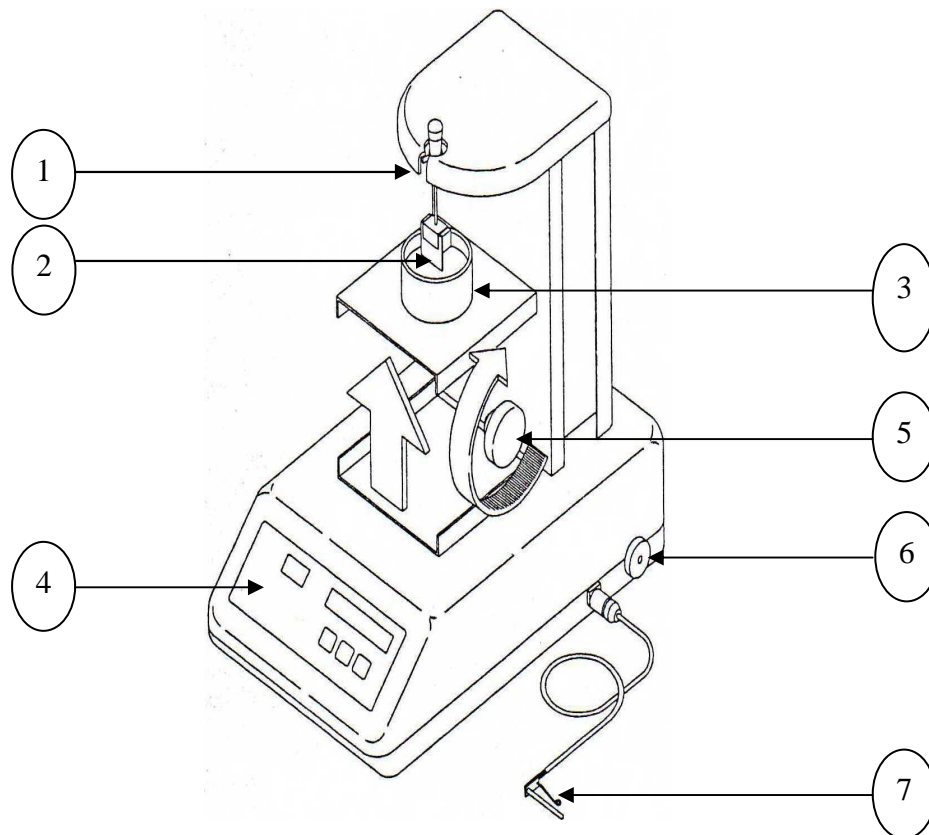
## 3. Appareillage utilisé

Les mesures tensiométriques ont été effectuées en utilisant un tensiomètre digital type Gibertini TSD (Figure. 6) du Département de Chimie.





**Figure 6:** Tensiomètre utilisé type Gibertini TSD



**Figure 7:** Schéma du tensiomètre utilisé type Gibertini TSD

Les figures 6 et 7 représentent 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).

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

Pour ce faire, nous procédons comme suit:

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

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

#### **4. Préparation des solutions des copolymères**

Les copolymères sont solubilisés dans un minimum d'éthanol (3 %), elles sont préparées 24 heures à l'avance, soumise à une agitation douce pour permettre une homogénéisation complète. Pour déterminer les paramètres thermodynamique la tension superficielle a été mesurée à 10, 25, 35 et 45 °C.

#### **5. Préparation de la solution du DPC**

Le DPC est solubilisé dans un minimum d'éthanol (3 %). La solution est préparée 24 heures à l'avance, soumise à une agitation douce afin d'éviter la formation de mousses tout en permettant une homogénéisation complète. Les solutions de concentration plus faibles sont préparées par dilution d'un volume défini de la solution «mère».

## **VI. Balance de Langmuir**

### **1. Description de la cuve de Langmuir**

La cuve utilisée est du laboratoire de physico-chimie des polymères et des interfaces université de Cergy-Pontoise, Paris, France, elle est un produit de Nima Technology modèle 611D (Figure 8), rectangulaire dont les dimensions sont 20 cm sur 30 cm soit une surface totale de 600 cm<sup>2</sup>. Elle se distingue par la présence d'une seule barrière de compression et un

puits d'une longueur de 10 cm sur 2 cm de largeur et quelques centimètres de profondeur permettant la plongée d'un substrat. La balance de Langmuir a été utilisée pour l'étude de l'adsorption des copolymères utilisées à l'interface air/eau.

La cuve en Téflon est hydrophobe et chimiquement inerte, ce qui permet un nettoyage aisé de celle-ci. Après chaque expérience la cuve est rincée à l'eau pure en prenant le soin de toujours aspirer la surface du liquide à l'aide d'une micropipette puis de faire une compression à vide avant de déposer une nouvelle monocouche. La pression de surface est ajustée à zéro avant le début de la compression. La vitesse de compression des films de polymères étudiés est fixée à 15 cm<sup>2</sup>/mn. L'eau utilisée comme sous-phase est purifiée grâce à un dispositif millipore.

La cuve est reliée à un ordinateur afin de contrôler les paramètres (vitesse, pression...) de compression.

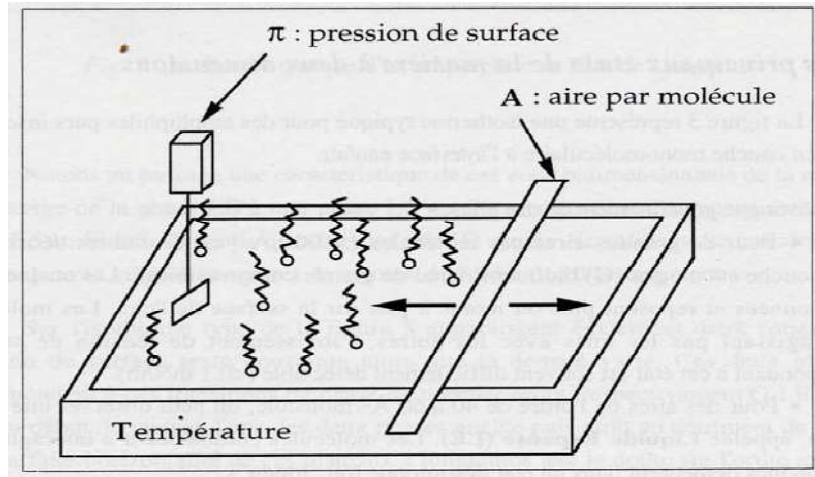


**Figure 8:** Cuve de Langmuir utilisée

## **2. Préparation de film de Langmuir**

L'élaboration de monocouche passe préalablement par la préparation d'une solution diluée à partir des molécules amphiphiles dissoutes dans un solvant volatil non miscible à l'eau, chloroforme dans le cas présent. La concentration de la solution polymère utilisée est de l'ordre de 10<sup>-4</sup> mol/L. Quelques microlitres de cette solution sont ensuite prélevés à l'aide d'une microsiringue et déposés, goutte à goutte, à la surface de l'eau. Après quelques minutes, le solvant s'est totalement évaporé et les molécules amphiphiles se répartissent sur toute la surface. Ensuite, une barrière mobile (figure 9), placée à l'interface, diminue l'aire totale et comprime le film, les molécules se rapprochent les unes des autres jusqu'à la formation d'un film dense.

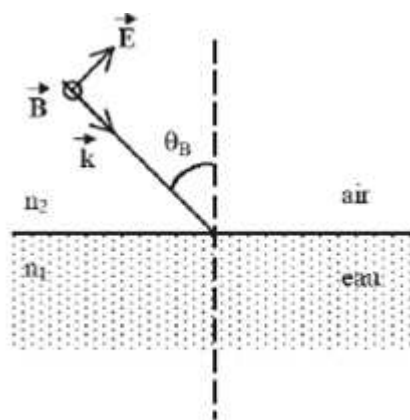
Remarque : le port des gants est nécessaire afin de ne pas contaminer le milieu par de la poussière, graisse et autres.



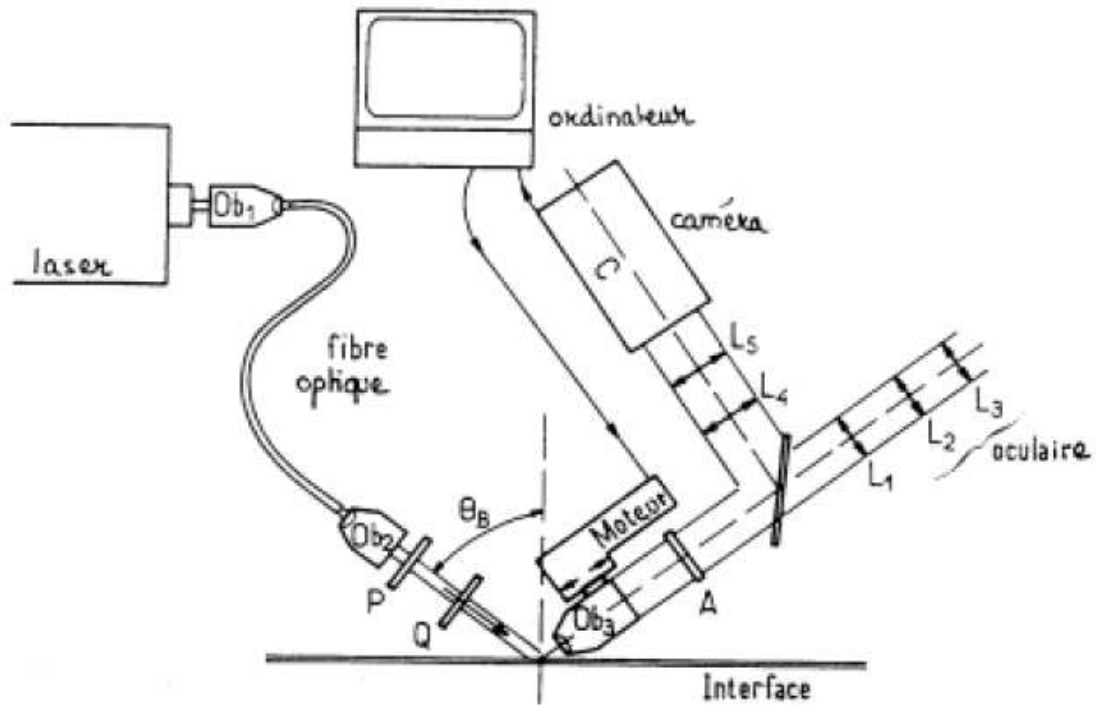
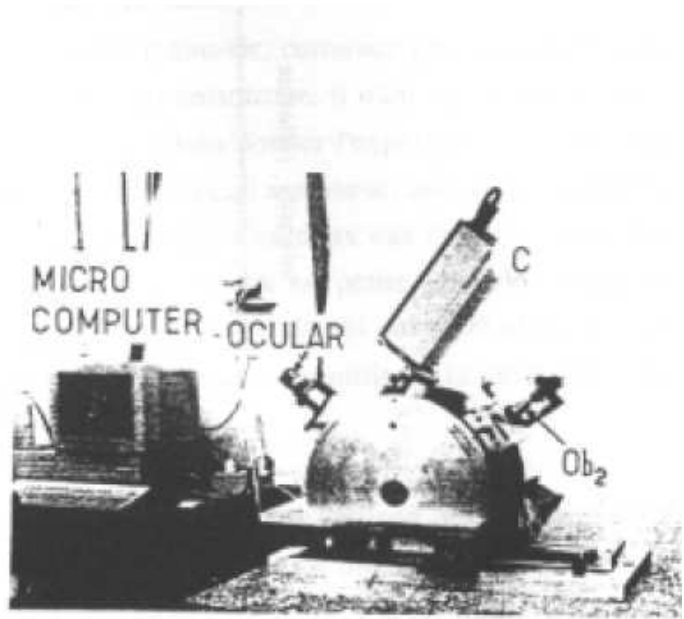
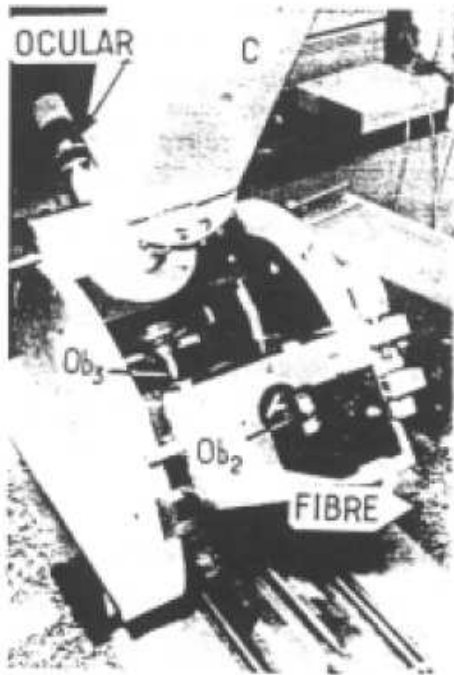
**Figure 9:** Balance de Langmuir

### VII. Microscope à l'angle de Brewster

Le principe de cette technique repose sur la réflexion de la lumière à l'angle de Brewster. En éclairant la surface de l'eau (une interface entre deux milieux d'indices  $n_1$  et  $n_2$  considérée parfaitement plane et infiniment mince) à l'aide d'un faisceau de lumière parallèle polarisé dans le plan d'incidence (onde polarisée p) (figure 11), l'intensité du faisceau réfléchi s'annule pour une valeur particulière de l'angle d'incidence, l'angle de Brewster, qui est égal à  $53^\circ$  dans le cas de l'interface eau-air (Figure 10).



**Figure 10:** Réflexion d'une onde polarisée p à l'interface eau-air et à l'angle de Brewster  $\theta_B$ .



**Figure 11:** Photos et schéma du microscope à l'angle de Brewster.

Ob1, Ob2 et Ob3 sont des objectifs; L1, L2, L3, L4, L5 sont des lentilles; P est le polariseur; A est l'analyseur; Q est un emplacement pour ajouter éventuellement une lame quart d'onde.

C est la caméra vidéo.

La présence d'une monocouche à l'interface modifie le coefficient de réflexion  $r_p$  dont la valeur, initialement nulle à l'angle de Brewster pour l'eau, devient différente de zéro. L'intensité de la lumière réfléchie donne des informations sur les variations de densité locale et d'anisotropie de l'indice de réfraction, ces dernières pouvant notamment être liées à l'orientation des molécules à l'interface.

Les mesures ont été effectuées dans le laboratoire de physico-chimie des polymères et des interfaces université de Cergy-Pontoise, Paris, France

## VIII. SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLET-VISIBLE

### 1. Principes

L'absorption moléculaire dans l'UV-Vis du spectre électromagnétique présente un très grand intérêt car elle dépend de la structure électronique de la molécule. Le domaine UV-Visible du spectre électromagnétique s'étend de 190 à 800 nm. Ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Un spectre dans l'UV-Visible est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximums (s) d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique [12].

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

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C \quad (9)$$

où: A: Absorbance

l: longueur du trajet d'absorption

C: concentration molaire

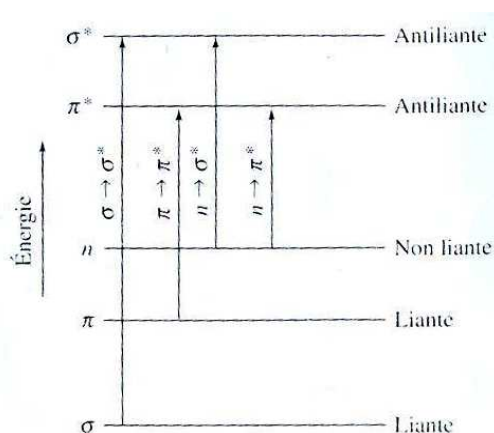
$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire

Le spectre fourni par le spectrophotomètre correspond au tracé des variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en nm. Lorsque les atomes s'unissent pour former des molécules, des orbitales moléculaires apparaissent. A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent des orbitales dont les énergies sont les plus basses. L'absorption des photons se traduit par des transitions des électrons engagés dans les

orbitales moléculaires et qui sont situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités [12].

Les transitions possibles sont:

- **Transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$**  La grande stabilité des liaisons  $\sigma$  des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux orbitales frontières correspondants. Cette transition demande beaucoup d'énergie
- **Transition  $n \rightarrow \pi^*$**  Cette transition est associée aux groupements tel que: carbonyle, nitroso. Elle résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire liante  $n$  à une orbitale moléculaire antiliante  $\pi^*$ . Ce type de transition est rencontré dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un composé insaturé.
- **Transition  $n \rightarrow \sigma^*$**  Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet  $n$ ) des atomes tels que O, N, S, X (halogène) à un niveau  $\sigma^*$ .
- **Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$**  Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption.



**Figure 12:** Représentation Schématique rassemblant les transitions dans les composés azotés

## 2. Appareillage

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre PERKIN ELMER LAMDA 800 du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'université de Tlemcen. Les spectres d'adsorption ont été enregistrés à température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1 cm pour la phase liquide et une porte échantillon de longueur 0,4 cm et de largeur 0,6 cm pour la phase solide. La masse moyenne de l'échantillon est 0,06 g.

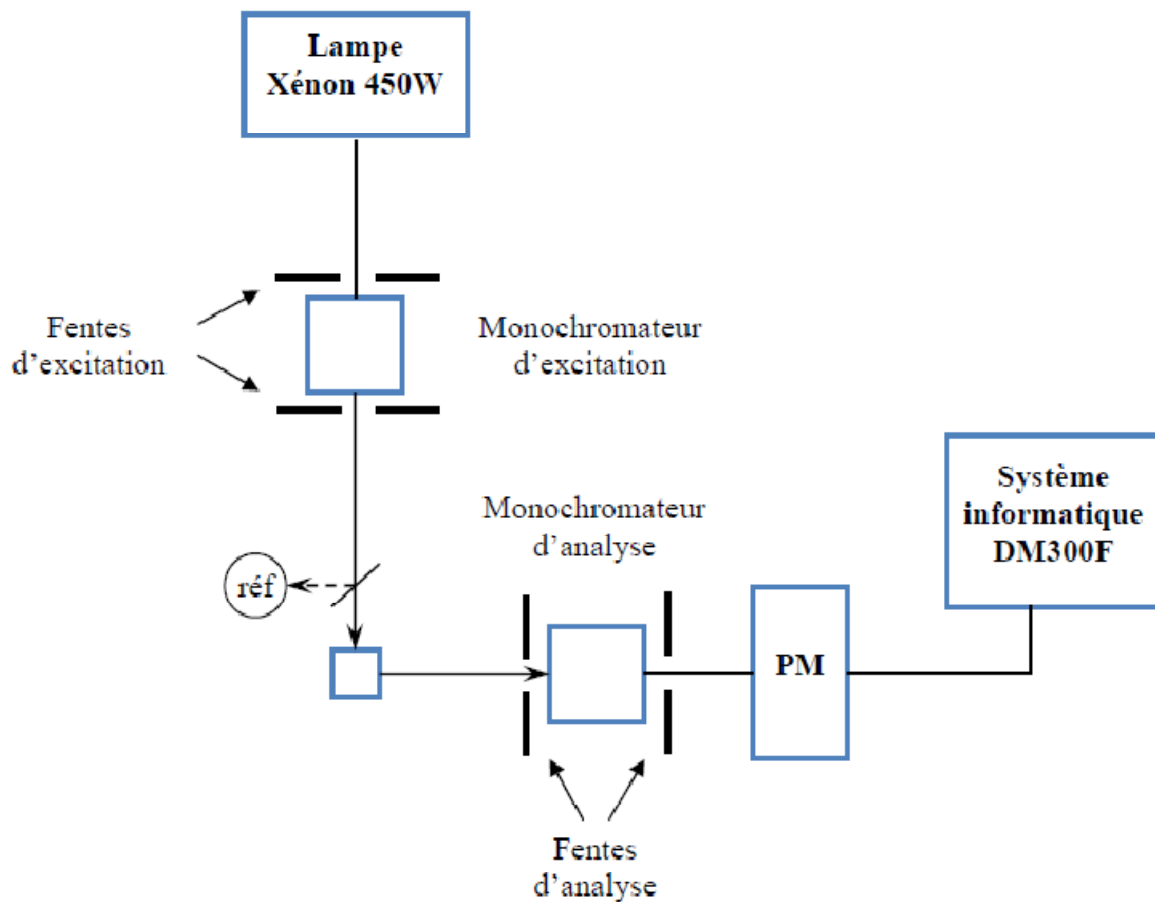
## IX. Spectroscopie de fluorescence

### 1. Principes

La spectroscopie de fluorescence est une technique versatile qui permet d'analyser, à l'équilibre ou en temps réel, les variations de l'environnement de sondes fluorescentes intrinsèques.

### 2. Appareillage

Les spectres de fluorescence en excitation continue sont enregistrés sur un spectrofluorimètre SPEX (fluorolog-2) dont la cellule de mesure est maintenue à la température de  $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . L'appareil est schématisé sur la figure 13:



**Figure 13:** Schéma simplifié du spectrofluorimètre

Nous distinguons:

- Une source lumineuse constituée d'une lampe Xénon à haute pression, d'une puissance de 450W.
- Un monochromateur d'excitation permettant de sélectionner le domaine d'excitation à une longueur d'onde donnée  $\lambda_{ex}$ , grâce un système de fentes limitant les largeurs de bande de faisceaux (de 0 à 30 nm).



- Un compartiment cellule, avec une cuve de référence (rhodamine B à la concentration 8 g/L dans l'éthylène glycol). Cette référence est utilisée pour compenser les variations d'intensités dues au vieillissement de la lampe et à ses fluctuations. Les spectres sont donc enregistrés dans le mode (s/r), le signal d'émission (s) est divisé par le signal de référence (r).
- Un monochromateur d'analyse sélectionnant la lumière qui provient de la cellule à 90° de la lumière excitatrice de longueur d'onde  $\lambda$ , ce monochromateur est de même type que celui d'excitation.
- Un détecteur constitué d'un photomultiplicateur (PM) de type Hamamatsu R928 est utilisé comme compteur de photons. Placé à la sortie du monochromateur d'analyse, il détecte la quantité de lumière correspondant à la longueur d'onde d'émission ( $\lambda_{em}$ ) et génère un signal qui est stocké puis analysé. L'intensité émise en coups par seconde (cps) peut ainsi être obtenue en fonction de la longueur d'onde d'émission. nous obtenons alors le spectre d'émission de fluorescence.
- Un système informatique DM3000F commandant l'acquisition et le stockage des spectres dans la mémoire de l'ordinateur (AT386).

### 2. Sondes de fluorescence

Pyrène: La sonde (Fluka puriss. pour fluorescence) est utilisée pour une longueur d'onde d'excitation fixée à 332 nm. Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés dans un intervalle compris entre 365 et 420 nm, pour une largeur de fente du spectrofluorimètre fixée à 1,5 mm. Les spectres obtenus montrent deux pics caractéristiques à  $\approx 373$  nm (intensité  $I_1$ ) et à  $\approx 393$  nm (intensité  $I_3$ ).

### 2. Préparation des solutions

En premier, nous préparons des solutions "mères" (10 mL) des deux sondes dans l'éthanol absolu à la concentration  $0,3 \cdot 10^{-3}$  M pour le pyrène. Ces solutions sont stockées au réfrigérateur. Puis, nous préparons des solutions "mères" (5 à 10 mL) de polymères amphiphiles dans l'éthanol à différentes concentrations (20, 10, 1, 0,1, 0,005 g/L). Les solutions finales de polymère pour réaliser l'analyse en spectroscopie de fluorescence sont préparées en mélangeant  $x$   $\mu$ L de solution "mère" en polymère et  $(80 - x)$   $\mu$ L d'éthanol. Ce mélange est ensuite complété à 3 mL par de l'eau déionisée pour obtenir une composition finale en eau/alcool de (97/3% v/v). Avant l'analyse un volume donné de solution "mère" des deux sondes (3  $\mu$ L du pyrène) est ajouté à chaque solution de volume 3 mL préparée, ce qui permet d'obtenir une concentration finale en sonde constante et égale à  $0,3 \cdot 10^{-6}$  M.

L'étude par spectroscopie de fluorescence des polymères synthétisés a été réalisée dans le laboratoire de Chimie de Polymères de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris.

## X. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)

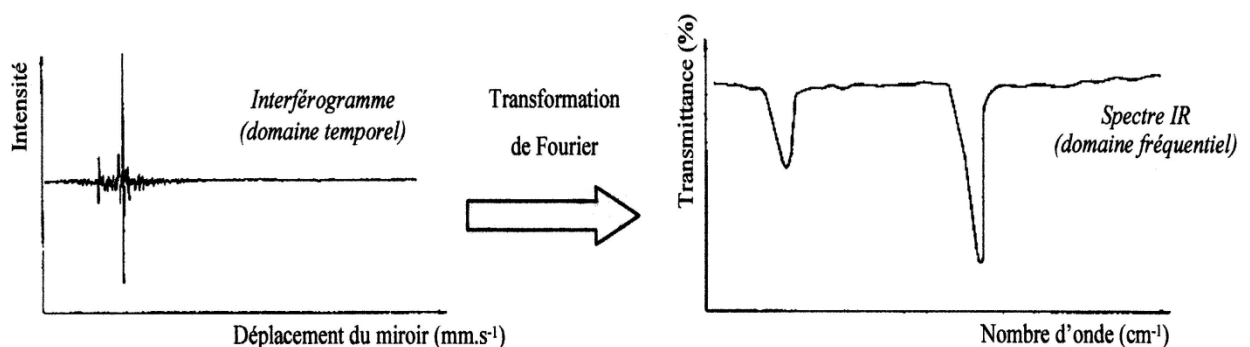
### 1. Principes

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Par conséquent un matériau de composition chimique et d'une structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde et les intensités de l'absorption, auxquelles le matériau absorbe.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (figure 14), c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.



**Figure 14:** Passage de l'interférogramme au spectre IR par transformation de Fourier.

## **2. Appareillage**

Les spectres IRTF ont été réalisés à partir de poudre de KBr. Le mélange de notre échantillon sous forme solide avec le KBr permet, après passage sous presse, la synthèse de pastilles. Les pastilles ainsi formées sont ensuite placées dans le spectroscope SHIMADZU TFIR- 8300 du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'université de Tlemcen. L'analyse IRTF nous a permis de caractériser le P4VP synthétisé, les copolymères obtenus par la quaternisation du P4VP de différentes tailles par les alkyles bromés et les copolymères en présence des ions Cr(VI).

# **XI. SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE**

## **1. Principe**

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ: ils sont dits équivalents. Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton, nous avons utilisé une référence. Nous utilisons par exemple le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS -  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  que nous introduisons en petite quantité (1 à 2 %) dans l'échantillon. Cet étalon interne présente de nombreux avantages: les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal. Il est utilisable en faible quantité car son signal est intense et sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas ainsi son signal est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement. Il présente une grande inertie chimique vis-à-vis de la grande majorité des échantillons. Il est très volatil ( $T_{\text{eb}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et s'évapore facilement de l'échantillon. Pour un

proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée soit en unités de fréquences (Hertz) soit avec une grandeur sans unité appelée le déplacement chimique ( $\delta$ ) qui s'exprime en ppm parties par million [8].

Nous avons utilisé la RMN  $^1\text{H}$  pour la caractérisation de nos échantillons P4VP et pour déterminer le taux maximum de la quaternisation.

## ***2. Appareillage***

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker Advanced 400 MHz du laboratoire de Chimie de Polymères de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris.

## **XII. L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE**

### **1. Principe**

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur la pesée d'un échantillon.

Cette analyse très simple est réalisée à l'aide d'une balance de très haute sensibilité: la thermobalance. C'est la partie la plus importante du système, elle se compose d'un système de Tare et d'un système de pesée. La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. Les 3 variables sont: la masse «m», le temps «t» et la température « $\theta$ ». Habituellement, les thermogrammes sont tracés soit à température constante ( $m = f(t)$ ), soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps, des courbes  $m = f(\theta)$  sont alors obtenues.

Dans le cas le plus simple, les transformations d'un composé donné sont étudiées en fonction de la température, ce cas sera suivi pendant cette thèse. La thermogravimétrie est donc une technique de mesure destructive mais, grâce à sa précision, son analyse ne nécessite que très peu de matière (de l'ordre de milligramme).

### ***2. Appareillage***

L'analyse a été réalisée entre 20 et 800 °C à 10 °C par minute, sous air ou sous azote et sous une pression de 1 bar. Nous avons utilisé une thermobalance TGA 2950 du laboratoire de physique et de chimie des polymères de l'université de Peau et des pays de L'Adour.

Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Thermal analysis 2000, qui nous a permis de programmer nos expériences et de suivre en temps réel la construction du thermogramme.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Prud'Homme J., Prud'Homme R.E. Synthèse et Caractérisation des Macromolécules Canada: Montréal; partie B: 1981.
- [2] Flory P.J., Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press 1953; [chapitre7].
- [3] Champetier G., Monnerie L. Introduction à la Chimie Macromoléculaire Hermann, Paris 1975; [chapitre 4]
- [4] Weill G., Quivoron C., Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire 1 1970; [chapitre 5]
- [5] a: Mark H., Der Feste Korper, Hirzel, Leipzig. 1938, 103.  
b: Houwink M., J Prakt Chem 1940, 15, 157.
- [6] Milazzo G., Furlani C., Hilbert H., Lederer M., Levart E. Dunod, Paris 1969.
- [7] Atkins P.W. Physical Chemistry. 6<sup>ème</sup> ed. Oxford University 1998.
- [8] Skoog A., Holler F., Nieman A. Principes d'analyse Instrumentale France: De Boeck, Paris 2003.
- [9] Mulenga C. Cours de chimie colloïdale et chimie de surface 2001.

## RESUME

Le poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) et le poly(bromure de N-dodecyl-4-vinylpyridinium) ont été préparés à partir du poly(4-vinylpyridine) (P4VP) de différentes tailles obtenus par voie radicalaire. L'influence de la masse macromoléculaire des polymères utilisés sur la cinétique de quaternisation par le bromure d'octyl  $C_8Br$  a été étudiée par conductimétrie. Le taux maximum de quaternisation et les constantes de vitesses initiales sont liés à la taille du P4VP. Les copolymères obtenus ont été caractérisés par la Résonance Magnétique Nucléaire du proton, par Infrarouge à Transformé de Fourier et par Analyse Thermogravimétrique. L'alkylation des P4VP leur confère un caractère amphiphile et un comportement tensioactif en formant des microdomaines hydrophobes lorsque la chaîne latérale est importante. La formation de micro-domaines est confirmée par spectroscopie de fluorescence. L'étude thermodynamique montre que l'adsorption de ces copolymères, est spontanée et favorable avec l'augmentation de la température. L'adsorption est endothermique générée par un système non solvate, cependant la valeur positive de  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  est responsable de la valeur négative de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ . Le pseudo-plateau de pression de surface attribué à une transition vers une tricouche observé à une pression qui augmente avec la longueur de la chaîne alkyle, de même que la pression de collapse sont confirmés par la microscopie à l'angle de Brewster. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle favorise la stabilisation de la monocouche.

Les copolymères P4VP- $C_8Br$  et P4VP- $C_{12}Br$  ont été utilisés pour la rétention du chrome hexavalent. La capacité d'adsorption du chrome (VI) augmente avec la concentration initiale en métal. La taille des chaînes macromoléculaires a une influence sur la rétention. Les équilibres de rétention du Cr(VI) ont été modélisés en utilisant les isothermes de Freundlich et de Langmuir. La cinétique d'adsorption est mieux décrite par un modèle de pseudo-second-ordre. Le processus d'adsorption du Cr(VI) pour les groupes pyridiniums des copolymères est de nature spontanée, endothermique avec un désordre des copolymères à l'interface durant l'adsorption.

**Mots clés:** poly(4-vinylpyridine), quaternisation, bromure d'alkyle, polymère amphiphile, tensioactif, microdomaine, monocouche, rétention, adsorption, thermodynamique et Cr(VI).

## ABSTRACT

The poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) and poly(N-dodecyl-4-vinylpyridinium bromide) were prepared from poly(4-vinylpyridine) (P4VP) with various sizes and synthesized by free radical way. The influence of the macromolecular weight on the kinetics of the quaternisation of P4VP by  $C_8Br$  was studied by conductimetry. The maxima rate of quaternization and the initial rate constants  $k_0$  are related to P4VP chain size. The copolymers obtained were characterized by NMR<sup>1H</sup>, TFIR and ATG. The P4VP alkylation creates an amphiphilic character and a surfactant behavior by forming hydrophobic microdomains when the side chain is important. The formation of microdomains is confirmed by fluorescence spectroscopy of. The thermodynamic study shows that the adsorption of these copolymers is spontaneous and favorable by increasing temperature. The adsorption is endothermic generated by a desolvated system, however, the positive value of  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  is mainly responsible for the negative value of  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ . The plateau surface pressures attributed to a trilayer is observed with a pressure which increases with the length of the alkyl chain, as the collapse pressure is confirmed by Brewster angle microscopy. Increasing the length of the alkyl chain promotes the monolayer stabilization. The P4VP- $C_8Br$  copolymers were used for the retention of the hexavalent chromium ions Cr(VI). The capacity of chromium adsorption on copolymer increases with initial metal concentration. The size of the macromolecular chains affects the retention. Equilibrium modeling of the of the Cr(VI) removal process was carried out using the Freundlich and Langmuir isotherms. The kinetic of adsorption is best described by a pseudo-second-order expression. The Cr(VI) adsorption process for the pyridiniums groups of copolymers is spontaneous, endothermic with a disorder of copolymers to the interface during adsorption.

**Key words:** poly (4-vinylpyridine), quaternization, alkylbromide, amphiphilic polymer, surfactant, microdomain, monolayer, removal, adsorption, thermodynamic, and Cr(VI).

## ملخص

تم تحضير الجزئ الضخم أل poly(N-dodecyl-4-vinylpyridinium bromide) و poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) بأطوال مختلفة عن طريق البلمرة الجذرية للـ P4VP. تم تعيين الكتل النسبية للزوجة بواسطة قياس اللزوجة. تم دراسة تأثير طول الـ P4VP على الجزئية التربيعية بواسطة  $C_8Br$  عن طريق الناقلية. النسبة المئوية القسوى و الثوابت الأولية  $k_0$  مرتبطة بطول الـ P4VP. حددت بنيت الجزئيات الضخمة المتحصل عليها بواسطة مطيافية التجاوب المغناطيسي النووية ( $RMN^1H$ ) و الأشعة ما فوق الحمراء IR و التحليل الحراري. ألكلة الـ P4VP تمنحه خاصية أومفيلية و سلوك سطحي وذلك بتكوين مجالات صغرى كلما زاد طول السلسلة الجانبية. تكوين المجالات الصغيرة تم تأكيده بالتحليل الطيفي. أثبتت الدراسة الحرارية أن امتصاص هذه البوليمرات عفوي و يتم تحفيزه بارتفاع درجة الحرارة. ظاهرة الامتصاص ماصة للحرارة، القيمة الموجبة لـ  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  هي المسؤولة عن القيمة السالبة لـ  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ . وقد لوحظ لوحة الضغط شبه السطحية المخصصة للانتقال إلى طبقة ثلاثية في الضغط الذي يزيد مع طول سلسلة الألكيل، وكذلك يتم تأكيد ضغط الانهيار بواسطة المجهر لزاوية بروستر. زيادة طول سلسلة الألكيل يعزز استقرار أحادي الطبقة. استخدمت P4VP- $C_8Br$  و P4VP- $C_{12}Br$  لالتقاط الكروم سداسي. القدرة على امتصاص الكروم السداسي تزداد مع التركيز الأولى للمعدن. حجم سلاسل الجزئيات لها تأثير على التقاط الكروم. امتصاص الكروم عفوي و ماص للحرارة مع توزيع غير منتظم للبوليمر في السطحية أثناء الامتصاص.

**الكلمات المفتاحية:** الـ P4VP، التربيعية، الألكيل البرومي، البوليمر الأومفيلي، المجالات الصغرى، أحادي الطبقة، الامتصاص، التقاط، الديناميكية الحرارية و الكروم السداسي.