



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



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

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

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

Magister en Chimie

Option: Chimie et Physico-Chimie Organiques Macromoléculaires

Présenté par

Mr ZITOUNI Mohammed Amine

**Optimisation de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide - Hydrolyse
basique et comportement en solution aqueuse des copolymères**

Soutenu à Tlemcen le.....2010 devant la commission d'examen composée de:

Mr. N. Choukchou-Braham	Président	Maître de conférences	Université de Tlemcen
Mr. L. Tennouga	Examineur	Maître de conférences	Université de Tiaret
Mr. D. Aïnad-Tabet	Examineur	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes
Mr. K. Guemra	Examineur	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes
Mr. A. Mansri	Encadreur	Professeur	Université de Tlemcen

Remerciements

Un mémoire de recherche est à la fois un travail scientifique et un projet impliquant une équipe toute entière et dont la réalisation, comme tout projet, est soumise à de nombreuses contraintes.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Application des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen dirigé par Monsieur le Professeur Ali MANSRI. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance de m'avoir accueilli et pour la confiance qu'il m'a accordée en me permettant de vivre cette expérience passionnante.

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur le Professeur Ali MANSRI, les mots ne suffiraient pas pour lui exprimer ma gratitude pour avoir encadré mon travail. C'est grâce à lui que je me suis lancé dans le domaine des polymères. Je n'oublierai pas ses qualités tant scientifiques qu'humaines, ses compétences, ses conseils, et la liberté qu'elle m'a laissée au cours de ces trois ans m'ont été une aide précieuse.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Noureddine Choukchou-Braham pour m'avoir fait l'honneur de consacrer son temps précieux à la lecture de ce manuscrit, et pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

J'adresse mes vifs et sincères remerciements à Monsieur Lahcène Tennouga, Monsieur Driss Aïnad-Tabet et Monsieur Kaddour Guemra pour accepter d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je tiens à remercier chaleureusement, tous mes enseignants de l'année théorique qui m'ont aidé et contribué au bon déroulement de mes travaux de près ou de loin : Mr I. Benabadji, Mr K. Medjahed, Mr L. Tennouga, Mr T. Bouchaour, Mme E. Sid lakhdar, Mme S. Kara-Slimane et Mme R. Mahboub.

Je remercie tous mes collègues du laboratoire : A. KaraSlimane, B. Okacha, F. Dergal, C. Ghezouali, N. Bouchikhi et Z. Djamaa qui m'ont assuré le bon moral et pour les échanges d'informations sans oublier les fous rires et les discussions de gaieté pendant les travaux expérimentaux.

Un grand merci à tous les chercheurs que j'ai côtoyés, durant l'élaboration de ce mémoire, pour l'apport de la bonne humeur: B. Bouras pour ses conseils et son savoir, M. Bekkouche, W. Benadem, S. Belmiloud, S. Belkaid et F. Mahamdi pour leurs encouragements.

Je ne terminerai pas mes remerciements sans avoir une pensée sympathique pour tous les chercheurs du Bloc « B » de l'ancien pôle IMAMA, qui savent si bien rendre agréable le cadre de travail.

Je sais que j'oublie des gens. Mais un fait est certain. Bien que je demeure le principal artisan de ce manuscrit, je ne peux pas ignorer que sa réalisation n'aurait jamais été possible sans la contribution de nombreuses personnes. Je les remercie tous et je souhaite que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.

Bref, un grand merci à tous.....

Mohammed Amine Zitouni

Je dédie ce travail

A

Mes parents

A

Mon frère et mes sœurs

A

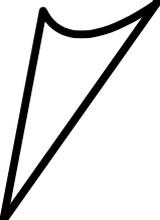
Ma chère nièce « Chahd Ilef »

A

tous ceux qui me sont chers

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.

Albert Einstein



LISTE DES SYMBOLES

AM:	Acrylamide
APS	Persulfate d'ammonium
PAM:	Polyacrylamide
HPAM :	Polyacrylamide partiellement hydrolysé
SA :	Acrylate de sodium
AA :	Acide acrylique
τ :	Taux de fonction carboxylate ou taux d'hydrolyse
α :	Rapport molaire NaOH/PAM
T :	Température
C_p :	Concentration massique du polymère
C^* :	Concentration critique de recouvrement
D_g :	Degré de gonflement
η :	Viscosité dynamique ou absolue
$\eta_{ciné}$:	Viscosité cinématique
$\eta_{spé}$:	Viscosité spécifique
$\eta_{réd}$:	Viscosité réduite
η_{inh} :	Viscosité inhérente
η_{rel} :	Viscosité relative
$[\eta]$:	Viscosité intrinsèque
K, a :	Constantes de Mark-Houwink
k_H :	Constante de Huggins
M_v :	Masse moyenne viscosimétrique
M_w :	Masse moyenne en poids
M_n :	Masse moyenne en nombre
I_p :	Indice de polydispersité
a :	Taille d'un monomère
l :	Distance entre deux charges successives
I :	Force ionique
Z_i :	Charge partielle de la particule i
L_o :	Longueur de persistance intrinsèque
L_e :	Longueur de persistance électrostatique
L_T :	Longueur de persistance totale

ξ :	Paramètre de densité de charge
ε :	Constante diélectrique du milieu
e :	Charge de l'électron
k_B :	Constante de Boltzmann
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
IRTF :	Infra-Rouge à la Transformée de Fourier
CES :	Chromatographie d'Exclusion Stérique

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	4

Chapitre I

RAPPELS SUR LES POLYMERES EN SOLUTION

I. INTRODUCTION	5
II. GENERALITES SUR LES POLYMERES	5
II.1. Définition	5
II.2. Différents types de polymères.....	6
III. POLYMERES NEUTRES	8
III.1. Généralités	8
III.2. Les grandeurs moléculaires moyennes	10
III.3. La polydispersité.....	11
IV. POLYELECTROLYTES	11
IV.1. Définition	11
IV.2. Propriétés thermodynamiques.....	13
IV.3. Caractéristiques des polyélectrolytes.....	14
IV.4. Influence de la charge et du sel ajouté	15
IV.5. Viscosité des polyélectrolytes.....	16
IV.6. Applications	18
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	19

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. VISCOSIMETRIE.....	21
I.1. Rappels théoriques.....	21
I.2. Appareillage utilisé	26

II. POTENTIOMETRIE	27
II.1. Rappels théoriques	27
II.2. Appareillage utilisé	30
III. CONDUCTIMETRIE	31
III.1. Rappels théoriques	31
III.2. Appareillage utilisé	33
IV. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	34
IV.1. Principe et méthodes	34
IV.2. Appareillage	35
V. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	35
V.1. Principe et méthodes	35
V.2. Instrumentation	37
VI. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE	38
VI.1. Rappels théoriques	38
VI.2. Instrumentation	42
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44

<p style="text-align: center;"><i><u>Chapitre III</u></i></p> <p style="text-align: center;"><i>SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYACRYLAMIDES</i></p>
--

I. INTRODUCTION	46
II. RAPPELS SUR LES POLYACRYLAMIDES	47
II.1. Polymérisation de l'acrylamide	47
II.2. Copolymérisation	52
II.3. Techniques de polymérisation de l'acrylamide	53
II.4. Concepts de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide	55
II.5. Applications	61
III. RESULTATS ET DISCUSSIONS	61
III.1. Produits et matériels	61
III.2. Mode opératoire	62
III.3. Mise au point du montage	62
III.4. Caractérisation par RMN ¹ H	64
III.5. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge	65
III.6. Etude viscosimétrique	67

III.6.1. Détermination des masses moléculaires viscosimétriques	67
III.6.2. Effet du % (APS/AM) sur la masse viscosimétrique	68
III.6.3. Evaluation de la concentration critique pour les différents PAM	69
III.7. Etude potentiométrique	70
III.7.1. Dosage acide.....	70
III.7.2. Dosage basique.....	71
III.8. Etude du gonflement des polyacrylamides.....	72
III.8.1. Détermination des degrés de gonflement.....	73
III.8.2. Effet du % (APS/AM) sur le gonflement des PAM.....	75
III.8.3. Effet de la masse sur le gonflement des PAM.....	75
III.9. Tableau récapitulatif.....	77
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	78

<p><i><u>Chapitre IV</u></i></p> <p><i>HYDROLYSE BASIQUE ET COMPORTEMENT DES COPOLYMERES EN SOLUTION AQUEUSE</i></p>

I. INTRODUCTION	81
II. RAPPELS SUR L'HYDROLYSE DU POLYACRYLAMIDE	81
II.1. Introduction.....	81
II.2. Paramètres affectant la vitesse de l'hydrolyse basique du PAM	82
II.2.1. Influence des unités adjacentes.....	83
II.2.2. Influence de la microstructure.....	84
II.2.3. Influence de la force ionique.....	84
II.2.4. Influence de la nature de l'agent hydrolysant.....	85
III. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	85
III.1. Etude cinétique de l'hydrolyse de polyacrylamide	85
III.1.1. Produits utilisés.....	85
III.1.2. Mode opératoire	85
III.1.3. Etude viscosimétrique	86
III.1.4. Etude potentiométrique.....	93
III.1.5. Comparaison entre les études viscosimétrique et potentiométrique.....	99
III.2. Préparation des polyacrylamides partiellement hydrolysés.....	100
III.2.1. Produits utilisés.....	100
III.2.1. Mode opératoire.....	100

III.2.3. Détermination du taux d'hydrolyse	101
III.3. Comportement des polyacrylamides partiellement hydrolysés	108
III.3.1. Etude viscosimétrique	108
III.3.2. Etude conductimétrique	113
III.3.3. Gonflement des polyacrylamides partiellement hydrolysés.....	114
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	116

CONCLUSION GENERALE.....	119
---------------------------------	------------

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement quotidien. Ils représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées. Leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) ; leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques les rendent de plus en plus utiles.

Les chaînes de polymères se divisent en deux essentielles classes : les polymères neutres et les polyélectrolytes.

Les polyélectrolytes sont des polymères portant des groupements dissociables dans des solvants polaires. Une partie des charges reste fixée le long du polyion ainsi formé, tandis que les charges opposées, les contre-ions, sont susceptibles de se mouvoir librement dans la solution.

L'existence de ces charges confère aux solutions de polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques remarquables qui donnent lieu à de nombreuses applications industrielles. On peut citer par exemple les propriétés épaississantes et gélifiantes dans l'eau, utilisées dans la fabrication des mousses alimentaires ou dans la récupération du pétrole, ou encore les propriétés de rétention d'eau par des gels, utilisés dans les couches pour bébés. Le champ d'application de ces systèmes est donc très vaste et s'étend encore à des secteurs comme la médecine, la cosmétologie, l'agro-alimentaire ou la papeterie.

Les polyélectrolytes présentent plusieurs autres propriétés intéressantes qui les démarquent des polymères neutres. La présence de charges le long de ces polymères leur confère des propriétés originales, intéressantes et très importantes sur le plan des applications industrielles [1].

Les polyacrylamides non hydrolysés sont des polymères solubles qui se dissolvent dans l'eau ou dans des solvants de polarité au moins égale à celle de l'eau (ex : le formamide) et leur comportement en solution diluée a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [2].

Une série d'études systématiques portant sur des fractions bien caractérisées [3-5] a permis d'établir que leur comportement thermodynamique et leurs propriétés conformationnelles sont peu différents de ceux observés pour les polymères vinyliques.

Les polyacrylamides présentent un double intérêt : industriel et fondamental. Des masses moléculaires élevées peuvent être obtenues par polymérisation radicalaire, ils trouvent leurs applications les plus importantes en tant qu'épaississants, flocculants pour le traitement des eaux [6-9], agents de traitement de sol [10-13], et dans beaucoup d'applications biomédicales [14-17]. En particulier, les gels et les membranes faits à partir des polyacrylamides ont été intensivement utilisés ces dernières années pour les séparations des protéines [18-21].

D'un point de vue fondamental, ils appartiennent à la famille des polymères vinyliques (squelette identique à celui du polystyrène) et leurs groupements amides leur confèrent la solubilité dans l'eau.

Les méthodes de synthèse du polyacrylamide sont nombreuses [22,23], mais la polymérisation de l'acrylamide dans les conditions adiabatiques reste la méthode la plus adéquate pour préparer des polymères de grandes masses moléculaires.

La polymérisation adiabatique de l'acrylamide a connu un développement progressif afin d'améliorer les propriétés des polymères qui en résultent. Cette méthode permet d'effectuer la polymérisation des solutions concentrées en acrylamide et d'avoir des polyacrylamides de haut poids moléculaire, mais l'optimisation de cette technique et de cette réaction reste toujours indispensable, notre étude est consacrée pour l'amélioration de quelques paramètres comme la durée de la polymérisation, la masse des polymères obtenus et même la facilité de réaliser le montage de la réaction.

Il est évident que l'introduction de groupements chargés même en très faible quantité sur la chaîne de polyacrylamide en l'hydrolysant en milieu basique, modifie considérablement ses propriétés en solution en lui conférant un caractère polyélectrolyte.

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

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés sont utilisés dans les procédés de récupération secondaire du pétrole comme agent épaississant, pour abaisser la mobilité de la phase aqueuse par rapport à la phase huileuse. On peut ainsi augmenter la production d'un puits en récupérant une partie de l'huile inaccessible par les procédés classiques [24].

Néanmoins, leur viscosité et leurs stabilité sont très sensibles à la nature et à la concentration saline des gisements et leur efficacité est, en effet, très variable.

Etant également utilisés dans différents autres procédés industriels (floculation, etc....) l'étude de leurs propriétés a été l'objet de nombreux travaux [25-27] d'autant qu'ils constituent des modèles intéressants de polyélectrolytes flexibles à densité variable de charge.

Le travail que nous présentons ici concerne différents aspects du comportement de polymères hydrosolubles ; non chargés et polyélectrolytes en solution aqueuse : le polyacrylamide non hydrolysé et les copolymères d'acrylamide et d'acrylate de sodium.

Ce travail est composé de quatre chapitres :

- Le premier chapitre de ce travail est consacré pour une étude bibliographique permettant de mieux appréhender, de façon générale les concepts théoriques de base des polymères en solution.
- Dans le deuxième chapitre, on présente un rappel sur les principes et les détails pratiques des techniques expérimentales utilisées dans ce travail.
- Dans le troisième chapitre de ce manuscrit, la première partie propose une revue bibliographique sur la synthèse du polyacrylamide et les concepts de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée, expérimentalement, pour la synthèse et l'étude des propriétés des polyacrylamides préparés en solution aqueuse.

- Enfin, dans le quatrième chapitre nous présentons des rappels théoriques sur l'hydrolyse basique du polyacrylamide, dans une première partie, et les études expérimentales qualitative et quantitative de cette réaction ainsi que le comportement des copolymères en solution aqueuse, dans une deuxième partie.

Références bibliographiques

- [1] Borsali R. *Macromol Chem Phys*; 197: 3947 (1996).
- [2] W.M. Kulicke, R. Kniewske, J. Klein, *Prog. Polym. Sci.*, 1982, 8, 1982
- [3] Thierry Schwartz, Jeanne Francois. *Makromol. Chem.* 182,2757-2773 (1981).
- [4] M. Duval, J. François and D. Sarazin. Volume 26, Issue 3, 397-405 (1985).
- [5] A. KANDA, M. DUVAL, D. SARAZIN, J. FRANÇOIS. *Polymer* ISSN. Vol. 26, n°3, 406-412 (1985).
- [6] Perman CA. U.S. Patent 5,071,587, 1991.
- [7] MacWilliams DC. In: Yocum RH, Nyquist EB, editors. *Functional Monomers: Their Preparation, Polymerization, and Application*. New York: M. Dekker; 1973.
- [8] Zhu H, Smith DW, Zhou H, Stanley SJ. *Water Res*; 30 (1): 103 (1996).
- [9] Gagneja M, Singh P. *Indian J Chem Technol*; 2 (2) : 74 (1995).
- [10] Seybold CA. *Commun Soil Sci Plant Anal*; 25(11–12):2171 (1994).
- [11] Lentz RD, Shainberg I, Sojka RE, Carter DL. *Soil Sci Am J*; 56: 1926 (1992).
- [12] Shainberg I, Levy GJ. *Soil Sci*;158 (4):267 (1994).
- [13] Azzam RAI. *Commun Soil Sci Plant Anal*; 11(8):767 (1980).
- [14] Chabreck P, Lohmann D. In Process for coating a material surface, *Eur. Pat. Appl.*; 2001.
- [15] Bamford CH, Al-Lamee KG. *Polymer*; 37 (22):4885 (1996).
- [16] Pavlyk BI. In *Biocompatible polymer hydrogel*, World Patent; 1996.
- [17] Marshall T, Williams KM. *Electrophoresis*;12(7–8): 461 (1991).
- [18] Patras G, Qiao GG, Solomon DH. *Electrophoresis*;21:3843 (2000).
- [19] Patras G, Qiao GG, Solomon DH. *Macromolecules*;34:6396 (2001).
- [20] Patras G, Qiao GG, Solomon DH. *Electrophoresis*;22:4303 (2001).
- [21] Caulfield MJ, Purss HH, Solomon DH. *Electrophoresis*;22:4297 (2001).
- [22] L. L. Gur'eva, A. I. Tkachuk, Ya. I. Estrin, B. A. Komarov, E. A. Dzhavadyan, G. A. Estrina, L. M. Bogdanova, N. F. Surkov, and B. A. Rozenberg. *Polymer Science*, Vol. 50, No. 3, pp. 283–290 (2008).
- [23] Bruno Grassl, Gérald Clisson, Abdel Khoukh, Laurent Billon. *European Polymer Journal* 44 : 50–58 (2008)
- [24] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières. *Polymer Bulletin* 61, 771–777 (2008).
- [25] Mandel M, Odijk T, *Ann Rev Phys Chem* ; 35 :75 (1984).
- [26] Saha SK. *J of Polym* 2007.
- [27] Feng Y. *J of Polym*; 46: 9283 (2005).

CHAPITRE I:

RAPPELS SUR LES POLYMERES EN SOLUTION

I. INTRODUCTION :

Avec la découverte des hydrocarbures, les polymères sont devenus des matériaux utilisés couramment dans l'industrie moderne. Ce secteur des matériaux à base de polymères connaît durant ces dernières décennies un développement intensif. La littérature sur ce sujet est immense et très riche. Les peintures ou les matériaux plastiques sont des polymères ayant des propriétés certes très différentes, mais qui sont toutes dues à la structure des chaînes macromoléculaires très longues.

La chimie des polymères consiste à l'étude des propriétés à l'échelle moléculaire qui dépendent fortement de leur nature chimique. Tandis que la physique des polymères suppose décrire ces propriétés par un nombre restreint de paramètres à partir desquels elle s'efforce d'obtenir des résultats plus généraux: solubilité, configuration, élasticité, viscosité, etc. Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Elles présentent une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques,...

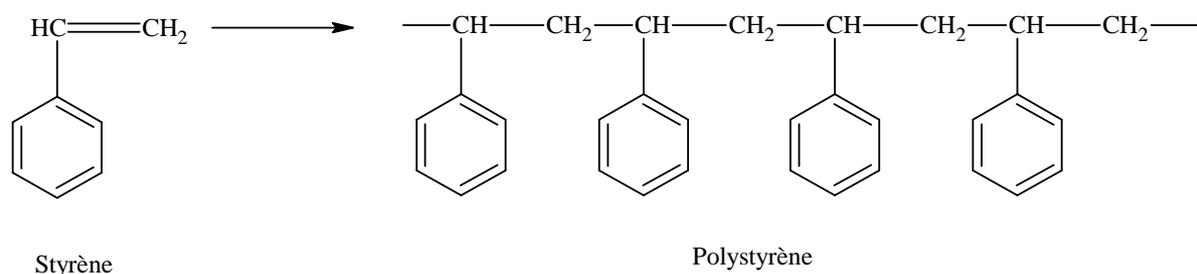
La macromolécule la plus simple est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans les chaînes macromoléculaires où tous les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Les chaînes composées de monomères différents sont appelées copolymères.

II. GENERALITES SUR LES POLYMERES :

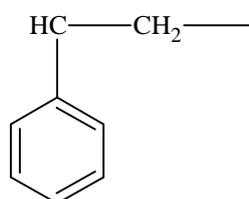
Les polymères nous environnent et sont présents dans tous les domaines de notre vie, des plus visibles aux plus cachés, que sont-ils au juste ? Qu'ont-ils de particulier qui les rend différents des autres matériaux? Quelles qualités sont à l'origine de leurs succès prodigieux ? À quoi ressemblent-ils au niveau macroscopique ?

II.1. Définition :

Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant « *plusieurs parties* », poly qui veut dire plusieurs et le terme mère qui signifie partie. Chimiquement parlant, un polymère est une matière organique de haut poids moléculaire constituant une grosse molécule avec des motifs répétitifs liés entre eux par des liaisons chimiques covalentes. Ainsi cette grosse molécule est appelée macromolécule [1-3].

Exemple :

L'unité constitutive de ce polymère est constituée par le groupe d'atomes suivant :



Les polymères peuvent être d'origine biologique (par exemple, protéines, cellulose, ADN, et ARN), ou d'origine synthétique (par exemple, polyéthylène, polystyrène, nylon, et polyester).

II.2. Différents types de polymères :

Les polymères d'origine biologique sont familiers dans la nature : les muscles se composent de très grandes protéines myosines, les cheveux sont principalement en kératine, et l'ADN et l'ARN sont bien connues comme étant des macromolécules du code génétique [3-5].

Contrairement aux macromolécules organiques, les polymères synthétiques sont des matériaux qui, par définition, peuvent être préparés dans le laboratoire. Ils peuvent être synthétisés à partir de monomères préparés à partir de produits organiques (hydrocarbures).

La structure d'une macromolécule, du point de vue nature chimique et de point de vue conformation spatiale, a un rapport essentiel avec les propriétés finales attendues pour l'utilisation du matériau (pur ou composite) élaboré à partir de cette macromolécule. L'arrangement moléculaire a un rôle fondamental dans la structure des macromolécules. Une chaîne de polymère représentée simplement en termes de perles liées ensemble (molécules ou monomères), peut avoir plusieurs types de structures (Figure 1) [6].

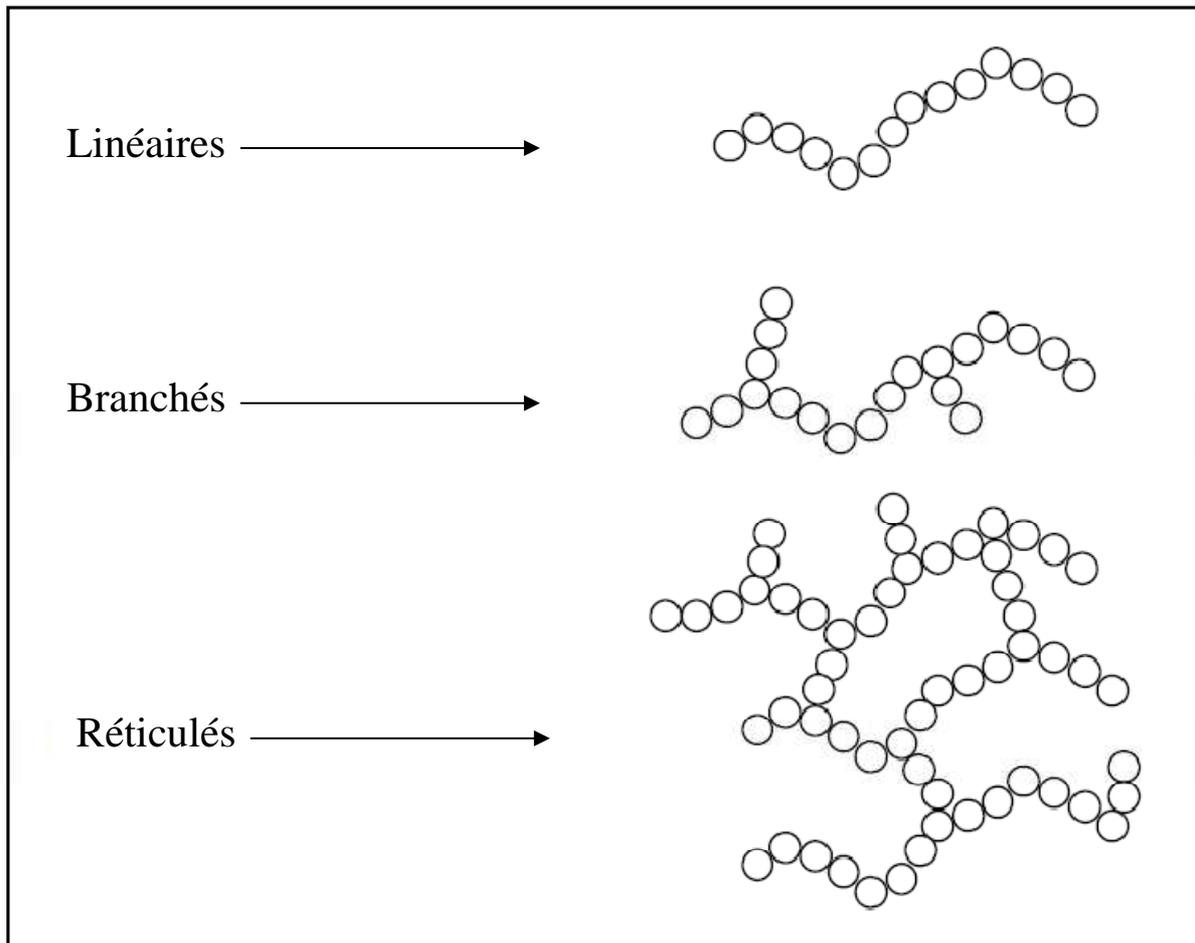


Figure 1 : Représentation schématique des différentes structures moléculaires des polymères.

Les polymères linéaires et branchés sont solubles dans les solvants organiques et fusibles. Ces polymères ont un comportement thermoplastique c'est-à-dire qu'ils sont liquides à haute température.

Les polymères réticulés constituent des réseaux tridimensionnels insolubles et infusibles : certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale, les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs (fonctionnalité >2).

En présence de solvants, ils gonflent plus ou moins fortement en fonction des caractéristiques du solvant [ex : les polyacrylates]. C'est en étudiant la variation du taux de gonflement pour différents échantillons que l'on peut déterminer la masse moléculaire moyenne entre les liaisons pontales [7].

III. POLYMERES NEUTRES:

III.1. Généralités :

Ce sont des polymères non chargés solubles dans la plus part des cas dans des solvants organiques. De ce fait, ils sont moins utilisés que ceux chargés hydrosolubles. Ces derniers présentent l'avantage d'être moins polluants que les précédents.

III.1.1. Régime dilué :

Les chaînes en régime dilué sont isolées, elles ne ressentent pas la présence des autres chaînes.

III.1.1.1.. Chaîne idéale :

Pour une chaîne suffisamment flexible (gaussienne), les monomères, de longueur a , suivent une marche au hasard.

III.1.1.2. Chaîne réelle :

i. Interaction à courte distance :

L'empêchement stérique affectant la rotation autour de liaison C—C de la chaîne de la macromolécule entraîne sa rigidification locale. Le modèle de Kuhn [8] rend compte de cette rigidité locale en considérant une chaîne équivalente à la chaîne réelle, mais constituée de segments de longueur b , appelé chaînon statistique de Kuhn.

Plus généralement, si on ignore les détails (à des distances, le long de la séquence chimique, inférieures à une longueur caractéristique L_p), la chaîne apparaît comme un filament continu. Ce paramètre L_p est appelé longueur de persistance. Deux monomères distants de L_p ont des orientations non corrélées. Pour des chaînes infiniment longues, $b = 2 L_p$.

ii. Interaction à longue distance :

La flexibilité de la chaîne permet des repliements, et donc des rapprochements entre monomères éloignés le long de la chaîne, mais la répulsion entre ces monomères leur interdit d'occuper des régions trop proches l'une de l'autre : c'est l'effet du volume exclu. Ces effets ont été étudiés par Flory-Huggins [9] qui a utilisé un modèle de réseau, dont chaque nœud est occupé par une molécule de solvant ou par une unité monomère [10].

III.1.2. Régime semi-dilué :

Lorsqu'on augmente la concentration en polymère, on passe d'un régime dilué (où les chaînes sont isolées) à un régime semi-dilué (où elles s'enchevêtrent). La concentration de

recouvrement C^* est obtenue en écrivant la concentration globale de la solution est égale à la concentration à l'intérieur de la pelote macromoléculaire, soit :

$$C^* = \frac{M}{N_{av} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_g^3} \quad (1)$$

Où N_{av} est le nombre d'Avogadro et C^* est la concentration en polymère par unité de volume. Dans le régime semi-dilué, les chaînes sont interpénétrées et forment un réseau temporaire.

✓ **Concentration critique de recouvrement**

Lorsque les chaînes sont éloignées et isolées les unes par rapport aux autres, les solutions sont dites diluées. Les chaînes sont indépendantes et ont une configuration de pelote statistique. Lorsque la concentration augmente, les interactions de type volume exclu entraînent une répulsion des chaînes. Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration, les chaînes vont se rapprocher jusqu'à atteindre une concentration critique de recouvrement C^* , concentration à partir de laquelle les chaînes vont commencer à se recouvrir [11]. La concentration de la solution est alors égale à la concentration à l'intérieur d'une chaîne. Le régime semi – dilué est défini pour une concentration C supérieure à C^* . Dans ce régime, les chaînes s'interpénètrent pour former un réseau.

La concentration de recouvrement peut être calculée par plusieurs méthodes parmi lesquelles, citons celle proposée par Frish et Simha [12]:

$$C^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (2)$$

où $[\eta]$ représente viscosité intrinsèque du polymère

La figure 2 représente le passage d'un régime dilué à un régime semi-dilué.

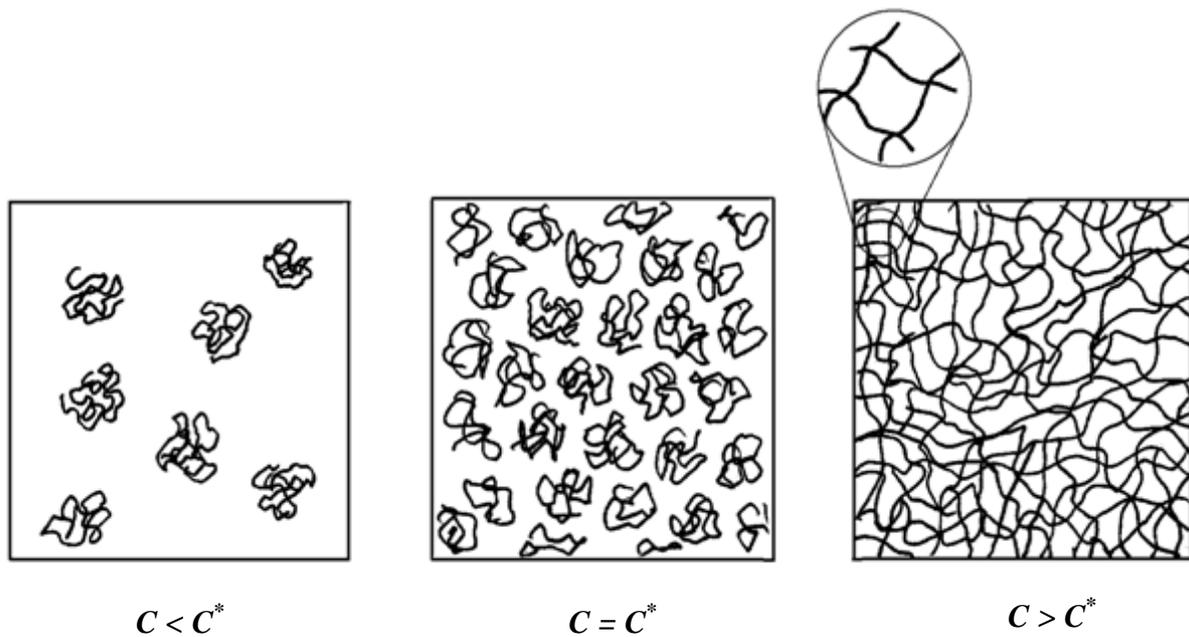


Figure 2: Schéma simplifié du passage des solutions de polymères du régime dilué au régime semi-dilué

III.2. Les grandeurs moléculaires moyennes :

Soit une macromolécule de masse M , constituée de N unités structurales (monomères) de masse m et de longueur a et soit N_i le nombre de macromolécules de masse M_i . Les valeurs moyennes couramment employées sont les suivantes :

La masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n , définie par :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (3)$$

La masse moléculaire moyenne en poids \overline{M}_p , définie par :

$$\overline{M}_p = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (4)$$

La masse moléculaire moyenne en « Z » \overline{M}_z , définie par :

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (5)$$

La masse moléculaire moyenne viscosimétrique \overline{M}_v , définie par :

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (6)$$

La disposition relative des différentes moyennes pour une même distribution est représentée sur la figure ci-dessous :

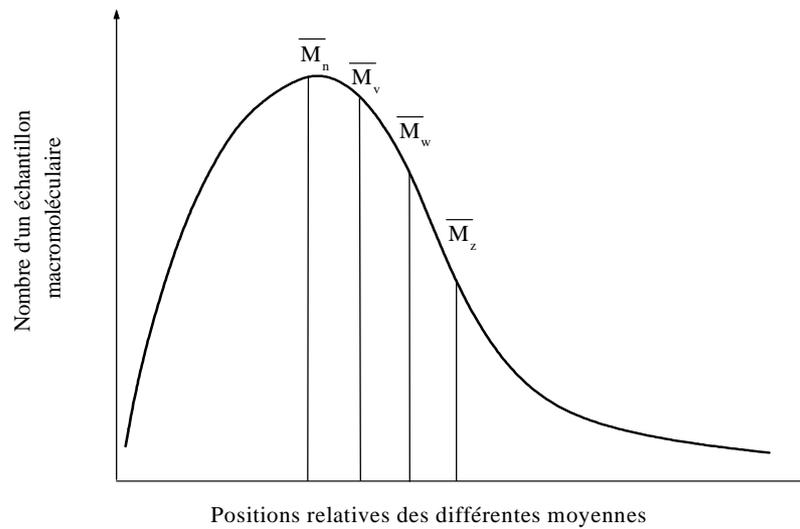


Figure 3 : Courbe de répartition en nombre d'un échantillon macromoléculaire et positions relatives des différentes moyennes [13].

III.3. La polydispersité :

Les systèmes les plus fréquents sont ceux où le polymère est formé d'un ensemble de particules de tailles différentes dont la répartition suit la loi de distribution.

L'étude théorique de tels mélanges présente, malgré la complexité, un intérêt tout particulier du fait de l'existence du fractionnement et de son application à la caractérisation des différentes espèces. On définit l'indice de polydispersité comme suit:

$$I_p = \frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n} \quad (7)$$

Dans le cas où $I_p = 1$, le polymère est dit isomoléculaire, et plus I_p est grand plus que le polymère est polydispersé.

IV. POLYELECTROLYTES :

IV.1. Définition :

Pour de nombreuses applications, il est important d'avoir des polymères hydrosolubles. Du point de vue écologique et économique, l'eau est le solvant idéal. A cause

des forces attractives de type Van der Waals entre les monomères, les chaînes hydrocarbonées sont souvent insolubles dans l'eau. Les deux catégories classiques des polymères hydrosolubles sont les polyélectrolytes et les polyampholytes.

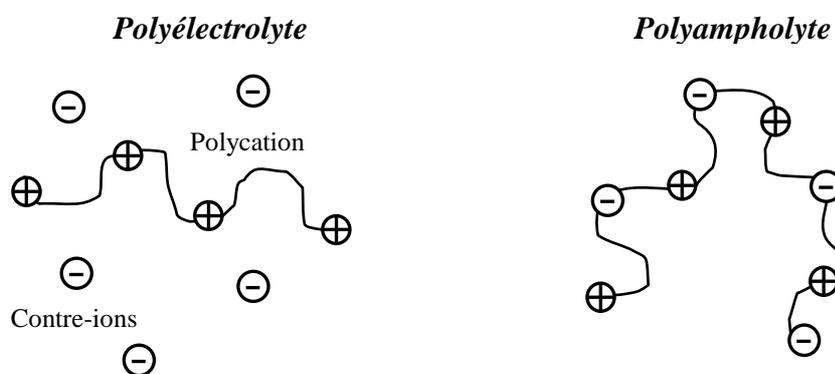


Figure 4: Schéma représentant des polymères chargés

Les polyélectrolytes sont des polyions portant des charges de même signe. Les chaînes sont stabilisées en solution aqueuse par les interactions électrostatiques répulsives. Ce sont des systèmes constitués de macromolécules chargées appelées macroions où polyions (polycations ou polyanions) qu'elles soient chargées positivement ou négativement. Les petites molécules ayant des charges opposées à celles du macroion sont appelées contreions. Il peut y avoir deux types de contreions. Ceux libérés par les macromolécules en solution et ceux dus à un sel ajouté. On ajoute souvent un sel à la solution pour changer la force ionique et diminuer l'effet des interactions électrostatiques par écrantage des charges. Le sel ajouté introduit des ions de charges opposées à celles des macroions appelés contreions dont la présence est absolument indispensable pour garantir l'électroneutralité globale de la solution et d'autres ions portant une charge de même signe que celle portée par les polyions appelés co-ions. La différence dans le comportement entre les polymères neutres et les polyélectrolytes provient du fait qu'il existe un fort potentiel électrique au voisinage du polyion de la solution du polyélectrolyte qui fait modifier des nombreuses propriétés.

Les polyélectrolytes ont un double caractère, ils sont en même temps "polymère" et "électrolyte". Plus précisément, les polyélectrolytes sont dominés par l'omniprésence des polyions très gros, lourds, chargés et lents, mais par ailleurs, ils restent des mélanges de charges. Les polyméristes considèrent plus le caractère "polymère" et négligent le caractère électrolyte. Ils considèrent une solution de polyélectrolyte comme un système ne contenant

qu'une espèce de particules, les polyions qui interagissent via le potentiel effectif de type coulombien sont écrantés. Au contraire, les électrochimistes retiennent avant tout qu'un polyélectrolyte est un électrolyte. Ils ont toujours l'idée que c'est un mélange de charges mais ont tendance à négliger certaines de ces charges qui sont très importantes. Ils appliquent directement aux polyélectrolytes les lois simples des électrolytes, remplaçant simplement les faibles charges de valence des électrolytes par les fortes charges de valence de polyion [14].

IV.2. Propriétés thermodynamiques :

L'ensemble des propriétés physico-chimiques des polyélectrolytes est affecté par la présence des charges. En particulier, la viscosité, la pression osmotique et l'intensité de la lumière diffusée sont très différentes de celles des macromolécules neutres (non chargées) par suite des possibilités d'allongement accru de la chaîne.

D'autre part, les liaisons entre les charges élémentaires modifient très sensiblement les caractéristiques thermodynamiques et électrochimiques telles que le coefficient d'activité, les constantes de dissociation acide-base et les propriétés de transport.

L'étude théorique des polyélectrolytes en solution est complexe, et le seul moyen de faire ces études est de comparer le comportement des solutions des polyélectrolytes avec celui des polymères neutres, d'une part, et avec celui des solutions d'électrolytes simples d'autre part. La non idéalité du comportement des solutions de polyélectrolytes est une conséquence du fort potentiel électrostatique qui existe au voisinage du polyion. Les contre-ions sont piégés dans ces régions de fort potentiel et perdent leur identité d'espèces indépendantes mobiles. Le problème de la distribution des contre-ions dans la solution et de la répartition des charges dans le polyion et leur interaction avec les contre-ions est très important. En effet, si la chaîne de polyélectrolyte est flexible, tout facteur modifiant l'ionisation provoque un changement de la conformation du polyélectrolyte.

Une théorie complète du potentiel électrostatique du polyion et de la distribution des contre-ions devrait donc tenir compte des changements de distribution des charges du polyion, qui accompagne, nécessairement une modification de conformation. En réalité, le problème a toujours été traité simplement.

Le potentiel électrostatique est calculé pour une conformation fixée de polyion et pour une distribution donnée des charges du polyion. Deux modèles principaux ont été envisagés : dans l'un, l'enchaînement macromoléculaire est supposé de former une pelote statistique tandis que dans l'autre, les charges sont réparties sur un édifice à symétrie sphérique [15].

IV.3. Caractéristiques des polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des polymères portant des charges. La présence de ces charges le long de la chaîne macromoléculaire induit des interactions électrostatiques à longue et moyenne portées qui s'ajoutent aux interactions à courte portée.

IV.3.1. La longueur de Bjerrum

La longueur caractéristique (longueur de Bjerrum) est la longueur pour laquelle le polyion (Z_p) et son contre-ion (Z_c) ont leur énergie d'interaction non écrantée égale à $k_B T$. En d'autres termes c'est la distance d'équilibre fixée par la compensation entre l'énergie électrostatique et l'énergie thermique $k_B T$.

$$l_b = \frac{z_p \cdot z_c \cdot e^2}{\epsilon \cdot k_B \cdot T} \quad (8)$$

où ϵ : constante diélectrique du milieu

k_B : constante de Boltzmann

T: température absolue

IV.3.2. Longueur d'écran de Debye

La longueur d'écran de Debye κ^{-1} est une caractéristique thermodynamique des électrolytes, elle a été introduite par Debye-Hückel [16]. Elle détermine la distance maximale au dessous de laquelle l'atmosphère ionique de la solution ne perturbe pas de façon appréciable le champ électrique créé autour d'une charge ponctuelle i par une autre charge j distantes de r .

$$k^2 = 4\pi l_b I \quad (9)$$

où : I représente force ionique

IV.3.3. Le paramètre de densité de charge

Manning [17] définit le paramètre de charge ξ_c comme le rapport:

$$\xi_c = \frac{l_b}{l} \quad (10)$$

où: l : distance curviligne entre deux charges consécutives.

l_b : longueur de Bjerrum

D'après la théorie de Manning [18], il existe un paramètre de densité de charge critique ξ_c^* au delà duquel il y a condensation des contre-ions sur le polyion, de manière à ce que ξ_c ne dépasse pas ξ_c^* . Ce seuil est défini par rapport à la valence du contre ion.

$\xi_c^* = 1$ pour les contre ions monovalents; $1/2$ pour les contre ions divalents et $1/3$ pour les contre ions trivalents.

IV.3.4. Longueurs de persistance

Lorsque les répulsions électrostatiques entre les charges le long de la chaîne ne sont pas écrantées, le polyélectrolyte voit sa taille et sa rigidité augmenter. Ces interactions électrostatiques sont à l'origine de la longueur de persistance électrostatique L_e qui s'additionne à la longueur de persistance intrinsèque L_0 qui est due à la rigidité naturelle de la molécule. En utilisant le modèle le plus simple, la longueur de persistance totale L_T peut s'écrire :

$$L_T = L_0 + L_e \quad (11)$$

La longueur de persistance totale dépend donc de la force ionique I et de la densité linéaire de charges du polyélectrolyte.

IV.3.5. Condensation :

La condensation n'est que l'association ionique de Bjerrum dans le cas des polyélectrolytes simples. D'autre part, le terme de condensation a été introduit pour la première fois par Manning [17] en 1969.

La notion de condensation n'a de sens que si les contre-ions considérés comme condensés sont effectivement très attirés par le colloïde. Ce ne sont que des interactions électrostatiques et c'est la forte attraction entre les charges opposées qui poussent à dire que certains contre-ions sont gelés. Le modèle de condensation consiste à séparer les cellules cylindriques avec le polyion au centre entouré par les petits contre-ions et le sel ajouté.

IV.4. Influence de la charge et du sel ajouté :

Par addition de sel (écrantage des effets électrostatiques), le comportement de polyélectrolyte rejoint ainsi celui d'un polymère neutre.

En absence de sel ajouté, la force ionique est faible et les effets électrostatiques sont importants. Cette force ionique augmente au fur et à mesure que la concentration en sel ajouté augmente et les effets d'écrantage diminuent fortement l'interaction électrostatique.

En absence de forte concentration en sel ajouté à des faibles concentrations en polyélectrolytes, correspondant à des distances d'écran de Debye κ^{-1} suffisamment grandes, les répulsions entre groupes chargés rigidifient au moins localement la chaîne polymérique. Lorsqu'on augmente la charge ou en absence de sel, les forces électrostatiques de longue portée vont étirer les chaînes pour devenir des bâtonnets assez rigides quand on approche le seuil de condensation [19].

Si la charge est faible ou en présence de sel, on s'attend à des chaînes assez ramassées sur elles-mêmes (globules) qui, en concentration suffisante, peuvent se recouvrir comme dans les solutions semi-diluées de polymères neutres, donc l'effet de charge et l'effet de sel sont très différents et n'ont pas le même effet sur la conformation des polyélectrolytes.

De plus, ces globules ou bâtonnets chargés interagissent entre eux par les forces électrostatiques et peuvent se structurer pour former des réseaux ordonnés, cette possibilité n'existe pas pour les solutions neutres où les seules forces sont les interactions monomère-monomère à courte portée [20].

IV.5. Viscosité des polyélectrolytes :

La variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les polyélectrolytes est différente à celle des polymères neutres. La viscosité réduite ne varie ni linéairement ni de façon monotone avec la concentration.

L'effet de la dilution sur la viscosité des polyélectrolytes est très différent de celui des polymères neutres. Généralement, à faible concentration, la viscosité réduite de la solution du polymère non chargé croît avec la concentration, alors que pour une solution de polyélectrolyte, la viscosité réduite décroît avec la concentration.

En absence de sel ou en présence d'une faible quantité un comportement anormal se produit, qui mène à une forte augmentation de la viscosité réduite avec la dilution de la solution de polyélectrolyte. Fuoss et Strauss [21] ont proposé une relation empirique qui est souvent suffisante pour décrire les propriétés des solutions des polyélectrolytes diluées :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A}{1 + Bc^{\frac{1}{2}}} \quad (12)$$

Où

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)^{-1} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}c^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

où : A et B sont des constantes.

La relation entre C/η_{sp} et $C^{1/2}$ est linéaire et que la viscosité réduite s'accroît indéfiniment lorsque la concentration diminue.

En effet, la viscosité réduite d'une solution de polyélectrolyte contenant une petite quantité d'électrolytes simples est plus faible que celle de la même solution en absence de sel (électrolyte simple). Donc, l'effet du sel simple ajouté à la solution est d'abaisser la viscosité réduite de la solution de polyélectrolyte dans tout l'intervalle de concentration. L'addition d'une plus grande quantité de sel produit une décroissance générale de η_{sp}/c , mais la courbe de la viscosité réduite en fonction de la concentration c varie linéairement de la même manière que pour un polymère non chargé. En effet, l'électrolyte simple sert à stabiliser l'environnement électrostatique autour du polyion et à supprimer les changements de dimensions du polyion ainsi que les interactions polyion - polyion.

Une connaissance plus détaillée sur la distribution des ions dans la solution est nécessaire pour faire une évaluation réaliste du potentiel électrostatique écranté par les forces coulombiennes et l'effet du volume exclu. Cette distribution des ions est basée sur l'interprétation des propriétés thermodynamiques globales (coefficient d'activité des contre-ions et des co-ions), et l'existence d'une région au voisinage de la chaîne où le potentiel électrostatique très élevé accumule les contre-ions et exclut les co-ions [22]. Cependant les relations de Huggins et Schulz-Blaschke restent valables aussi pour les solutions des polyélectrolytes en présence d'une quantité suffisante de sel pour laquelle le polyion perd totalement sa charge par écrantage électrostatique.

Huggins :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (14)$$

Schulz-Blaschke :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_{SB} [\eta] \eta_{sp} \quad (15)$$

Où k_{SB} étant la constante de Schulz-Blaschke [23] et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque.

L'équation de Schulz-Blaschke étant déduite empiriquement, elle donne souvent une courbe linéaire vers les plus hautes concentrations.

IV.6. Applications :

Les polyélectrolytes sont des polymères dont une partie ou la totalité des motifs comporte une ou plusieurs fonctions ioniques. Ils ont été l'objet de beaucoup d'attention ces dernières décennies par suite de nombreuses utilisations [24,25] notamment de par leurs propriétés électrochimiques [26] et d'échange ionique. En effet, ces polymères ioniques sont employés pour le stockage d'énergie, la production de chloroalcanes par électrolyse [24], pour l'électrocatalyse, en électrochimie organique, en bioélectrochimie, en photoélectrochimie, en analyse (osmose inverse [27], membranes semi-perméables en polysulfones [28,29], etc.), pour l'ultrafiltration [30], pour les procédés électromembranaires [31] (électrodialyse [24,27,32], électrodéionisation notamment pour la désalinisation de l'eau de mer [31] etc.), pour la séparation d'acides aminés, pour les capteurs (humidité [33], etc.) et sondes, pour les affichages électrochromes, dans différents dispositifs électroniques, pour l'écrantage aux micro-ondes, pour la protection contre les corrosions, etc. L'émergence de membranes échangeuses de protons pour les piles à combustible (PEMFC) a considérablement dynamisé les recherches dans ce domaine. Les moyens d'étude et de caractérisation se sont largement développés. Les connaissances pour adapter les polymères connus ou pour en créer de nouveaux avec de nouvelles fonctionnalités se sont largement développées.

Références bibliographiques:

- [1] A. Ram; Fundamentals of polymer engineering; Ed. Plenum Press; Chapter 1; 1-3 (1997).
- [2] P. G. De Gennes; Scaling Concept in Polymer Physics; Cornell University Press; Ithaca London (1979).
- [3] P. A. Miran; F. A. Bovey; L. W. Jelinsky; Encyclopedia of physical science and technology, Third Ed. Polymers; 857-901 (1999).
- [4] J. J-Grodzinsk; Biomedical application of polymers; e-polymers (2003).
- [5] D. Urban; K. Takamura; Polymer dispersions and their Industrial applications; Ed. Wiley-VCH (2002).
- [6] I. Teraoka; Polymer Solutions: An introduction to physical properties; Wiley Interscience; 1-10 (2002).
- [7] FRED J. DAVIS. Polymer Chemistry. Oxford university press (2004).
- [8] Kuhn, Kolloid-Z, 76, 258, 1936.
- [9] P. J. Flory "Principles of polymer chemistry", Cornell University press, Ithalia N.Y, (1953).
- [10] C. Heitz, J. François, M. M. Mestdagh. Polymer Journal ; 31 : 728-733 (1997).
- [11] De Gennes PG, Pincus P, Velasco R.M et Brochard F. J of Phys; 37: 1461 (1976).
- [12] Frish HL et Simha R. The Viscosity of Colloïdal Suspension and Macromolecular Solutions, Academic Press. New York 1956.
- [13] R. Borsali, Macromol. Chem , Phys. 197, 3947 (1996).
- [14] Mandel M. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; 11: 739 (1988).
- [15] A. Negadi, A. Sans-Pennincks, M. Benmouna, A. Vilgist. J of macromolecular theory and simulation. Vol. 8, n°4, 285-295 (1999).
- [16] Debye P, Hückel E. Physik Z; 24: 185 (1923).
- [17] Manning GS. J of Chem Phys; 51: 924 (1969).
- [18] Manning GS. J of Chem Phys; 51: 934 (1969).
- [19] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières. European Polymer Journal 43 : 540–549 (2007).
- [20] Tsetska Radeva. Physical chemistry of polyelectrolytes. Vol 99. United States of America (2001).
- [21] G. Champetier, Introduction à la chimie macromoléculaire, Hermann, Paris, chapitre IV. (1972).

- [22] M. Fontanille, Y. Gnanou, J. M. Lehn. Chimie et physico-chimie des polymères. DUNOD, PARIS (2005).
- [23] G. V. Schultz, *Macromol. Chem.*, 75, 22, (1964).
- [24] J. Kerres et W. Cui. Mélanges constitués d'acides, de bases et de polymères, et leur utilisation dans des procédés à membrane. WO99/54389. 16 avril 1999
- [25] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze et M.A. Vorotynev. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. *Electrochimica Acta*, 45, 2403-2421 (2000)
- [26] M.-S. Kang, Y.-J. Choi et I.-J. Choi. Electrochemical characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) (S-PES) cation-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 216, 39-53 (2003).
- [27] S. Koter, P. Piotrowski et J. Kerres. Comparative investigations of ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 153, 83-90 (1999).
- [28] J.H. Kawakami, B. Bikson, G. Gotz et Y. Ozcayir. Membranes en polysulfone sulfoné à base de hexafluorobisphénol-A et procédé de séparation de fluides. EP 0 426 118 A2. 30 octobre 1990
- [29] R.A. Hann, D.R. Holmes et J.W. Smith. Membranes. EP 0 142 973 A2. 29 novembre 1984
- [30] E.C. Bellatoni et R.S. Loya. Membranes composites d'ultrafiltration. EP 0 596 411 A2. 28 octobre 1993
- [31] J. Benavente, J.M. Garcia et R. Riley. Sulfonated poly(ether sulfones) Characterization and study of dielectrical properties by impedance spectroscopy. *Journal of Membrane Science*, 175, 43-52 (2000).
- [32] Foster-Miller, R.M. Formato, R.F. Kovar, P. Osenar et N. Landrau. Membranes composites d'électrolytes à polymères solides (MEPS). WO9910165. 28 août 1998
- [33] Y. Xin et S. Wang. An investigation of sulfonated polysulfone humidity-sensitive materials. *Sensors and Actuators A.*, 40, 147-149 (1994).

CHAPITRE II:

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. VISCOSIMETRIE :

I.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, de 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].

I.1.1. Définitions et expressions des viscosités :

La viscosité est le signe d'une certaine difficulté pour les molécules à se déplacer et à glisser les unes par rapport aux autres. Cette difficulté est due aux interactions intermoléculaires. Dans la pratique, nous désignons par η la viscosité de la solution et par η_0 celle du solvant pur. Cette grandeur η est aussi appelée viscosité absolue (η_{ab}), son unité courante est le poise

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta_{ab}}{densité} \quad (1)$$

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

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

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 \quad (2)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \times \frac{1}{C} = \eta_{sp} \times \frac{1}{C} \quad (4)$$

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (5)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (6)$$

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

η : viscosité absolue de polymère

η_0 : viscosité du solvant

La viscosité intrinsèque d'un échantillon macromoléculaire est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe de η_{red} , à une température donnée. La viscosité intrinsèque possède les dimensions de l'inverse d'une concentration. La viscosité intrinsèque est généralement exprimée en dl.g⁻¹ ou en ml.g⁻¹. Le procédé graphique employé le plus souvent pour déterminer les viscosités intrinsèques $[\eta]$ pour des solutions de polymères neutres et en régime dilué découle de l'équation empirique de Huggins [5].

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (7)$$

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

Les valeurs de cette constante sont généralement comprises entre 0,3 et 0,8 pour les solutions de polymères linéaires [6].

La constante k_H dépend, en outre, de la masse moléculaire du soluté, mais les données expérimentales ne permettent pas de définir un sens de variation avec certitude [7,8]. Les facteurs qui influent sur les valeurs de la constante de Huggins sont: le gradient de vitesse [8,9]; la nature du solvant [10,11]; la masse moléculaire de polymère [9,12]; la ramification [13,14] et l'agrégation des chaînes [14].

Les viscosités intrinsèques peuvent être également obtenues en extrapolant à dilution infinie les variations linéaires de la viscosité inhérente en fonction de la concentration. Cette dernière dépendance est représentée par la relation de Kraemer et coll. [15].

$$\frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} = [\eta] - k_K [\eta]^2 C \quad (8)$$

où k_K : constante de Kraemer

k_K est une seconde constante pour un système polymère-solvant à une température donnée dont la valeur est reliée à la valeur correspondante de la constante de Huggins: $k_H + k_K = 1/2$

k_K est toujours plus faible que k_H en valeur absolue. La méthode qui procure les meilleurs résultats consiste, à porter simultanément les viscosités réduites et inhérentes en fonction de la concentration [16].

I.1.2. Relation entre la viscosité et la masse moléculaire :

Staudinger [17] proposait une relation empirique

$$[\eta] = Cte.M$$

Elle est valable que pour les polymères non ramifiés de structure peu flexibles. Pour lever cette ambiguïté, plusieurs chercheurs ont proposé d'autres équations empiriques pour les chaînes macromoléculaires douées d'une bonne flexibilité, en particulier la relation publiée par Mark [18] et qui généralise la relation de Staudinger

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

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

Cette formule a été vérifiée pour la première fois expérimentalement par Houwink [19]. La masse moléculaire d'un échantillon fractionné peut être évaluée très facilement à partir de la mesure de sa viscosité intrinsèque, après avoir déterminé les deux constantes k et a de la relation de Mark-Houwink. Mais lorsque la détermination de la masse moléculaire est faite sur un échantillon polydispense l'utilisation de la relation de Mark-Houwink conduit à une masse viscosimétrique \bar{M}_v [3].

$$[\eta] = k.\bar{M}_v^a$$

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

$\bar{M}_v \cong \bar{M}_w$ lorsque a est égale à l'unité. D'une façon générale $a \cong 0,8$ en bon solvant [3].

I.1.3. Détermination des masses moléculaires moyennes :

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

$$[\eta] = k' M_2^a$$

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

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

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

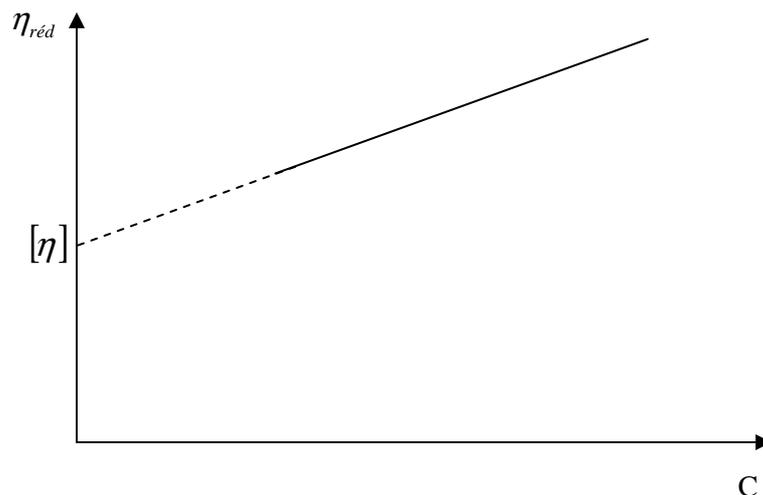


Figure 1 : Détermination graphique de la viscosité intrinsèque

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

$$[\eta] = \sum_i \frac{m_i}{m} [\eta_i] = \frac{\sum_i m_i [\eta_i]}{\sum_i m_i} \quad (9)$$

comme l'on a :

$$[\eta_i] = k' M_i^a \quad (10)$$

$$[\eta] = \frac{\sum_i m_i k' M_i^a}{\sum_i m_i} \quad (11)$$

et comme $\sum_i m_i = \sum_i n_i M_i$ on remplace dans (11) en obtient :

$$[\eta] = k' \frac{\sum_i n_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i M_i} \quad (12)$$

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

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

on a :

$$[\eta] = k' \overline{M}_v^a$$

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

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

$$[\eta] = k'' \overline{M}_n^a$$

$$[\eta] = k''' \overline{M}_p^a \quad (13)$$

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

$$\text{Log}[\eta] = f(\text{Log} \overline{M}_n) \quad (14)$$

$$\text{Log}[\eta] = f(\text{Log} \overline{M}_p) \quad (15)$$

I.2. Appareillage utilisé :

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

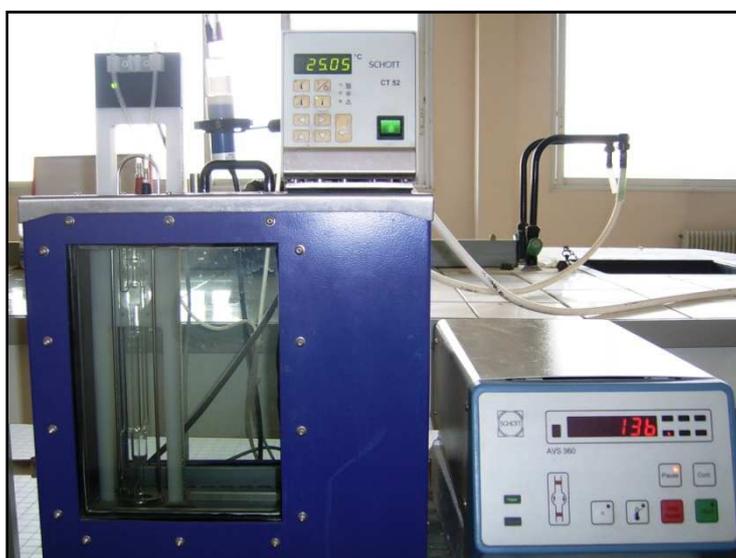


Figure 2: Viscosimètre à capillaire utilisé type Ubbelohde

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

La figure 3 représente le schéma du viscosimètre selon Ubbelohde. Ce dernier est constitué de trois parties tubulaires: Le tube avec capillaire (1) ; Le tube avec ventilation (2) et le tube de remplissage (3) qui contient un réservoir (4). Le tube capillaire (7) avec sphère de mesure (8), les marques annulaires M_1 et M_2 imprimées sur le tube (1) définissent non seulement le débit de l'échantillon, mais aussi la pression hydrostatique moyenne h . Le tube capillaire (7) se termine dans la partie supérieure réalisée comme calotte sphérique (6) du vase

a niveau (5). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (6) l'échantillon s'écoule du tube capillaire (7) sous forme d'un film mince (niveau sphérique suspendu).

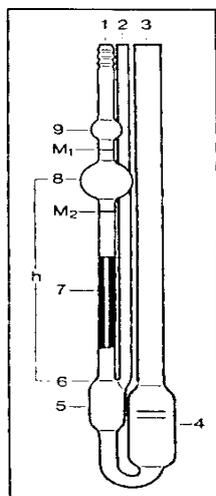


Figure 3: Schéma d'un viscosimètre selon Ubbelohde

II. POTENTIOMETRIE :

II.1. Rappels théoriques :

La présence de nombreux sites ionisables sur une même chaîne macromoléculaire exerce une influence sur la dissociation de chaque fonction. Cette action résulte à la fois des effets provoqués par les sites immédiatement voisins de la fonction considérée, et également par les charges les plus éloignées. L'ionisation des polyacides et des polybases met en œuvre des phénomènes dont la mesure expérimentale est relativement aisée. L'interprétation des courbes obtenues dépend des dimensions et de la forme des polymères étudiés.

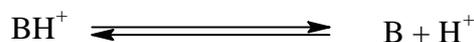
De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été consacrées à la variation du pKa des polyacides et des polybases avec le taux d'ionisation α . Les changements de conformations observés quand α augmente sont interprétés en termes d'interactions à courtes et longues portées qui modifient la longueur de persistance des chaînes et leur gonflement.

Quand le pH d'une solution de polybase diminue, on observe généralement une diminution du pKa. Ce dernier paramètre a tendance à se stabiliser quand le paramètre de charge dépasse la valeur critique de condensation ionique définie par Manning ξ_C^* [20].

La diminution du pH permet le passage de pelote compacte à une pelote expansée. Lorsqu'on ajoute de l'acide, des groupements basiques externes sont ionisés en priorité et

quand le nombre de charges créées à l'intérieur de la chaîne atteint une valeur critique, la structure s'ouvre [21].

L'état de dissociation est en équilibre thermodynamique avec le solvant [22-24] et les ions peuvent se dissocier ou se recombiner librement.



L'équilibre est déterminé par la constante K_b définie par les différences de potentiels chimiques [22].

$$p K_b = -\log (K_b) = \frac{1}{k_B T} (\mu_B + \mu_{M^+} - \mu_{\text{BH}^+}) \quad (16)$$

Ou μ_j : potentiel chimique du groupe i

k_B : constante de Boltzmann

T : température

K_b : constante d'équilibre

La dissociation de la base et la fraction de charge moyenne sur la chaîne sont liées au pH de la solution par la relation (17):

$$\text{pH} = \frac{\mu_{\text{H}^+}}{k_B T} = -\log ([\text{H}^+]) \quad (17)$$

Si les interactions électrostatiques n'avaient qu'un rôle négligeable, le comportement d'une polybase ne serait pas fondamentalement différent de celui d'une monobase de même concentration.

Une méthode classique pour mesurer les constantes d'équilibre consiste en la titration du polymère par une solution d'acide de concentration connue. Les polyacides et les polybases ont été extensivement étudiés par des techniques telles que le titrage et la viscosimétrie. Ils ont une transition discontinue entre la phase effondrée avec un degré d'ionisation faible et la phase étirée avec une charge nettement grande [25].

Soit ΔG la variation de l'enthalpie libre provoquée par l'ionisation d'un site. Cette énergie est la somme de l'enthalpie libre d'ionisation de la chaîne monomérique ΔG° et l'énergie électrostatique ΔG°_{el} nécessaire pour insérer le proton dans le champ du polyion.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta G^\circ_{el} \quad (18)$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_0 \quad (19)$$

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

$$\Delta G = -R T \ln K_b \quad (20)$$

où K_b : constante de dissociation du polymère

$$-R T \ln K_b = -R T \ln K_{b_0} + \Delta G^\circ_{el} \quad (21)$$

$$p K_b = p K_{b_0} + 0,434 \frac{\Delta G^\circ_{el}}{R T} \quad (22)$$

$$p K_a = p K_0 - 0,434 \frac{\Delta G^\circ_{el}}{R T} \quad (23)$$

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

$$-\Delta pK_a = \frac{0,4343}{R T} \Delta G^\circ_{el} \quad (24)$$

Les monobases sont caractérisées par une constante de dissociation K_a indépendante du degré d'ionisation α . Par contre dans le cas des polybases, K_a augmente avec α , ce phénomène est attribué pour la première fois par Overbeek [26] au potentiel électrostatique. La neutralisation se traduit par une augmentation de la densité de charge du polyion et crée un potentiel électrostatique. C'est ainsi que l'expression du pK_a contient un terme d'énergie libre électrostatique ΔG°_{el} . Il est bien connu que la formation de charges positives ou négatives pour les macromolécules conduit à modifier le pK_a , qui augmente pour les polyacides et diminue pour les polybases. En plus, l'addition d'un sel neutre tend à augmenter la basicité et l'acidité. Le pK_a [apparent] pour les polybases est décrit par:

$$pK_a = pH + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = pK_0 - \frac{\Delta G}{2,3 RT} \quad (25)$$

où α : fraction d'amine quaternisée

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

G°_{el} : enthalpie libre électrostatique.

Les titrages potentiométriques permettent de suivre la variation de l'énergie électrostatique et d'obtenir des informations sur la conformation locale du polyion.

II.2. Appareillage utilisé :

Les études potentiométriques ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre Denver Instruments Model 225 en utilisant une électrode de verre combinée, comme il est représenté sur la figure 4.



Figure 4 : pH-mètre Denver Instruments Model 225

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

III. CONDUCTIMETRIE :

III.1. Rappels théoriques :

La conductivité électrique 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.

III.1.1. Principe et fonctionnement d'un conductimètre :

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance R de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface S , distantes d'une longueur l . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [27] (Figure 5).

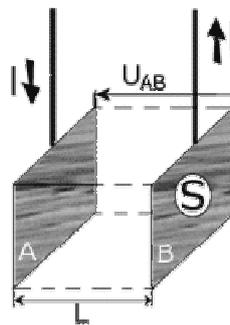


Figure 5: Schéma d'une cellule électrolytique

En appliquant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode A et les cations vers la cathode B. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions. Rapidement la migration s'arrête et l'intensité du courant s'annule et par conséquent la conductivité devient nulle. La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par une limitation de la tension efficace à environ 250 mV [27].

III.1.2. Conductance et résistance :

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

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{K} \quad (\Omega^{-1} \text{ ou s}) \quad (26)$$

Où R : résistance de la solution

K : constante de cellule

σ : conductivité de la solution

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

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\Omega) \quad (27)$$

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

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

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

III.1.3. Conductivité spécifique :

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

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad (28)$$

$$\text{D'où :} \quad 1000\sigma = \sum_i C_i \lambda_i \quad (29)$$

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

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

$$1000\sigma = (\lambda_c + \lambda_p) \times C_M \quad (30)$$

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

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

L'équation (30) suppose que toute charge portée par le polymère contribue à la conductivité de la solution, tout comme un contre-ion, et on néglige ainsi les effets liés à l'expansion de la chaîne.

III.2. Appareillage utilisé :

Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab). Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à $(25 \pm 0,1)$ °C à l'aide d'un thermostat à circulation. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$. La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité (ρ) soit celle de la conductivité (σ) de la solution (Figure 6).



Figure 6: Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique

IV. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE :

IV.1. Principe et méthodes :

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ: ils sont dits équivalents. Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton, on utilise une référence, par exemple le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Cet étalon interne présente de nombreux avantages: les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal. Il est utilisable en faible quantité car son signal est intense et sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son signal est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement, il présente une grande inertie chimique vis-à-vis de la grande majorité des

échantillons. Il est très volatil ($T_{eb} = 20^{\circ}\text{C}$) et s'évapore facilement de l'échantillon. Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée soit en unités de fréquences (Hertz) soit avec une grandeur sans unité appelée le déplacement chimique (δ) qui s'exprime en ppm parties par million [28]. Nous avons utilisé la RMN ^1H pour la caractérisation de nos échantillons de PAM.

IV.2. Appareillage :

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker 400 MHz .

V. LA SPECTROSCOPIE INFRA- ROUGE A LA TRANSFORMEE DE FOURIER:

V.1. Rappels théoriques :

V.1.1. Introduction :

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

La spectrophotométrie infrarouge est une technique de routine d'identification des polymères. Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que peut présenter le spectre de l'échantillon à identifier. Cette opération peut, dans certains cas, être fastidieuse car le nombre de spectres de référence disponibles dans la littérature [29] est extrêmement important. Fort heureusement, la généralisation des bibliothèques de spectres informatisés facilite considérablement ce travail d'identification.

Après avoir vu sa position privilégiée menacée par d'autres méthodes comme la RMN ou la spectrométrie de masse, la spectrométrie infrarouge a connu, grâce au développement de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), un nouvel essor qui lui permet d'occuper une place de choix, en particulier dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des matériaux polymères. Les possibilités offertes par la spectrométrie infrarouge dans le domaine des matériaux sont en effet multiples et donnent lieu à de nombreuses applications.

La spectrométrie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines.

Des limitations à l'utilisation de la spectrométrie infrarouge existent : cependant, elles sont essentiellement liées à la faible sensibilité de la technique, à la nécessité de mise en forme des échantillons et aux difficultés d'analyse des échantillons de faibles dimensions.

L'apparition des premiers spectrophotomètres IRTF à la fin des années 70 et leur développement depuis le milieu des années 80 ont élargi de façon notable le domaine d'utilisation de la spectrométrie infrarouge. L'introduction des spectromètres IRTF a en effet permis, grâce au gain important en sensibilité, d'augmenter notablement les possibilités d'analyse, et de valoriser de nombreuses techniques de couplage dont l'utilisation était jusqu'alors extrêmement réduite.

V.1.2. Définition:

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

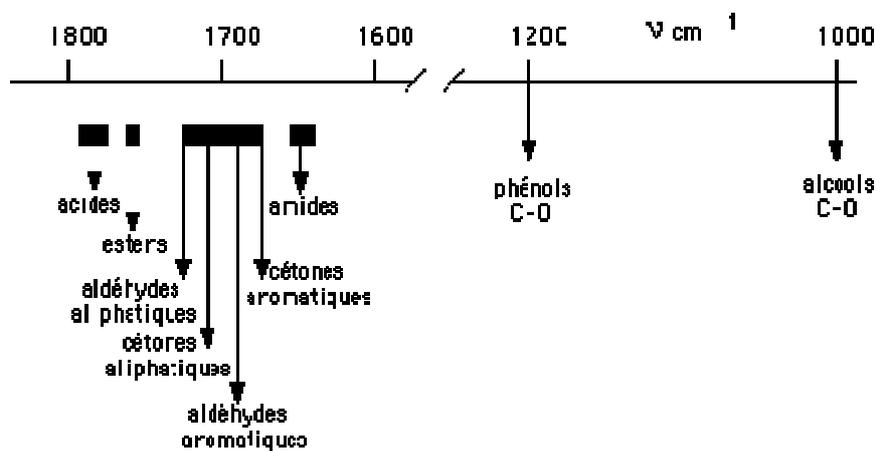


Figure 7: Exemples de valeurs des vibrations de valence de quelques fonctions [30]

Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (compris entre 10 et 1500) : la méthode est donc peu sensible mais il existe maintenant des appareils dits "à transformée de Fourier" qui permettent l'accumulation et le

moyennage de spectres successifs d'un même échantillon. En augmentant le temps d'accumulation, on arrive alors à obtenir des spectres avec de très faibles quantités de substance. Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide (à l'état pur ou en solution dans des solvants "transparents" - CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 ou huile de paraffine Nujol®), ou solide (pastillage dans du KBr).

V.1.3. Principes de la spectroscopie infra- rouge :

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

Il existe différents types de vibrations :

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

V.2. Instrumentation :

La spectrométrie IRTF est une spectrométrie multiplex. Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon est reçu globalement par le détecteur après avoir été « codé » par un interféromètre, qui se substitue au classique monochromateur des spectromètres dispersifs. Le signal enregistré, ou interférogramme, s'exprime en fonction de la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre. Le spectre infrarouge est calculé par transformation de Fourier à partir de l'interférogramme. La spectrométrie IRTF permet, grâce à son caractère multiplex, une amélioration très importante du rapport signal/bruit. De plus, de par la conception même du banc optique, le flux lumineux qui traverse le spectromètre est beaucoup plus important (suppression du monochromateur). Ces avantages de la spectrométrie IRTF par rapport à la spectrométrie dispersive offrent des possibilités d'applications particulièrement intéressantes pour l'analyse et la caractérisation des polymères. Ces applications tirent parti soit de l'amélioration importante de la sensibilité (mesures de réflexion, couplage avec la

microscopie infrarouge, détection photoacoustique), soit, à rapport signal/bruit constant, de la plus grande rapidité d'exécution de la spectrométrie IRTF.

VI. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE (CES):

VI.1. Rappels théoriques :

VI.1.1. Principe de la chromatographie d'exclusion stérique :

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

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

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

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

Le principe de fonctionnement de la chromatographie d'exclusion stérique se comprend aisément à l'examen de la figure 8 :

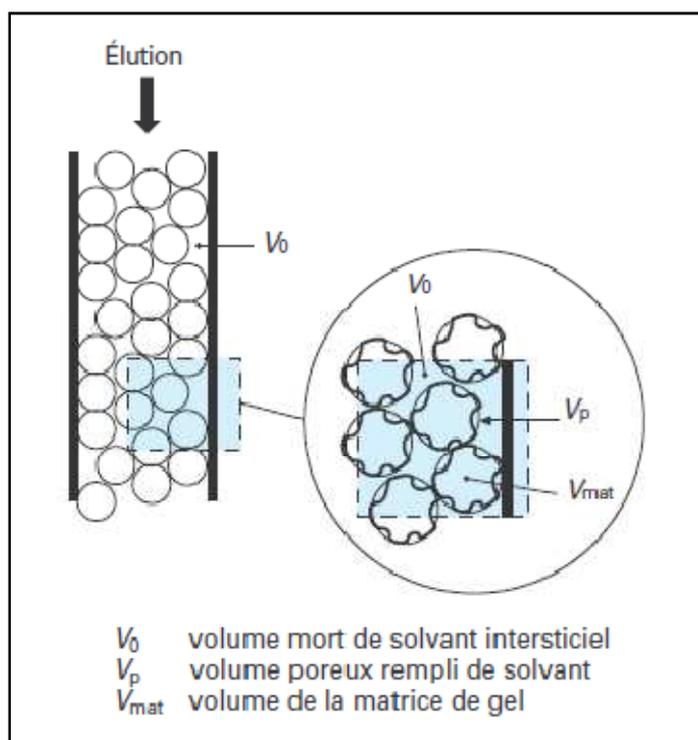


Figure 8: Représentation de la colonne de CES

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

En traversant une phase stationnaire, les macromolécules parcourent un chemin plus ou moins long selon leur aptitude à pénétrer dans les pores pendant leur parcours ; la distribution de taille des pores sert ainsi à révéler celle des macromolécules, les plus petites d'entre elles ayant accès aux pores de toutes tailles. Quant aux macromolécules les plus grosses, leur volume peut les empêcher de pénétrer tel ou tel pore voire les maintenir dans le volume interstitiel ou d'exclusion V_0 de la colonne. La séparation des macromolécules a ainsi lieu entre V_0 et V_t qui correspond à la somme du volume d'exclusion et de celui des pores. Les molécules les plus petites sont donc éluées à V_t . Le volume d'éluée d'une macromolécule donnée est donc égale à :

$$V_e = V_0 + j V_t \quad (31)$$

j représentant la fraction des pores qui leur sont accessibles.

D'un point de vue plus théorique, toute forme de chromatographie peut être décrite à travers un équilibre traduisant la distribution du soluté entre les phases mobile et stationnaire.

Tout gradient de concentration du soluté à un instant donné, entraîne sa migration d'une phase à l'autre pour ainsi rétablir l'égalité des potentiels chimiques des molécules du soluté. Cet équilibre s'établit, en dépit de l'écoulement de la phase mobile, car la diffusion vers et en dehors de la phase stationnaire, est un phénomène beaucoup plus rapide. Dans les conditions standards, la constante d'équilibre K qui traduit le rapport des concentrations du soluté dans les deux phases, s'écrit en fonction de ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T \Delta S = - RT \cdot \ln K \quad (32)$$

A l'inverse des autres modes de chromatographie (en particulier d'absorption), le terme enthalpique peut dans ce cas être négligé car le soluté et la phase stationnaire sont censés n'échanger aucune interaction. La constante d'équilibre K dépend donc exclusivement du terme entropique :

$$K \cong e^{\Delta S^\circ/R} \quad (33)$$

Comme le nombre de conformations que peut adopter la chaîne de polymère à l'intérieur d'un pore est inférieur à celui permis dans le volume interstitiel (ou dans une solution diluée), une expérience de CES engendre une diminution d'entropie ($\Delta S < 0$), se traduisant par les valeurs de K inférieures à 1 ; il est normal, dans ces conditions, que les molécules du soluté soient éluées avant le front de solvant.

VI.1.2. Calcul des masses moléculaires :

VI.1.2.1. Calculs classiques :

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

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i C_i}{\sum_i \frac{C_i}{M_i}} \quad (34)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i C_i \cdot M_i}{\sum_i C_i} \quad (35)$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i C_i \cdot M_i^2}{\sum_i C_i \cdot M_i} \quad (36)$$

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_i C_i \cdot M_i^a}{\sum_i C_i} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (37)$$

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

VI.1.2.2. Calculs avec la multidétection :

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

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

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

Enfin, la tendance actuelle est la multidétection avec plusieurs détecteurs connectés en série qui fait de cette technique la méthode la plus puissante pour la détermination de la distribution des masses moléculaires et des ramifications. De nombreuses combinaisons sont possibles pour obtenir plus d'informations sur l'échantillon, mais une combinaison très intéressante est le triple couplage réfractomètre-viscosimètre-diffusion de la lumière qui permet des vérifications croisées sur le comportement des polymères pendant l'élution, spécialement dans des cas très difficiles comme les polymères hydrosolubles chargés (polyélectrolytes) [31].

La comparaison entre les masses moléculaires mesurées par diffusion de la lumière et celles provenant de la détection viscosimétrique et de l'étalonnage universel, dépendant donc des volumes d'élution, permet l'étude des mécanismes de rétention

VI.2. Instrumentation :

Comme le montre la figure ci-dessous (Figure 9), l'équipement nécessaire au fonctionnement de la CES, est d'une grande simplicité. Outre un réservoir de solvant, cet équipement comporte une pompe capable de pousser la phase mobile à travers un filtre, l'injecteur et, enfin, les colonnes contenant la phase stationnaire. C'est à travers l'injecteur qu'est introduit une solution diluée du polymère qui est ensuite transporté à travers les colonnes. A la sortie de ces dernières, on trouve généralement un détecteur de concentration. Celui couramment le plus utilisé est le réfractomètre différentiel qui décèle les différences d'indice de réfraction entre celui du solvant pur et celui de l'éluant. La réponse d'un tel détecteur est proportionnelle à la concentration massique du polymère dans l'éluant, indépendamment de la masse moléculaire considérée. Certains chromatographes de CES sont également équipés d'un détecteur UV ou IR, qui permet de déterminer la concentration molaire du ou des groupes chromophores portés par la chaîne analysée.

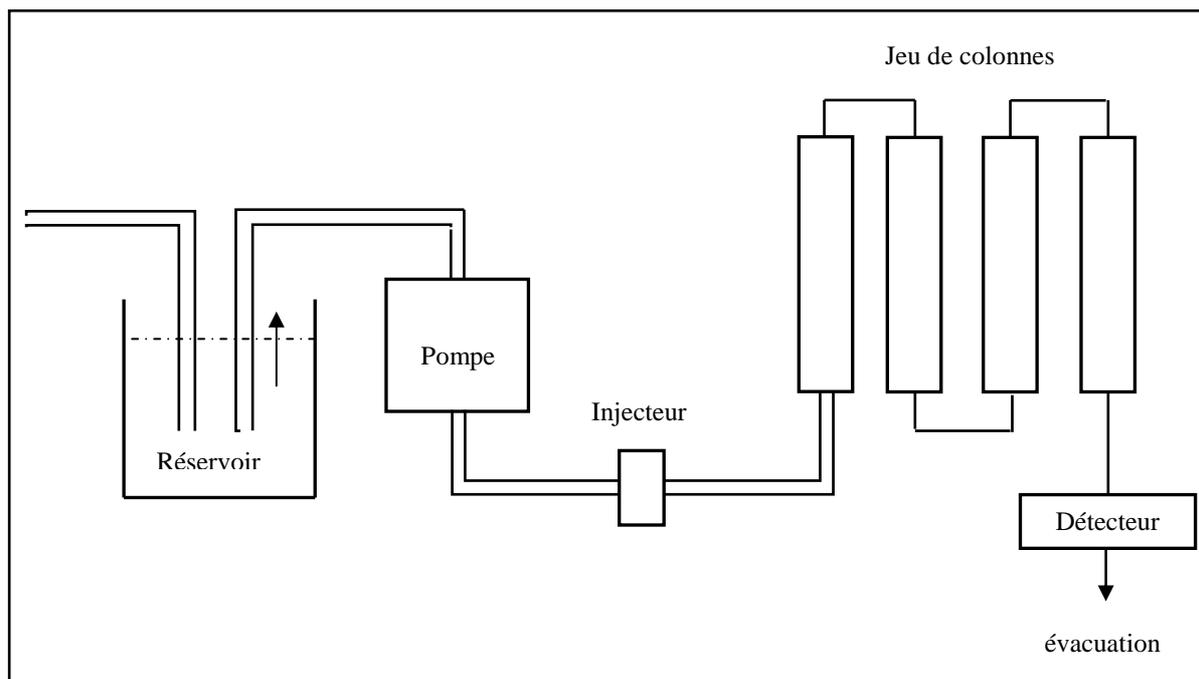


Figure 9: Représentation schématique d'un appareil CES

Quant à la phase stationnaire remplissant les colonnes, elle est généralement constituée de billes de 5 à 10 μ m et de porosité variant de 10 à 400nm. La matière constitutive de ces billes est soit du styrène réticulé ou de la silice modifiée pour les utilisations faisant intervenir une phase mobile organique. Lorsque le solvant d'élution est l'eau, on préfère des gels de poly(oxyde de propylène) ou bien de la silice rendue hydrophile en surface. Typiquement, l'expérimentateur injecte de l'ordre de 25 à 100 μ l d'une solution de concentration en polymère inférieure à 1% et applique une vitesse d'écoulement de 1ml/min.

Références bibliographiques

- [1] Prud'Homme J, Prud'Homme RE. Synthèse et Caractérisation des Macromolécules Canada: Montréal; partie B: 1981.
- [2] Flory PJ. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press 1953; [chapitre 7].
- [3] Champetier G, Monnerie L. Introduction à la Chimie Macromoléculaire Hermann, Paris 1969.
- [4] Weill G, Quivoron C. Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire 1 1970; [chapitre 5]
- [5] Huggins ML. J Amer Chem Soc; 64: 2716 (1942).
- [6] Simha R, Zakin JL. J Colloid Sci; 17: 270 (1962).
- [7] Lohmander U, Svensson A. Makromol Chem; 65: 202 (1963).
- [8] Lohmander U, Stromberg R. Makromol Chem; 72: 143 (1964).
- [9] Moore WR, Murphy M. J Polym Sci; 56: 519 (1962).
- [10] Moore WR, Hutchinson RJ. J App polym Sci; 8: 2619 (1964).
- [11] Brown W, Henley D, Ohman J. Makromol Chem; 64: 49 (1964).
- [12] Manson JA, Cragg LM. J Polym Sci; 33: 193 (1958).
- [13] Orofino TA, Wenger F. J Phys Chem; 67: 566 (1963).
- [14] Kalpagam W, Rao MR. J Polym Sci; A1: 233 (1963).
- [15] (a) Kraemar EO. Ind Eng Chem 1938; 30: 1200, (b) Mead DJ, Fuoss RM. J Amer Chem Soc; 64: 277 (1942).
- [16] Heller W. J Colloid Sci; 9: 547 (1954).
- [17] Staudinger H. Die H'ochmolekulren Organischen Vestrndugen. Verlag. Julius Springer: Brelon 1932.
- [18] Mark H. Der Feste Korper. Hirzel: Leipzig; 103 (1938).
- [19] Houwink R. J Prakt Chem; 15: 157 (1940).
- [20] Manning GS. J Chem Phys; 5: 924 (1969).
- [21] S. F. SUN. Physical Chemistry of Macromolecules. Second Edition; Wiley Interscience Publication (2004)
- [22] Anufrieva E, Brishtein T, Nekrasova T, Ptitsyn U, Shevehva T. J Polym Sci; C.16: 3519 (1968).
- [23] Dubin P, Strauss UP. Polyelectrolytes and their Applications. Ed Rembam, Selegny E. USA: New York 1975.

- [24] Mandel M. Revue en polyélectrolytes dans Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. USA: 11 Wiley New York 1988.
- [25] J. Wittmer, A. Johner, J.F. Joanny. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 86, 85-89 (1994).
- [26] Overbeek JTh. Bull Soc Chim Belg; 57: 252 (1948).
- [27] Milazzo G, Furlani C, Hilbert H, Lederer M, Levart E. Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes. Dunod, Paris 1969.
- [28] Skoog A, Holler F, Nieman A. Principes d'analyse Instrumentale France: De Boeck, Paris 2003.
- [29] The Aldrich Library of infrared spectra. Ed. III Charles J. Pouchert, Aldrich Chemical Company, Inc.
- [30] S.R. Sandler, W. Karo, J. Bonesteel et E.M. Pearce, Polymers and characterization, 1998, p.99.
- [31] LESEC J. et VOLET G. – J. Liq. Chromatogr., 13, 831 (1990).

CHAPITRE III:

***SYNTHESE ET CARACTERISATION
DES POLYACRYLAMIDES***

I. INTRODUCTION :

L'univers de la chimie des polymères s'est développé à un niveau tel qu'il ouvre désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes. Nous pouvons maintenant fabriquer sur mesure de nouvelles substances macromoléculaires qu'on caractérise par leur masse molaire et leur structure.

Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Le technicien trouve dans les matériaux polymères, naturels ou synthétiques, une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques, etc... Les chimistes développent des méthodes pour la synthèse de nouveaux polymères [1].

La macromolécule la plus simple est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans les chaînes macromoléculaires où tous les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Les chaînes composées de monomères différents sont appelées copolymères.

Les polymères de synthèse représentent de loin, la classe la plus étendue et la plus variée de biomatériaux. Cela vient essentiellement du fait que les polymères de synthèse offrent une large gamme de compositions et de propriétés. Ils peuvent, en outre, être fabriqués facilement sous des formes et des structures complexes. Enfin, leurs propriétés peuvent être aisément modifiées physiquement et chimiquement.

Dans le présent travail, les polymères synthétisés sont les polyacrylamides.

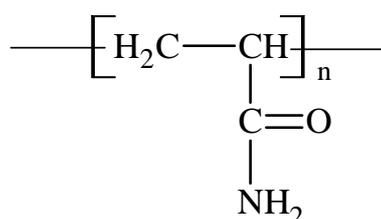


Figure 1 : Structure du polyacrylamide

Où n est le degré de polymérisation

Les polyacrylamides présentent des grandes importances technique et académique, leurs plus grandes applications industrielles sont dues à leur solubilité dans l'eau. Les usages les plus importants de ces polymères sont des flocculants des minéraux, additifs en papier,

agents épaississants, utilisés dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires et la récupération assistée du pétrole [2,3].

Le terme polyacrylamide est réservé pour les homopolymères non ioniques de l'acrylamide. Le polyacrylamide solide complètement sec est blanc, non toxique, contrairement à son propre monomère. Commercialement, le polyacrylamide est disponible comme poudre de forme sphérique. Ces produits peuvent contenir des petites quantités d'additifs ce qui aident la stabilité et la dissolution de ce polymère dans l'eau. La présence de groupements amides ($-\text{CONH}_2$) dans les chaînes de polyacrylamide leur confère la solubilité dans l'eau et dans quelques autres solvants polaires, comme le glycérol, l'éthylène glycol et le formamide [4].

Il est généralement soluble dans la plupart des solutions salées.

II. RAPPELS SUR LES POLYACRYLAMIDES:

II.1. Polymérisation de l'acrylamide :

Le polyacrylamide se prépare par la polymérisation d'acrylamide, un nombre important des polyacrylamides a été préparé. L'acrylamide peut se polymériser dans certaines conditions, comme l'exposition à l'humidité, sous l'action de la chaleur ou des rayons ultraviolets, des ultrasons ; en présence d'initiateurs même sous forme de traces, comme les peroxydes et les persulfates. La réaction est exothermique et peut devenir dangereuse [5].

La polymérisation de l'acrylamide conduit à des polymères à haut poids moléculaire, et les méthodes de synthèse ont été examinées [6].

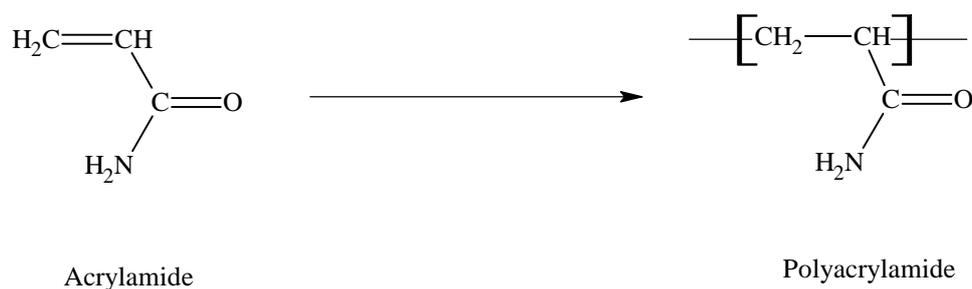


Figure 2 : Polymérisation de l'acrylamide

L'acrylamide $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$ ou le 2-propénamide, amide acrylique, monomère d'acrylamide, carboxamide d'éthylène possède les propriétés caractéristiques de la fonction amide

(hydrolyse, déshydratation, estérification, condensation avec les aldéhydes) et celles du groupement vinylique (réaction d'addition, de polymérisation et de copolymérisation).

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

D'autre part, il se décompose au-dessus de 175°C en donnant naissance à de l'oxyde et du dioxyde de carbone, de l'ammoniac et/ou des oxydes d'azote [7].

L'acrylamide se présente sous la forme de cristaux blancs pailletés, inodores, qui se subliment lentement à la température ambiante [8].

Il est très soluble dans l'eau (215.5 g / 100 ml à 30°C) et soluble dans de nombreux solvants organiques (acétone, acétate d'éthyle, éthanol...). Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- Masse molaire : 71.08 g/mol.
- Point de fusion : 84.5°C.
- Point d'ébullition : 125°C sous 3.33 kPa.
- Densité : 1.122
- Point d'éclair : 138°C.

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

II.1.1. Polymérisation anionique :

Cette méthode a pour avantage de donner des chaînes de tailles bien spécifiques et très monodisperses, mais elle est assez longue et délicate à réaliser. La polymérisation en solution de l'acrylamide à haut pH, causée par les bases fortes, conduit à un polymère d'une structure totalement différente, par suite du réarrangement de la position de l'espace nucléophile, appelé poly(β -alanine) ou nylon-3 [9].

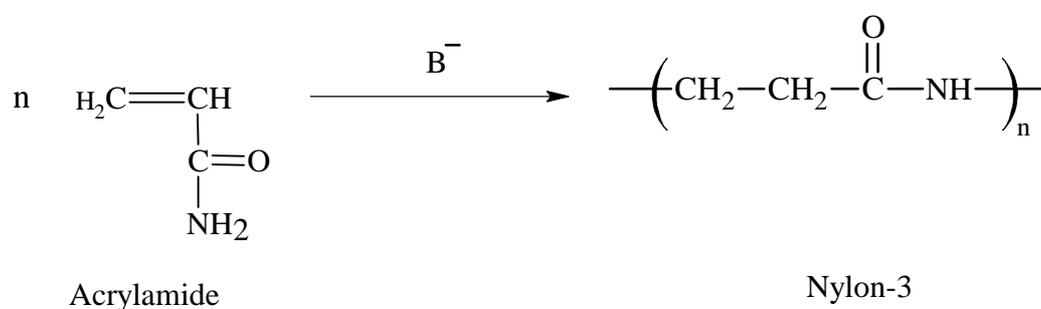
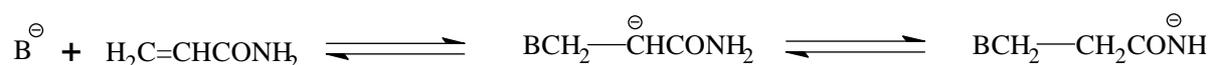


Figure 3 : Polymérisation anionique de l'acrylamide

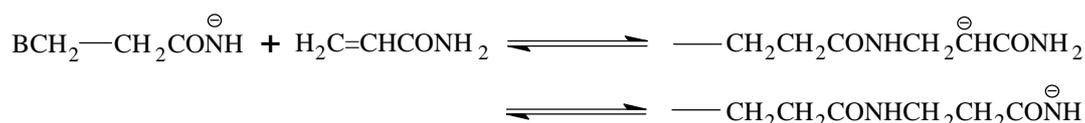
Le nylon-3 présente des propriétés intéressantes, il est très cristallin, la grande densité des groupes amides dans ce polymère lui confère une grande absorption d'humidité. Puisqu'il possède une valeur élevée de la température de transition vitreuse, il peut être assimilé à la soie et au coton, il est très utilisé dans les industries textiles.

Pour le mécanisme de la polymérisation anionique de l'acrylamide, deux méthodes principales sont discutées [10,11]:

La première méthode de l'initiation est la réaction de la base (B^-) avec la double liaison du groupe vinyle suivie par un transfert d'hydrogène :



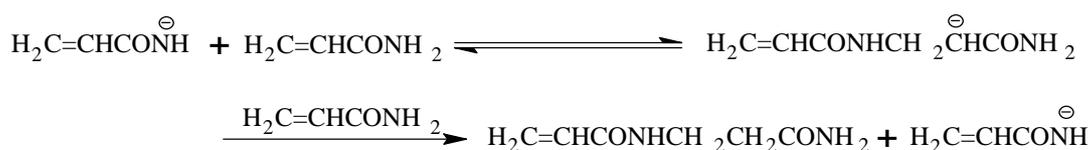
La chaîne active réagit durant la propagation avec le monomère qui suit, puis un transfert intramoléculaire d'hydrogène aura lieu :



La deuxième méthode est que l'initiation étant une réaction acide-base :



L'étape de propagation est la suivante :



La recombinaison de la chaîne en croissance avec son contre-ion, ou le transfert d'hydrogène avec formation d'une double liaison terminale, n'ont pratiquement pas lieu dans le cas de la polymérisation anionique. Les terminaisons de chaînes ne se font que par transfert à des molécules étrangères, avec formation de nouvelles espèces incapables d'assurer la propagation. Ainsi, si la polymérisation est effectuée avec des réactifs parfaitement purs, on peut parvenir à supprimer presque totalement les réactions de terminaison de chaînes. On forme ainsi ce que l'on appelle des polymères vivants, ayant une distribution très étroite des masses moléculaires et que l'on termine par addition d'un agent de rupture de chaîne comme l'eau.

L'électropolymérisation de l'acrylamide en solution mène à des polyacrylamides à l'anode, et au nylon-3 à la cathode, c'est-à-dire, une polymérisation radicalaire anodique et une polymérisation anionique cathodique [12,13].

II.1.2. Polymérisation radicalaire :

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

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

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

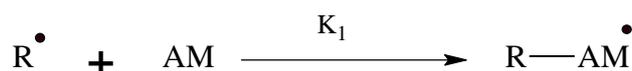
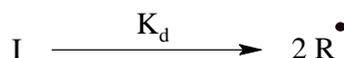


Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la double liaison $C = C$ pour former un nouveau radical. Ce processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire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

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

➤ *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 :

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

k_1 : constante de vitesse de l'attaque du R^\bullet sur le premier monomère.

➤ *Etape de propagation*

La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères. 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 en plus. Les additions successives peuvent être représentées d'une façon générale par:



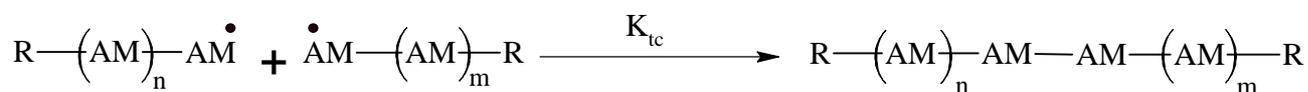
et



où k_p est la constante de vitesse de propagation.

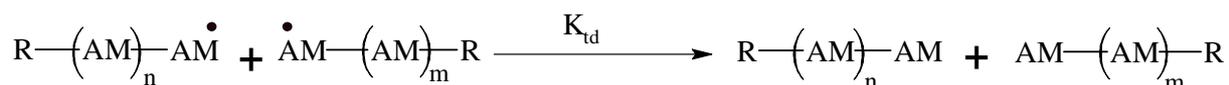
➤ *Etape de terminaison*

Les réactions de terminaison entre les radicaux libres primaires ou macromoléculaires, peuvent se produire selon deux processus différents, lorsque les contraintes stériques ne s'y opposent pas, la rencontre de deux radicaux libres macromoléculaires donne lieu à combinaison selon le schéma réactionnel ci-après :



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

Lorsque les contraintes stériques gênent leur combinaison, la rencontre de deux radicaux libres peut les faire disparaître par dismutation, elle consiste en un transfert d'un atome hydrogène situé en β 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 :



où K_{td} : constante de vitesse de terminaison par dismutation.

La polymérisation radicalaire de l'acrylamide peut se faire en utilisant plusieurs types d'initiateurs, comme les peroxydes [14,15], les persulfates [16,17], les composés azoïques [18–20], les systèmes redox [21,22].

Cette réaction montre une forte dépendance avec la température, pH, concentration du monomère et le milieu réactionnel [20].

II.2. Copolymérisation :

Les copolymères à base d'acrylamide présentent un intérêt capital dans plusieurs domaines. L'acrylamide se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques, citons la copolymérisation micellaire avec le N-octadécylacrylamide, en présence de dodécyle sulfate de sodium (SDS), pour former les polyacrylamides associatifs modifiés hydrophobes [23].

En milieu aqueux, les groupements hydrophobes s'associent entre eux et forment ainsi des domaines hydrophobes de différentes chaînes polymères, ils jouent un rôle de réticulant intermoléculaire, ce qui peut conduire à une augmentation significative de la viscosité et finalement à la formation d'un gel physique. Les propriétés rhéologiques [24] remarquables de ces copolymères conduisent à de nombreuses applications industrielles telles que la formulation des peintures, les cosmétiques, ils sont aussi utilisés dans différents autres procédés industriels tels que la floculation, coagulation, agent de séchage, etc...

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

La copolymérisation de l'acrylamide avec les monomères zwitterioniques a connu un grand nombre d'études [25,26], ces systèmes incluent simultanément des groupes chargés positivement et négativement qui leur confèrent des propriétés électriques importantes.

Les copolymères à base d'acrylamide et des monomères cationiques sont fabriqués par plusieurs processus commerciaux. Les monomères cationiques les plus utilisés sont les dérivés d'ammonium quaternaires cationiques des esters d'acide méthacrylique, ces

copolymères sont parmi les flocculants les plus importants grâce à la distribution uniforme des comonomères le long de la chaîne polymérique [27,28].

Les copolymères anioniques de l'acrylamide tels que les poly (acrylamide-co-acrylate d'ammonium), possèdent une importance pratique considérable. Ils peuvent être préparés en solution ou en émulsion inversée [29] et aussi par microémulsion inversée [30].

Les rapports d'activités varient avec le pH, quand le pH est élevé le rapport d'activité de l'acrylamide est élevé, il peut se former un copolymère aléatoire à un $\text{pH} \approx 5$.

II.3. Techniques de polymérisation de l'acrylamide :

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

II.3.1. Polymérisation en solution :

La polymérisation de l'acrylamide en solution aqueuse est la méthode la plus ancienne, elle est connue par sa production des polymères de haut poids moléculaire. Une solution de monomère désoxygénée, de concentration massique 10 à 70 % polymérise rapidement en présence d'un initiateur radicalaire, elle commence en augmentant la température à 40-80°C, selon l'initiateur utilisé. Plusieurs études montrent que cette polymérisation est fortement influencée par la température, concentration du monomère et d'initiateur, additifs (sels inorganiques, acides de Lewis), et le pH [20-22].

La vitesse de propagation augmente avec la température, elle atteint un maximum à 50 jusqu'à 60°C, mais à des hautes températures, elle décroît à cause des réactions de pontage qui auront lieu (imidisation intermoléculaire).

II.3.2. Polymérisation en masse:

Il existe deux méthodes pour réaliser ce type de polymérisation : à l'état solide ou à l'état liquide.

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

II.3.3. Polymérisation en émulsion inversée:

La polymérisation en émulsion inversée est utilisée pour la préparation des polymères de très grandes masses moléculaires, elle s'appelle aussi « polymérisation en dispersion » [31].

Une solution concentrée de monomère dans l'eau est dispersée, sous agitation intensive, dans des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, en présence d'additifs (émulsifiants). La polymérisation peut être amorcée par des initiateurs solubles dans l'eau ou dans les huiles [32,33].

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

La qualité du polymère obtenu par cette méthode est influencée par les facteurs suivants :

- Espèce et concentration d'initiateur,
- Espèce et concentration d'additif (émulsifiant),
- Type de la phase huileuse et dimensions des particules de la phase aqueuse.

A cause de la simple modification de tous ces paramètres, une grande attention a été donnée pour la polymérisation de l'acrylamide en émulsion inversée.

II.3.4. Polymérisation en suspension :

Pour la polymérisation en suspension, le système initial est obtenu par la dispersion d'une solution aqueuse de monomère dans un liquide organique, en présence d'un stabilisateur [34].

Le milieu de dispersion peut être un hydrocarbure aromatique ou aliphatique saturé. La polymérisation peut être amorcée par des initiateurs hydrosolubles, UV, radiations γ . Ce processus a lieu dans des gouttelettes de la solution de monomère, de diamètre 0,1-5,0 mm [35,36].

II.3.5. Polymérisation par précipitation :

La polymérisation par précipitation se fait dans des solvants organiques ou dans un mélange de solvants organique et inorganique, qui sont des solvants pour le monomère, mais des non-solvants pour le polymère. Le processus de la précipitation a lieu durant la polymérisation et la réaction s'effectue sous des conditions hétérogènes. L'avantage de cette

méthode est que le milieu ne devient jamais visqueux, et le polymère sera facile à isoler et sécher.

II.4. Concepts de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide :

II.4.1. Définition d'un processus adiabatique :

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

Des lois cinétiques de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide ont été établies en obéissant aux hypothèses suivantes [37]:

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

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

II.4.2. Usage de la technique adiabatique :

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

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

réactions exothermiques, il a été trouvé que la plupart des erreurs commises par l'expérimentateur sont dues à la mauvaise compréhension de la chimie de la réaction étudiée et à la structure médiocre des réacteurs utilisés [38].

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

La calorimétrie adiabatique est une technique qui a été introduite comme une mesure importante pour éviter les risques d'une réaction chimique exothermique [39].

La polymérisation de l'acrylamide est souvent effectuée dans des conditions adiabatiques, plusieurs études théoriques et expérimentales ont été consacrées pour étudier la cinétique de cette réaction [40].

Pour préparer des polyacrylamides de haut poids moléculaire, il est nécessaire d'effectuer la polymérisation dans des solutions concentrées en acrylamide (10 à 35%), mais l'augmentation brutale de la viscosité, qui conduit à la formation des produits insolubles dans l'eau à cause des interactions intermoléculaires, pose des énormes problèmes, ce phénomène est connu sous le nom : effet de Trommsdorf ou effet de gel . Toutes ces complications peuvent être largement évitées en effectuant la polymérisation dans un régime adiabatique où la température augmente d'une façon remarquable à cause de la chaleur de la polymérisation et le processus est caractérisé par une faible viscosité, ce qui fait accroître la flexibilité des macromolécules, réduire les interactions intermoléculaires et rendre la polymérisation des solutions concentrées de l'acrylamide possible.

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

II.4.3. Le réacteur adiabatique :

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

Dans l'étude [41], l'acrylamide a été polymérisé dans un réacteur adiabatique, qui consiste d'un récipient en aluminium avec une très mince couche interne d'un revêtant organique. Il est équipé d'un élément de chauffage pour augmenter la température du contenu

au dessus de la température initiale (30°C), enrobé par une couche épaisse de mousse de polyuréthane, sa surface extérieure est couverte par l'aluminium.

La figure suivante montre un modèle d'un réacteur adiabatique:

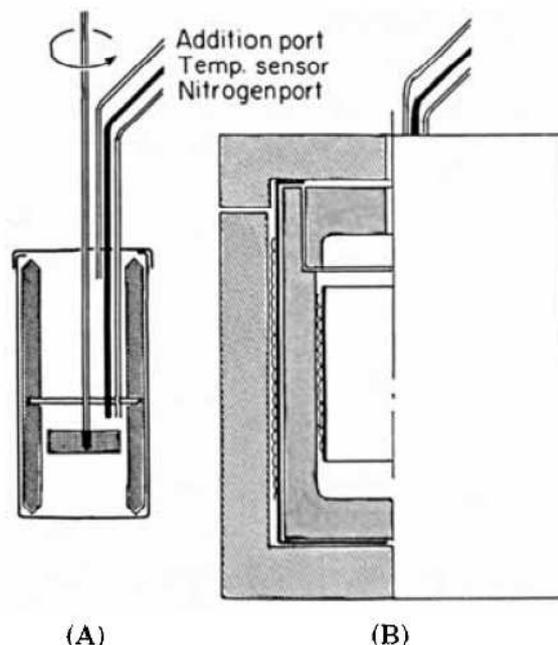


Figure 4 : *Modèle d'un réacteur adiabatique*

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

II.4.4. Historique de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide :

Dans le travail [41], la polymérisation de l'acrylamide a été réalisée en solution aqueuse en utilisant le couple redox, hydroxylamine-peroxyde d'hydrogène, comme un système d'initiation. L'intérêt d'utiliser ce couple redox est d'avoir effectué la polymérisation à basse température, à un temps court et avec une conversion supérieure à celle dans le cas d'utiliser le peroxyde d'hydrogène seul. L'interaction entre les agents oxydant et réducteur accélère la formation des radicaux libres, donc réduit le temps nécessaire de la polymérisation. L'agent réducteur consiste généralement de quelques espèces ioniques inorganiques. Le transfert d'électrons entre les deux initiateurs est accompagné avec une augmentation de la formation des radicaux libres. Le couple redox utilisé dans ce travail est l'hydroxylamine-peroxyde d'hydrogène, l'avantage de ce couple par rapport aux autres est que la quantité des ions résiduels perdus dans la solution est minimisée et par la suite les impuretés dans le polymère sont très faibles.

La relation entre l'augmentation de la température et la disparition du monomère peut être décrite par :

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{\Delta H_p}{C_p} \right) \cdot \frac{d[M]}{dt} \quad (1)$$

où :

ΔH_p est la chaleur de la polymérisation (cal/mol).

C_p est la capacité de chaleur du système (cal/°C).

L'intégration de cette équation sachant que l'augmentation maximale de la température ($T_f - T_0$) est proportionnelle à la concentration initiale du monomère, conduit à :

$$T_f - T_0 = \left(\frac{\Delta H_p}{C_p} \right) \cdot [M]_0 \quad (2)$$

A partir des deux équations (1) et (2), la conversion X peut être déterminée pour n'importe quel moment :

$$X = \frac{T - T_0}{T_f - T_0} \quad \text{ou} \quad X = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \quad (3)$$

Typiquement pour une polymérisation radicalaire, la vitesse est exprimée sous la forme suivante :

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p \cdot \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot [M]^x \cdot [I]^y \quad (4)$$

où :

[M] est la concentration du monomère

[I] est la concentration de l'initiateur

k_p , k_i et k_t sont les constantes de vitesse de polymérisation, l'initiation et la terminaison, respectivement.

L'inconvénient de ces conditions, dans cette méthode, est qu'elles conduisent à la formation des polyacrylamides de petites masses moléculaires (de l'ordre de 10^4 g.mol⁻¹).

Das et ses collaborateurs [42] ont montré que la polymérisation de l'acrylamide initiée par le couple hydroxylamine-peroxyde d'hydrogène montre une vitesse d'ordre 1 en fonction

de la concentration du monomère, et une vitesse d'ordre 0,5 en fonction de la concentration de chaque initiateur.

Pohl et al. [43] ont étudié la polymérisation adiabatique de l'acrylamide en solution aqueuse initiée par le couple redox persulfate de potassium-bisulfite de sodium. A travers un mécanisme bimoléculaire radicalaire résultant de la réaction de l'ion persulfate avec l'ion bisulfite dans l'étape d'initiation, il y a formation des radicaux libres. Ils ont trouvé que la masse moléculaire moyenne des produits obtenus augmente avec la concentration de l'acrylamide dans la solution, et diminue avec l'augmentation de la concentration de chaque initiateur.

L'augmentation de la température durant la polymérisation adiabatique de l'acrylamide en solution aqueuse a été utilisée pour caractériser les paramètres cinétiques.

En se basant sur des données initiales de la vitesse, l'équation suivante a été obtenue :

$$-\frac{d[M]}{dt} = 99,7 \exp\left[5767\left(\frac{1}{303,6} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot [M]^{1,53} \cdot [PS]^{0,53} \cdot [BS]^{0,47} \quad (5)$$

où :

[M], [PS] et [BS] sont les concentrations du monomère, persulfate de potassium et bisulfite de sodium, respectivement en mol/kg. T est en °K et t en minute.

La variation de la température durant la polymérisation a été utilisée comme une mesure quantitative de la conversion du monomère, et la vitesse de l'augmentation de la température est en relation avec la disparition du monomère :

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\Delta H_p}{C_p} \cdot \left(-\frac{d[M]}{dt}\right) \quad (6)$$

Sachant que :

ΔH_p est la chaleur de la polymérisation (cal/mol).

C_p est la capacité de chaleur du système (cal/°C).

L'augmentation maximale de la température $\Delta T_{\max} = T_f - T_0$ est proportionnelle à la concentration du monomère :

$$\int_{T_0}^T dt = -\frac{\Delta H_p}{C_p} \cdot \int_{[M]_0}^{[M]} d[M] \quad (7)$$

donc :

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_{\max}} = \frac{[M]}{[M]_0} \quad (8)$$

La vitesse de la réaction est donnée par :

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p \cdot \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot [M]^a \cdot [I]^b \quad (9)$$

k_p , k_i et k_t sont les constantes de vitesse de polymérisation, l'initiation et la terminaison, respectivement.

La constante de vitesse comme une fonction de la température est donnée par l'équation d'Arrhenius :

$$k = A \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}} \quad (10)$$

sachant que ΔE_a est l'énergie d'activation.

$$\ln\left(\frac{k}{k_0}\right) = -\frac{\Delta E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (11)$$

Pour utiliser l'augmentation adiabatique de la température afin de mesurer les paramètres cinétiques, les équations (6), (8), (9) et (11) ont été combinées pour donner :

$$\frac{dT}{dt} = K_0 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \cdot (\Delta T)^a \cdot \left(\frac{[M]_0}{\Delta T_{\max}}\right)^{a-1} \cdot [I]^b \quad (12)$$

Ferdinand et al. [44] ont étudié la photopolymérisation adiabatique de l'acrylamide, ils ont utilisé un couple redox comme un système d'initiation, et la lumière UV pour amorcer la réaction. Cette méthode permet de produire des polymères de grandes masses moléculaires, mais les inconvénients de cette méthode résident dans la difficulté de réaliser le montage réactionnel et la pureté insatisfaisante des polymères obtenus.

La technique de polymérisation adiabatique a été utilisée par Bruno et al. [23] pour préparer les polyacrylamides associatifs hydrophobes, ils ont fait une copolymérisation micellaire de l'acrylamide et le N-octadécylacrylamide. La durée de cette réaction est longue, elle dure 8 heures où la température augmente de 14 à 85°C.

II.5. Applications :

Les applications du polyacrylamide sont toutes liées à son hydrosolubilité. Son domaine d'utilisation principal met en œuvre sa capacité à agréger les impuretés contenues dans les suspensions aqueuses ; il est donc essentiellement utilisé comme agent flocculant pour le traitement des eaux usées et celui des minerais. Une autre application du polyacrylamide est relative au couchage du papier auquel il apporte simultanément un effet barrière et un caractère hydrophile, nécessaires à l'impression. Les polyacrylamides de forte masse

moléculaire sont employés comme viscosifiants pour la récupération assistée du pétrole ou comme épaississants industriels. Par copolymérisation avec le N,N-méthylène-bis-acrylamide, monomère tétravalent, l'acrylamide donne un polymère tridimensionnel qui est utilisé comme polymère super-absorbant ainsi que pour l'éthanchéification des constructions souterraines [45].

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS:

L'objectif de cette expérience est de préparer des homopolymères (polyacrylamide) par polymérisation radicalaire de l'acrylamide dans des conditions adiabatiques. Le but est d'avoir des polymères de haut poids moléculaire. Cela est relié à la quantité de l'amorceur, utilisée dans cette synthèse. Donc, nous avons fait quelques essais en variant la quantité de l'amorceur de telle façon qu'elle soit suffisante pour que la polymérisation ait lieu, et qu'elle soit efficace pour que le polymère obtenu possède une grande masse moléculaire.

III.1. Produits et matériels :

- Le monomère utilisé est l'acrylamide. Sa masse molaire est de 71,08 g/mol. Il est fourni par la société Chemika.

- Le persulfate d'ammonium est utilisé comme initiateur. Sa masse molaire est de 228,2 g/mol. Il est fourni par la société Aldrich.

- L'éthanol absolu est utilisé comme un non solvant du polyacrylamide. Il est fourni par la société Aldrich.

- Le HCl et le NaOH sont fournis par la société Aldrich.

- On a utilisé l'eau bidistillée, son pH est d'environ 6,60.

- Un fer à souder commercial, sa puissance est de 60 Watt.

- On a utilisé un Dewar comme réacteur spécial. Le couvercle de ce réacteur est perforé d'une façon qui nous permet d'entrer le fer à souder. Ce réacteur est équipé d'un agitateur magnétique, un flux d'un gaz inerte (l'azote) et un thermomètre pour vérifier la température.

III.2. Mode opératoire :

Dissoudre l'acrylamide dans l'eau bidistillée de façon à avoir une concentration massique de 30%. Verser cette solution dans le réacteur adiabatique.

Dans un tube à hémolyse, préparer la solution de l'amorceur (persulfate d'ammonium) selon la concentration voulue et la verser dans le réacteur adiabatique. Ce dernier est muni

d'un agitateur magnétique et d'un flux d'un gaz inerte (l'azote). Le barbotage d'azote dure 15 à 20 minutes. Il est impératif de bien dégazer l'ensemble afin d'éliminer l'oxygène dissous dans l'eau qui risque d'inhiber la réaction.

Amorcer la réaction par chauffage à l'aide d'un fer à souder.

La polymérisation commence au bout d'une température de 60°C. A ce moment, retirer le fer à souder et fermer le réacteur hermétiquement. La polymérisation dure d'environ 5 minutes où la température croît jusqu'à 85°C à cause de l'exothermicité de la réaction.

A la fin de la polymérisation, le produit obtenu est sous forme d'un gel blanc d'aspect élastique, découper ce dernier en petits morceaux, à l'aide d'un cutter, et plonger ces derniers dans un excès d'éthanol et appliquer une forte agitation pendant 24h. L'éthanol a pour rôle d'éliminer les molécules d'eau emprisonnées entre les macromolécules du polyacrylamide, les grains obtenus sont secs, blancs et très solides, le séchage de ces grains s'effectue à 70°C dans l'étuve pendant 24h.

III.3. Mise au point du montage :

Au vue des réactifs mis en jeu, différents paramètres peuvent être modifiés parmi lesquels la concentration de l'initiateur. Nous avons fait plusieurs essais en variant le pourcentage APS/AM afin de bien comprendre la polymérisation adiabatique de l'acrylamide.

Le tableau 1 résume la description de ces essais et les propriétés des polymères qui en résultent. Plusieurs essais ont été refaits en variant quelques conditions expérimentales du montage comme le barbotage d'azote, la puissance du fer à souder et la structure du réacteur adiabatique (dewar).

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

Tableau 1 : Description des essais de la polymérisation

Essai N°	[AM]/H ₂ O (%massique)	m (g)	APS/AM (% massique)	Taux de conversion (%)	[η] (ml/g)	Masses molaires 10 ⁻⁶ (g.mol ⁻¹)			I _P	D _g
						M _v	M _n	M _w		
1	30	7.3	0,1	35	528.8	1,95	1,7	3,4	2	10,7
2	30	7.12	0,05	87	484.1	1,75	7,85	2,2	2.8	9,0
3	30	9.9	0,03	>99	438.3	1,54	1,03	2,47	2.4	7,1
4	30	4.9	0,01	78	602.2	2,3	3,51	4,76	1.36	11,8
5	30	6	0,005	29	401,4	1,38	-	-	-	6,5
6	30	12.5	0,004	71	511.8	1,87	3,08	4,18	1.36	10,7
7	30	6.33	0,1	>99	381.8	1,3	-	-	-	9,0
8	30	6	0,005	44,6	508.4	1,86	-	-	-	7,1
9	30	12	0,004	>99	963,8	4,14	-	-	-	15,1

AM : acrylamide ; APS : persulfate d'ammonium ; Solvant : eau bidistillée ; m : quantité de l'acrylamide

D_g : degré de gonflement ; M_n et M_w : masses trouvées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) ; [η] : viscosité intrinsèque

Après la bonne maîtrise de la polymérisation et la compréhension parfaite de sa démarche, on a préparé une série de 5 produits avec différents pourcentages massiques (APS/AM), ces derniers prennent les valeurs : 0,1 ; 0,05 ; 0,025 ; 0,01 et 0,004 comme il est illustré dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Composition chimique des mélanges réactionnels

<i>Produit</i>	<i>[AM] (%massique en solution)</i>	<i>m (g)</i>	<i>APS/AM (% massique)</i>
<i>PAM1</i>	30	5,22	0,1
<i>PAM2</i>	30	4,34	0,05
<i>PAM3</i>	30	4,85	0,025
<i>PAM4</i>	30	5,50	0,01
<i>PAM5</i>	30	41,25	0,004

AM : acrylamide

APS : persulfate d'ammonium

m : la quantité utilisée de l'acrylamide

Le solvant est l'eau bidistillée.

III.4. Caractérisation par RMN¹H :

La figure 5 présente le spectre RMN¹H du PAM1 dissous dans D₂O :

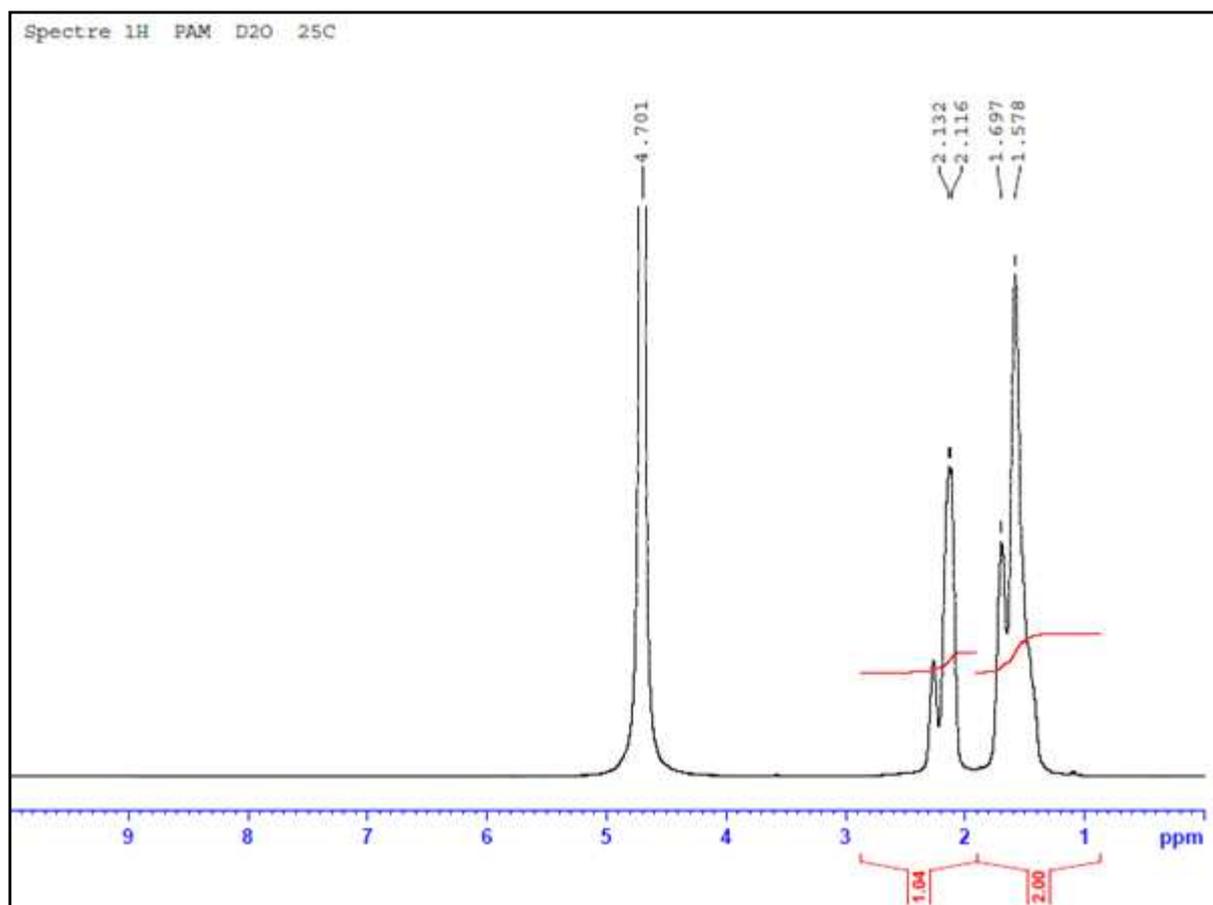


Figure 5 : Spectre RMN¹H du polyacrylamide dissous dans D₂O à T=25°C

Le PAM présente un spectre RMN¹H (D₂O) confirmant la présence des différents protons de sa structure. Le pic à 4,7 correspond aux protons du solvant.

Tableau 3 : Caractéristiques RMN¹H du PAM.

Structure	δ (ppm)	Attribution
$\left[\overset{a}{\text{H}_2\text{C}} - \overset{b}{\text{CH}} \right]_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	(1,6 ; d ; 2H)	H _a
	(2,12 ; t ; 1H)	H _b

III.5. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge :

La figure suivante représente le spectre IR du polyacrylamide non hydrolysé (PAM5):

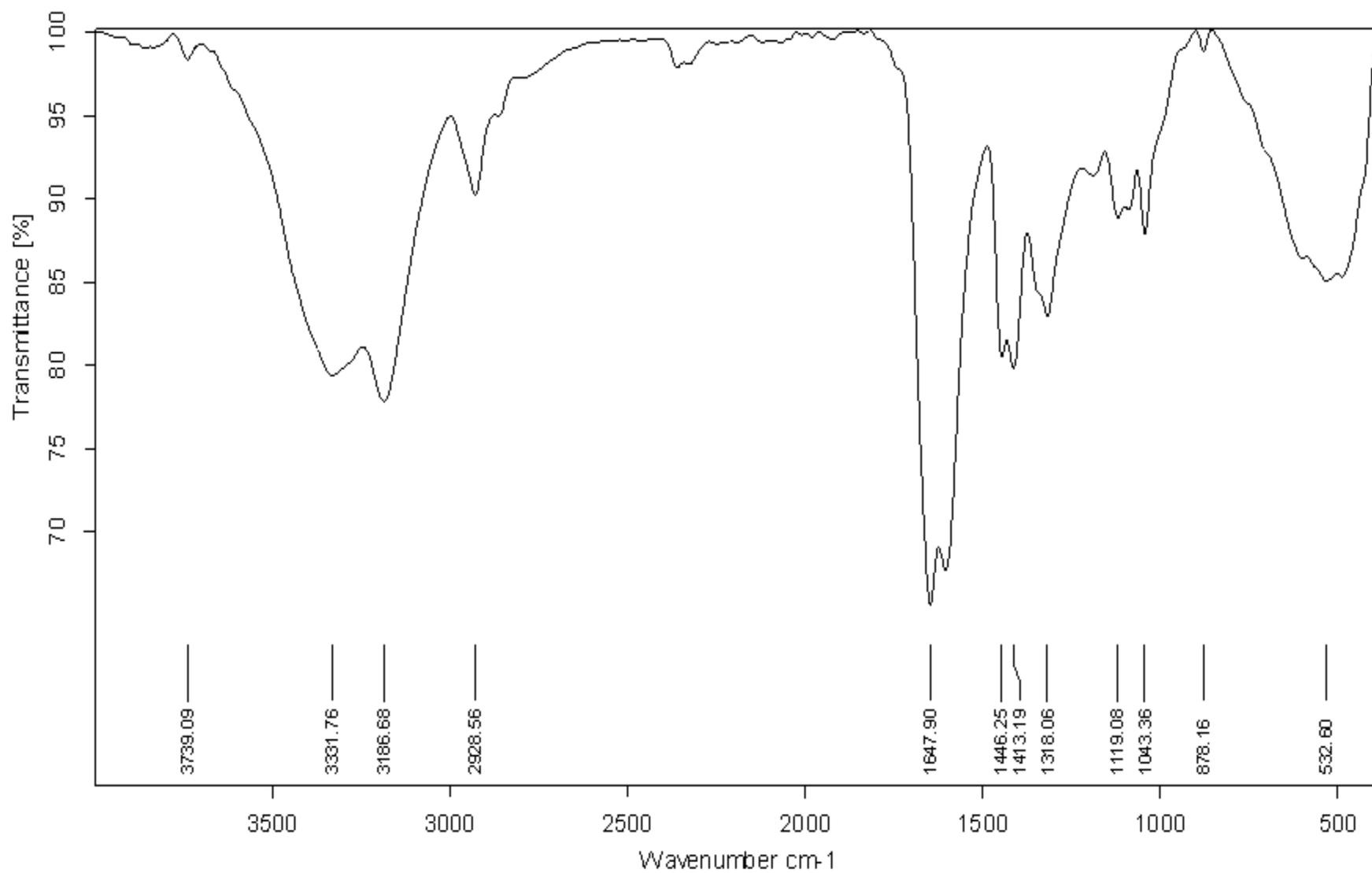


Figure 6 : Spectre IR du polyacrylamide non hydrolysé

Tableau 4: Attribution des différentes bandes de vibration du polyacrylamide non hydrolysé [46,47]

Fréquence ν (cm^{-1})	Attribution	Nature
3168-3331	N-H	Elongation
2928	C-H	Elongation
1647	C=O	Elongation
1446	-CH ₂ -	Déformation
1413	C-N	Elongation

III.6. Etude viscosimétrique :

III.6.1. Détermination des masses moléculaires moyennes :

L'étude viscosimétrique de ces produits, à $T=25^\circ\text{C}$, montre un comportement linéaire, pour tous les produits, de la viscosité réduite en fonction de la concentration, comme il est schématisé dans la figure 7 :

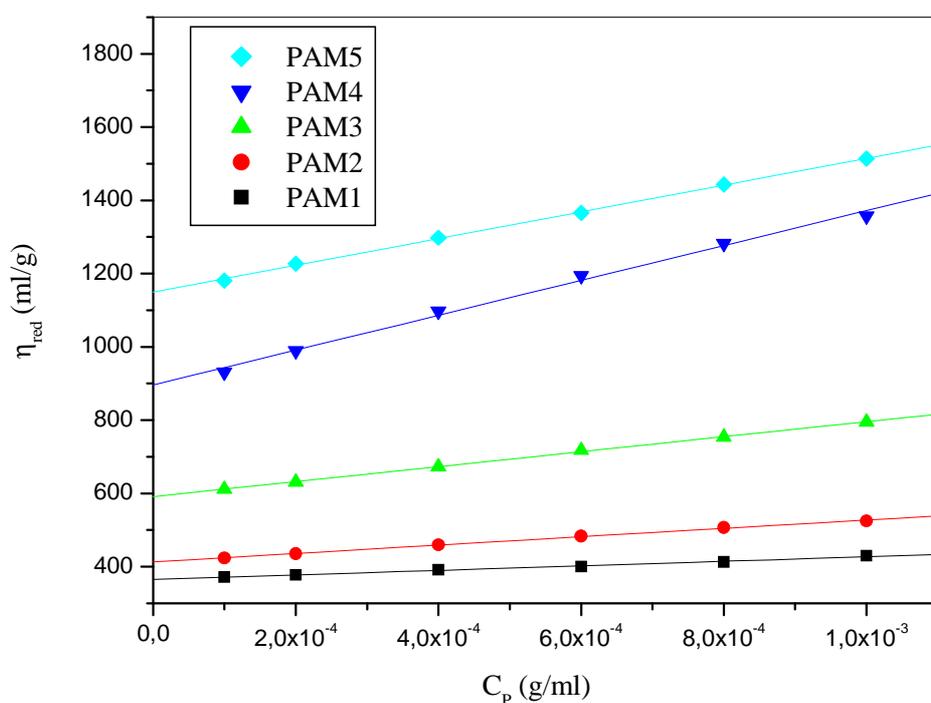


Figure 7 : Variation de la viscosité réduite du polyacrylamide en fonction de sa concentration en solution aqueuse à $T=25^\circ\text{C}$

L'extrapolation de chaque courbe sur l'axe des ordonnées (viscosité réduite) nous donne la valeur de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du produit correspondant, cette dernière est plus élevée dans le cas où le pourcentage (APS/AM) est minimal.

L'équation de Mark-Houwink nous permet de déterminer la masse moléculaire moyenne viscosimétrique \overline{M}_v .

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^a$$

Les constantes de Mark-Houwink, K et a, sont données dans la littérature [48].

$$K = 0,49 \cdot 10^{-2} \text{ et } a = 0,8.$$

Alors, l'équation de Mark-Houwink sera :

$$[\eta] = 0,49 \cdot 10^{-2} \cdot \overline{M}_v^{0,8}$$

Le tableau suivant résume les valeurs de la viscosité intrinsèque et de la masse moléculaire moyenne viscosimétrique des 5 produits déterminées par viscosimétrie :

Tableau 5 : Valeurs des $[\eta]$ et M_v de tous les produits, déterminées à $T=25^\circ\text{C}$.

Produit	$[\eta]$ (ml/g)	$M_v \cdot 10^{-6}$ (g.mol ⁻¹)
PAM1	381,88	1,3
PAM2	413,26	1,43
PAM3	591,23	2,24
PAM4	895,88	3,77
PAM5	1152,85	5,18

III.6.2. Effet du % (APS/AM) sur la masse viscosimétrique:

La figure 8 décrit la variation de la masse moléculaire moyenne viscosimétrique de nos polyacrylamides en fonction du pourcentage massique (APS/AM) :

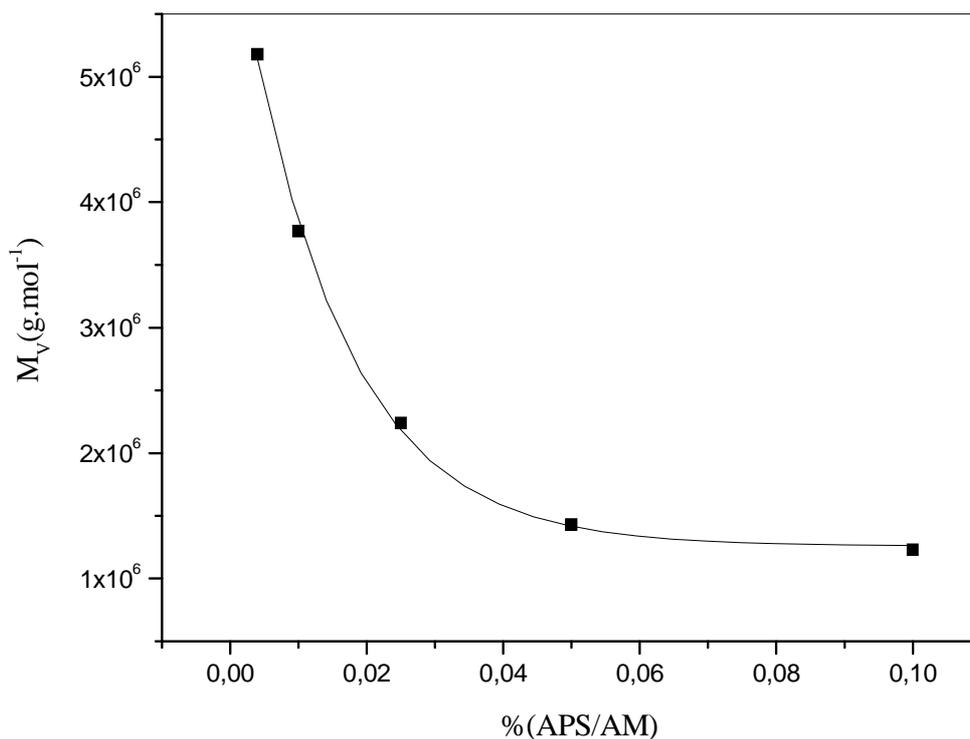


Figure 8: Variation de la masse moyenne viscosimétrique des polyacrylamides en fonction du %(APS/AM), à $T=25^{\circ}\text{C}$

La valeur de la masse moyenne viscosimétrique décroît avec l'augmentation du %(APS/AM), elle prend une valeur minimale pour %(APS/AM)=0,1. D'une autre façon, en diminuant la concentration de l'initiateur, la masse augmente de plus en plus jusqu'à une valeur maximale de $5,18 \cdot 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ qui correspond à la plus faible concentration de l'initiateur (%(APS/AM)=0,004). Cette variation est en relation directe avec le nombre de radicaux libres dans la solution, ces derniers sont générés à partir de la décomposition de l'initiateur, plus que le nombre de radicaux est faible, plus que la probabilité de la formation de longues chaînes sera importante. La présence d'un grand nombre de radicaux libres dans la solution produit plusieurs macroradicaux de faibles degrés de polymérisation et par la suite, de faibles masses [37,49].

III.6.3. Evaluation de la concentration critique pour les différents PAM:

En utilisant l'équation (2) décrite dans le chapitre I, on peut évaluer la concentration critique de recouvrement C^* pour les différents produits.

La figure 9 montre l'effet de la masse moyenne viscosimétrique sur la concentration critique de recouvrement à $T=25^{\circ}\text{C}$.

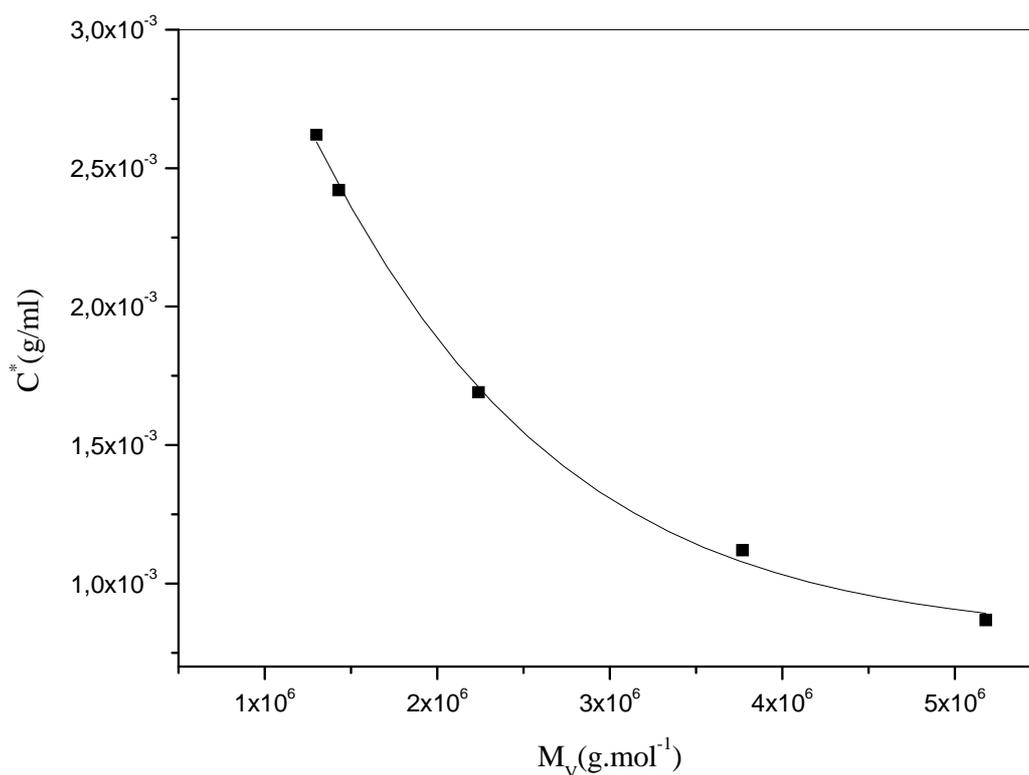


Figure 9: Variation de la concentration critique C^* en fonction de la masse moyenne viscosimétrique des polyacrylamides, en solution aqueuse à $T=25^\circ\text{C}$

La concentration C^* augmente quand la masse du polymère diminue [50], ce qui indique que les grandes chaînes (de masse élevée) s'enchevêtrent plus rapidement que les petites en passant du régime dilué au semi-dilué parce qu'elles occupent un grand espace dans la solution.

III.7. Etude potentiométrique :

Après avoir préparé une série de polyacrylamides, il nous a paru judicieux de vérifier si nos produits sont vraiment neutres et ne contiennent aucune charge sur leurs squelettes polymériques, et pour confirmer ceci, on procède des simples dosages acide et basique de ces produits afin de pouvoir faire une comparaison entre nos produits et une autre entité totalement neutre (l'eau bidistillée).

Il est suffisant de doser un seul produit, puisqu'ils ont été préparés de la même méthode, le produit dosé dans cette étude est le PAM3. On a fixé sa concentration à 10^{-3} g/ml.

III.7.1. Dosage acide :

Nous avons présenté les courbes de dosage de PAM3 et H₂O par HCl 10⁻⁴M à T=25°C dans la figure 10 :

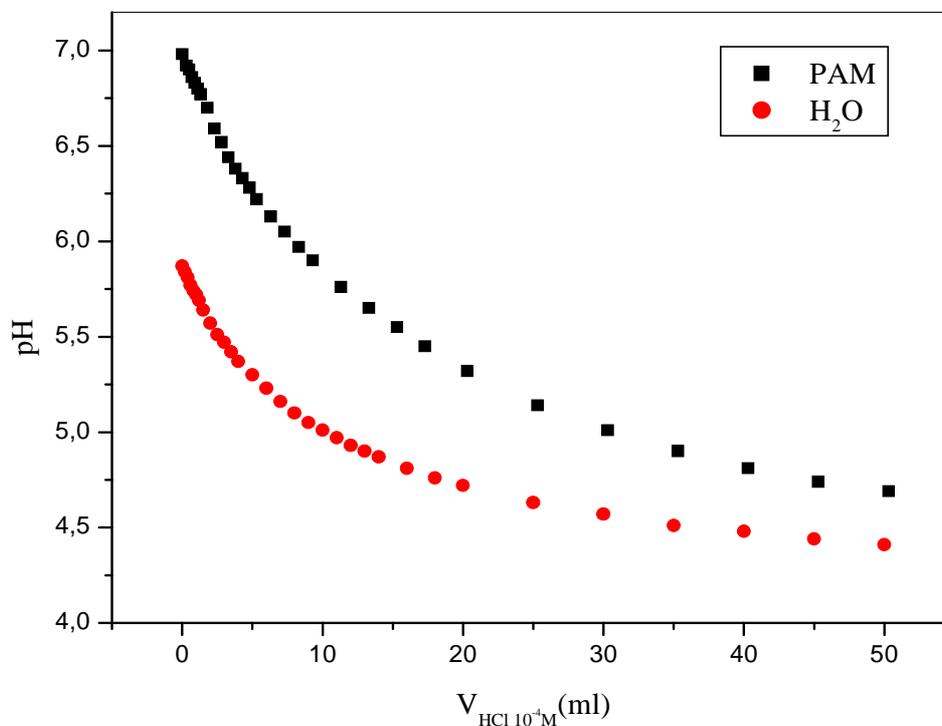


Figure 10: Courbes de dosages potentiométriques par HCl 10⁻⁴M à T= 25°C

Les deux courbes présentent la même allure avec un décalage constant, mais les valeurs du polyacrylamide sont élevées par rapport aux celles de l'eau, qui est dû à la basicité du polymère. Aucun point d'équivalence n'est remarqué sur les courbes.

III.7.2. Dosage basique

Nous avons présenté les courbes de dosage de PAM3 et H₂O par NaOH 2.10⁻⁴M à T=25°C dans la figure 11 :

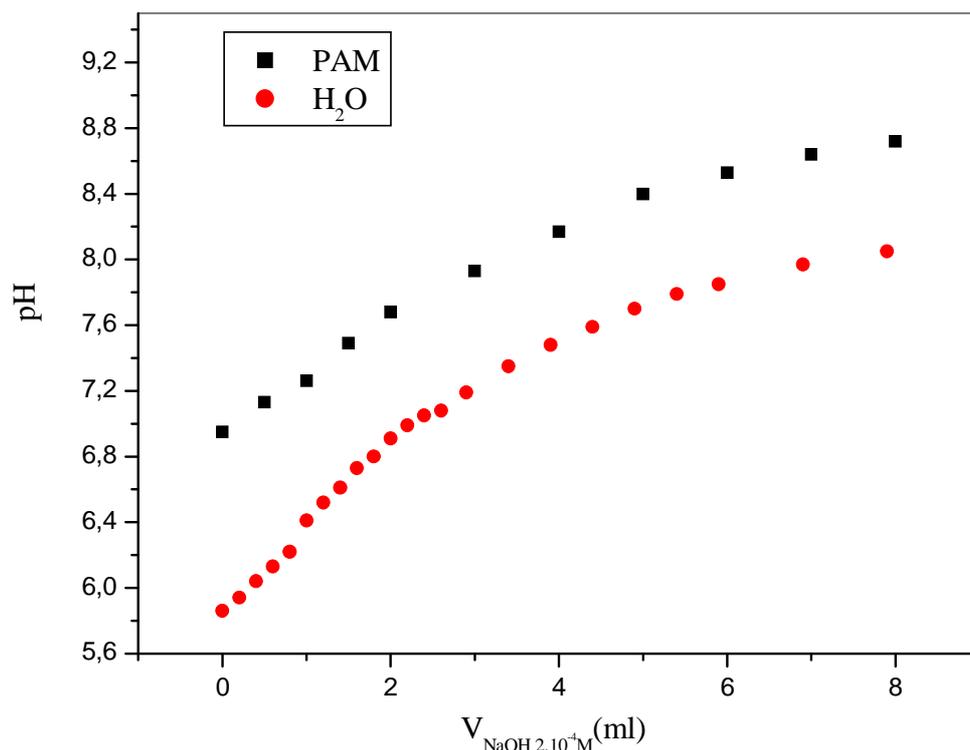


Figure 11: Courbes de dosage par NaOH 2.10⁻⁴M à T=25°C

Les deux courbes sont similaires, elles augmentent de la même façon en fonction du volume de NaOH, les valeurs de pH du polymère sont élevées à cause de sa basicité, on remarque l'absence entière de toute sorte de neutralisation, ce qui confirme que le polymère ne possède aucun taux de fonctions acryliques sur ses chaînes.

III.8. Etude du gonflement des polyacrylamides:

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

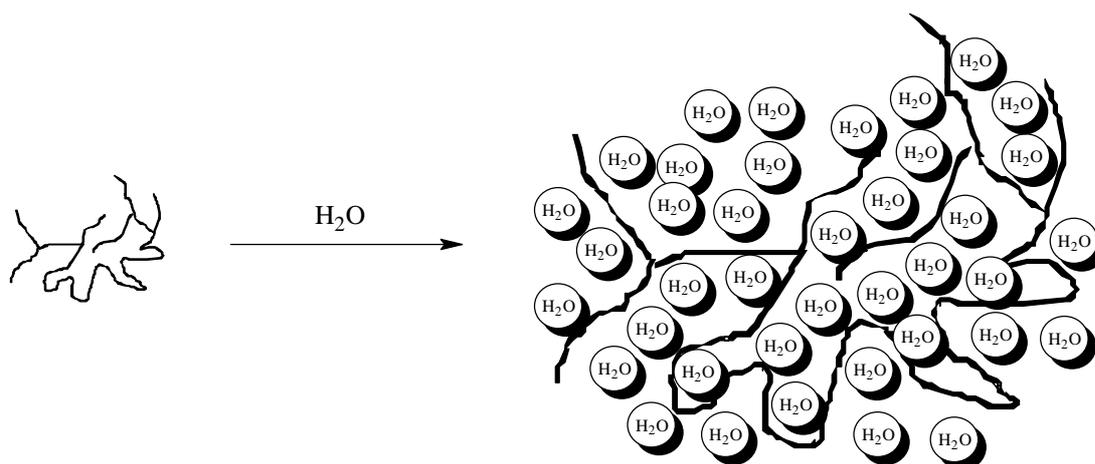


Figure 12: Représentation schématique d'un pore gonflé dans l'eau

On distingue le gonflement illimité qui est la dissolution du polymère et le gonflement limité où la macromolécule demeure insoluble à cause des liaisons pontales (jonctions de réticulation) qui empêchent la dispersion des chaînes dans le liquide gonflant [51].

Quand un polymère sec commence à absorber de l'eau, les premières molécules d'eau entrant dans la matrice vont hydrater les régions les plus polaires des groupes hydrophiles menant à de l'eau primaire liée. Dès que le groupe polaire est hydraté, le réseau gonfle, et expose les groupes hydrophobes (dans le cas des polymères amphiphiles), qui interagissent à leur tour avec les molécules d'eau, menant à une organisation particulière de l'eau de solvation des régions hydrophobes ou une eau secondaire liée. Les eaux liées, primaire et secondaire, sont souvent combinées et simplement appelées total d'eau liée. Quand les zones polaires et hydrophobes auront interagi avec les molécules d'eau liées, le réseau va imbiber de l'eau additionnelle, en raison de son potentiel osmotique. Ce gonflement additionnel s'oppose aux forces de liaisons dues aux molécules qui constituent le réseau, menant ainsi à une élasticité de la matrice par rétraction du réseau. Ainsi, le polymère va atteindre un niveau de gonflement d'équilibre. L'eau de gonflement additionnel est appelée eau libre, et est présumée remplir l'espace entre les chaînes du réseau et/ou le centre des pores plus larges [52].

III.8.1. Détermination des degrés de gonflement :

Le degré de gonflement du polymère dans l'eau est obtenu généralement suite à une détermination gravimétrique de la masse du polymère à l'état sec et à l'état gonflé. Il nous renseigne sur la capacité d'absorbance du polymère. Il est calculé à partir de l'équation suivante [51] :

$$D_g = \frac{W_g - W_s}{W_s}$$

Où :

W_g : la masse du polymère à l'état gonflé

W_s : la masse du polymère à l'état sec

Ce paramètre peut être aussi déterminé par DSC ou par introduction des petites molécules utilisées comme sondes à l'intérieur du polymère de manière à ne pas affecter ni la structure ni la composition du réseau [52].

- Par DSC, on suppose que seulement l'eau libre est gelée, la mesure endothermique représente la fusion de cette eau, la valeur obtenue est celle de l'eau libre que contient le polymère.
- L'utilisation des sondes permet d'avoir la quantité d'eau totale imbibée dans le polymère. La quantité d'eau liée est ensuite déduite par soustraction.

Nous avons déterminé les degrés de gonflement de nos produits par la méthode suivante [53] : On ajoute progressivement de l'eau jusqu'à apparition et maintien d'eau à la surface de l'échantillon. Ainsi l'excès d'eau est séché à l'aide du papier filtre. Connaissant la masse de l'échantillon sec et celle de l'échantillon gonflé, on peut calculer le taux d'absorption maximal (degré de gonflement), le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Tableau 6 : Résultats du gonflement des polyacrylamides

<i>Produit</i>	w_s (g)	w_g (g)	D_g
<i>PAM1</i>	0,04171	0,25234	5,0
<i>PAM2</i>	0,03708	0,26401	6,1
<i>PAM3</i>	0,02751	0,24456	7,8
<i>PAM4</i>	0,02818	0,40748	13,4
<i>PAM5</i>	0,34950	6,91311	18,7

III.8.2. Effet du % (APS/AM) sur le gonflement des PAM :

La figure 13 décrit la variation du degré de gonflement des polyacrylamides en fonction du % (APS/AM) :

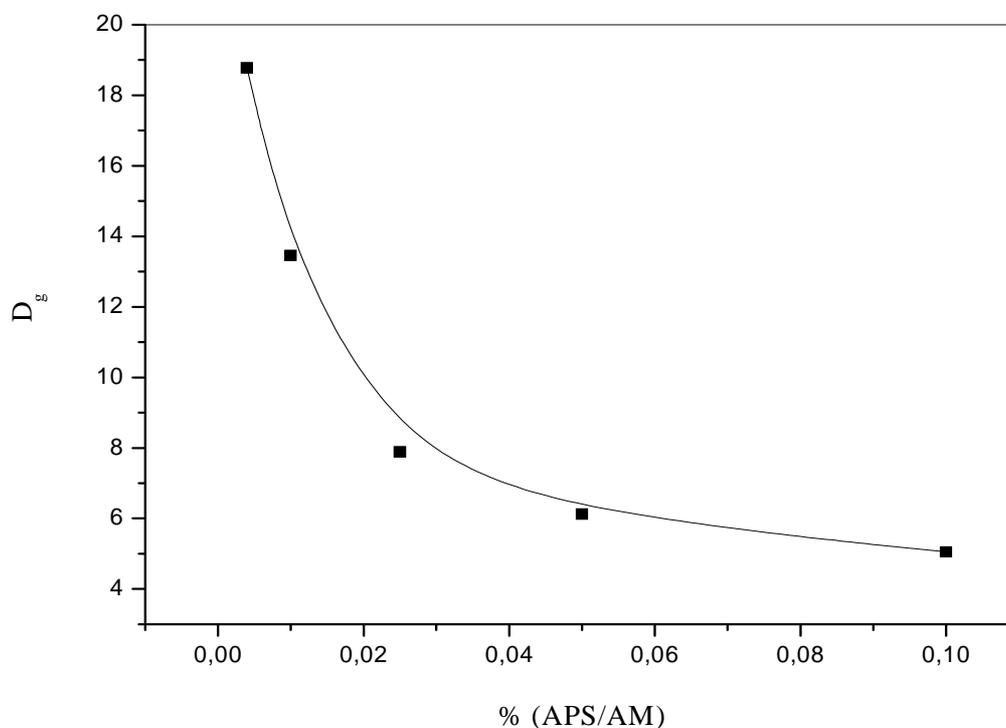


Figure 13: Variation du degré de gonflement des polyacrylamides dans l'eau en fonction du % (APS/AM), à $T=25^{\circ}\text{C}$

La variation du degré de gonflement est inversement proportionnelle au % (APS/AM), et que le meilleur gonflement enregistré correspond au plus faible pourcentage initiateur/monomère. Cette réduction en absorbance d'eau peut être expliquée par la diminution de la densité des groupes amides dans les chaînes du polyacrylamide en allant de plus faible au plus fort % (APS/AM), l'abondance de ces groupes au sein des chaînes polymériques assure un meilleur gonflement du polymère dans l'eau.

III.8.3. Effet de la masse sur le gonflement des PAM :

La figure 14 décrit la variation du degré de gonflement des polyacrylamides en fonction la masse moléculaire viscosimétrique M_v :

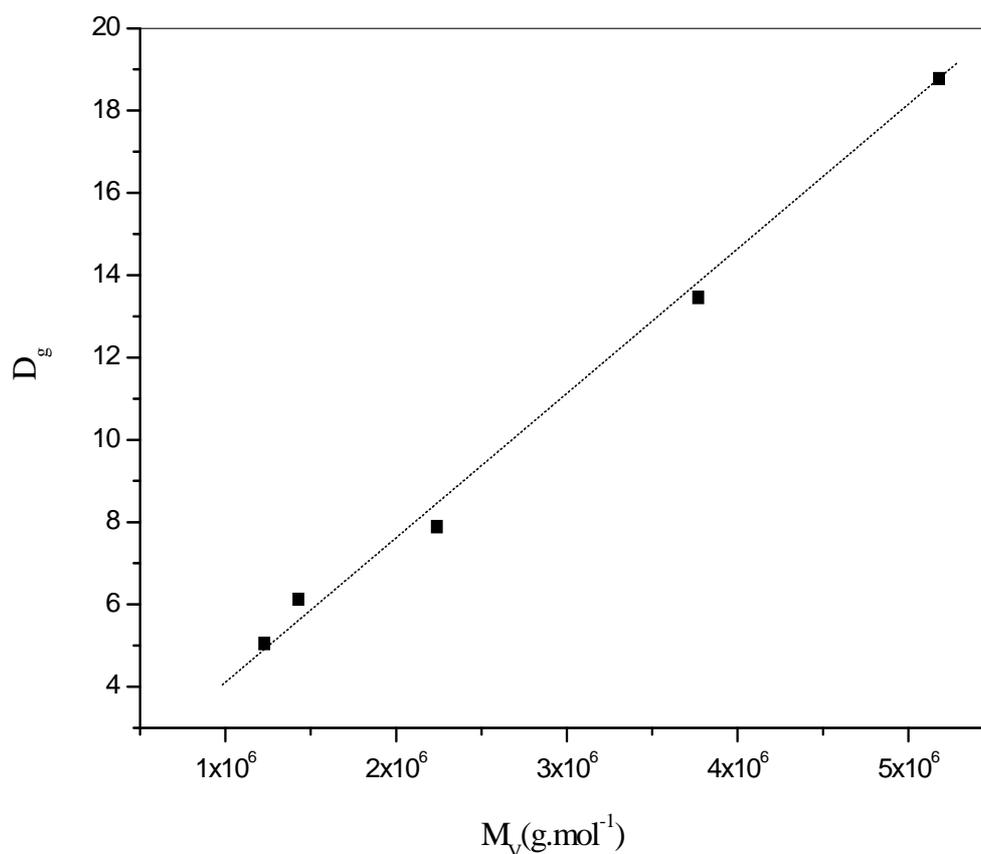


Figure 14: Variation du degré de gonflement des polyacrylamides dans l'eau en fonction de M_v , à $T=25^\circ\text{C}$

Le degré de gonflement varie linéairement avec la masse moléculaire moyenne viscosimétrique, plus la masse du polyacrylamide est élevée, plus la capacité d'absorbance d'eau est d'autant importante, cela est en relation directe avec la longueur de la chaîne polymérique, lorsqu'elle est longue (sous forme d'une pelote contractée, puisque le polymère est neutre), elle est capable d'absorber une grande quantité d'eau et sa dilatation sera très importante, pour devenir une pelote expansée.

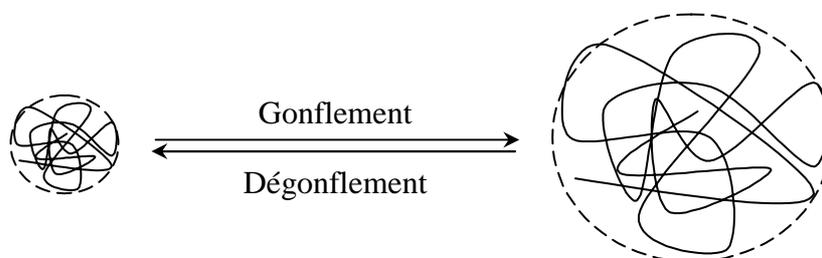


Figure 15 : Chaîne de polymère en bon solvant

III.9. Tableau récapitulatif :

Le tableau suivant résume toutes les propriétés des polyacrylamides préparés

Tableau 7 : Propriétés des polyacrylamides préparés

Produit	Conversion (%)	$[\eta](\text{ml/g})$	$C^*.10^{-3}$ (g/ml)	Masse moléculaire. 10^{-6} (g.mol ⁻¹)			I_P	D_g
				M_V	M_W	M_n		
PAM1	>99	381,8	2,62	1,3	2,58	1,29	2	5,0
PAM2	>99	413,2	2,42	1,43	-	-	-	6,1
PAM3	>99	591,2	1,69	2,24	4,22	3,10	1,36	7,8
PAM4	>99	895,8	1,12	3,77	-	-	-	13,4
PAM5	>99	1152,8	0,86	5,18	-	-	-	18,7

Solvant : eau bidistillée ; $[\eta]$: viscosité intrinsèque ; C^* : concentration critique de recouvrement ; M_n et M_w : masses trouvées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) ; I_P : indice de polydispersité ; D_g : degré de gonflement.

Références bibliographiques

- [1] S. Rey, P. Lalanne, F. Cansell, T. Tassaing, Marcel Besnard. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 19, Issue 2, 199-207 (2001).
- [2] Kapoor, J. N., and Mathur, D. P. *Fert. News*, 28(4): 40 (1983).
- [3] Pfefferkorn, E. J. *Colloid Interface Sci.*, 216(2): 197 (1999).
- [4] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953.
- [5] Sax N.I. Lewis R.J.- *Dangerous properties of industrial materials*, 7^{me} éd.vol.II. New- York, Van Nostrand Reinhold Co., 1984.
- [6] W. M. Kulicke, R. Kniewske, and J. Klein, *Prog. Polym. Sci.* 8, 373–468 (1982).
- [7] Kirk Othmer- *Encyclopedia of chemical technology*, 3^{ème} éd., vol1. New-york. John wiley, 1979.
- [8] *Acrylamide poudre et solutions aqueuses-Fiches de données de sécurité*. Rungis, Cyanamid SA, 1991.
- [9] Morgenstern, U., and Berger, W. *Makromol. Chem.*, 193(10): 2561 (1992).
- [10] Bhadani, S. N., and Prasad, Y. K. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 15: 721 (1977).
- [11] Kishore, K., and Santhamalakshmi, K. N. *J. Macromol. Sci. Chem. Part A*, 20: 23 (1983).
- [12] Kulicke, W. M. *Houben-Weyl: Makromolekulare Stoffe*, Vol. E20, Georg Thieme, Stuttgart, p. 1176 (1987).
- [13] Friedrich, R. E., McConnell, R., and Garrets, W. L. *Brit.* 843,374 to Dow Chemicals: C.A. 55: 6031h (1961).
- [14] Riggs, J. P., and Rodriguez, F. J. *Polym. Sci. Part A-1*, 5: 3151 (1967).
- [15] Pross, A., Platokwski, K., and Reichert, K.-H. *Polym. Int.*, 45(1): 22 (1998).
- [16] Chen, T.-M., Wang, Y.-F., Sakaguchi, T., Li, Y.-J., Kitamura, M., Nakayada, T., and Sakurai, I. *Eur. Polym. J.*, 32(11): 1263 (1996).
- [17] Gromov, V. F., Osmanov, T. O., Khomikovskii, P. M., and Abkin, A. D. *Eur. Polym J.*, 16: 803 (1980).
- [18] Cakmak, I., Hazer, B., and Yagci, Y. *Eur. Polym. J.*, 27(1): 101 (1991).
- [19] Revelskaya, L. G., and Kurlyankina, V. J. *Vysokomol. Soedin. Ser. A*, 29: 1205 (1987).

- [20] Saito, R., Ni, X., Ichimura, A., and Ishizu, K. *J. Appl. Polym. Sci.*, 69 (2): 211 (1998).
- [21] Robert, B., Bolte, M., and Lamaire, J. *J. Chem. Phys. Phys. Chem. Biol.*, 82: 361 (1985).
- [22] Restaino, A. J., and Bristowe, W. W. *Ger. Offen.* 2,348,400 to ICI Americas Inc.; C.A. 82: 33183h (1975).
- [23] Bruno Grassl, Zhuoyan Zhu, Ouyang Jian, Sabrina Paillet, Jacques Desbrières, *European Polymer Journal* 43 : 824–834 (2007).
- [24] Penott-Chang EK, Gouveia L, Fernandez IJ, Muller AJ et Saez AE. *Colloids and surfaces*; 8: 038 (2006).
- [25] Bruno Grassl, Jeanne Francois and Laurent Billon. *Polym Int* 50 : 1162-1196 (2001).
- [26] ERICH E. KATHMANN and CHARLES L. MCCORMICK. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 35 : 243-253 (1997).
- [27] H. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 24, 29 (1986).
- [28] R. Ha and S. Hou, *Gaofenzi Xuebao* 570 (Oct. 1993); *Chem. Abstr.* 122, 161506x (1995).
- [29] K. Plochocka, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. C* 20(1), 67 (1981).
- [30] F. Candau, Z. Zekhnini, and F. Heatley, *Macromolecules* 19, 1895–1902 (1986).
- [31] Vanderhoff, I. W., and McConnell, R. (1960). *Brit.* 841,127 to Dow Chemicals: C.A. 54: 26006e (1961).
- [32] Kiatkamjornwong, S., and Phunchareon, P. *J. Appl. Polym. Sci.*, 72(10), 1349 (1999).
- [33] Yamamoto, Y., and Sefton, M. V. *Polym. Tissue Eng.*, 189 (1998).
- [34] Munoz-Guerra, S. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 48–49: 71 (1991).
- [35] Yuan, Z., Shen, L. H., Yang, D. F., and He, B. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 18(1): 154 (1997).
- [36] Bicak, N., Sarac, A., Koza, G., Atay, T., and Senkal, F. *React. Polym.*, 21(1–2): 135 (1993).
- [37] V. F. Kurenkov, T.A. Baiburdiv and L.L. Stupen'kova, *Polymer sciences USSR*. Vol. 29, N°. 2, pp. 388-392 (1987).
- [38] J. A. Barton and P. F. Nolan, *J. Hazard. Mat.*, 14: 233 (1987).
- [39] G. Maschio, J. A. Feliu, J. Ligthart, I. Ferrara and C. Bassani. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Vol. 58: 201-214 (1999).
- [40] Ross A. M. Thomson, Chin Kee Ong, Christine M. Rosser, John M. Holt. *Makromol. Chem.* 184, 1885 - 1892 (1983).

- [41] Theresa A. Kay and Ferdinand Rodriguez, *Journal of applied polymer science*, Vol. 28, 633-646 (1983).
- [42] J. Das, I. K. Kar, and S. R. Palit, *J. Ind. Chem. SOC.*,31, 393 (1974).
- [43] K. Pohl and F. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26,611 (1980).
- [44] FERDINAND RODRIGUEZ, CONNIE H. CHU, W. T. WAYNE K. CHU and MARY ANN RONDINELLA. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 30, 1629-1637 (1985).
- [45] M. Fontanille, Y. Gnanou, J. M. Lehn. *Chimie et physico-chimie des polymères*. DUNOD, PARIS (2005).
- [46] Ahmad Rabiee, M. Ebrahim Zeynali, Habibollah Baharvand. *Iranian Polymer Journal* 14 (7), 603-608 (2005).
- [47] Esau Arinaitwe, Marek Pawlik. *Int. J. Miner. Process.* 91: 50–54 (2009).
- [48] *Polymer Data Handbook*, Copyright© by Oxford University Press. P247 (1999).
- [49] M. E. Zeynali, A. Rabii, and H. Baharvand. *Iranian Polymer Journal* 13 (6), 479-484 (2004).
- [50] E. Choukchou-Braham, I. Benabadji, A. Mansri, J. François. *European Polymer Journal* 39 : 297–303 (2003).
- [51] Nakayama Y, Matsuda T. *Journal of polymer science : Part A : Polymer chemistry* 30 : 2451-2457 (1992).
- [52] Hoffman A S. *Advanced drug delivery reviews* 43 : 3-12 (2002).
- [53] H.Bahaj, R.Benaddi, M.Bakass,C.Bayanea & J.P. Bellat. *JEEP* 2009, 00018 (2009).

CHAPITRE IV:

HYDROLYSE BASIQUE ET COMPORTEMENT EN SOLUTION AQUEUSE DES COPOLYMERES

I. INTRODUCTION :

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés peuvent, en effet, être obtenus soit par hydrolyse basique du polyacrylamide neutre, soit par copolymérisation de l'acrylamide et l'acide acrylique. La littérature permet de prévoir que ces deux types de réactions conduiront à des polymères dont la microstructure ou la répartition des unités monomères le long de la chaîne sont différentes. Il est, par ailleurs, bien évident que les interactions avec les contreions, pour un polyion faiblement chargé, doivent dépendre non seulement de la densité moyenne de charge, mais aussi de la répartition des charges le long de la chaîne, de même que les propriétés de stabilité et de conformation qui en découlent [1]. Leurs structures sont illustrées dans la figure suivante :

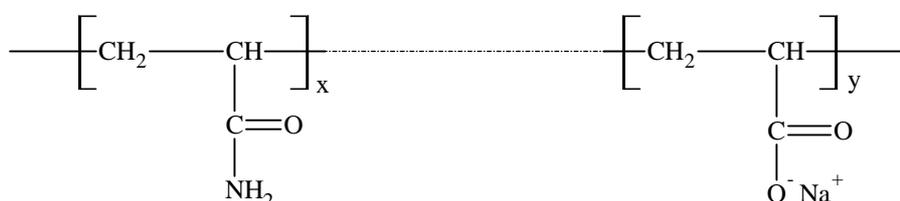


Figure 1 : Structure du polyacrylamide partiellement hydrolysé

Le rapport : $\tau = \frac{y}{x + y}$, est appelé le degré ou le taux d'hydrolyse, c'est le taux de fonctions carboxylates dans la chaîne du copolymère, il peut prendre des valeurs allant de $\tau = 0$, dans le cas de polyacrylamide neutre, jusqu'à $\tau = 1$, dans le cas du polyacrylate de sodium.

Il existe une série de copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide, qui dépendent du taux de fonctions carboxylates τ , par exemple les copolymères nommés AD10, AD17, AD27, AD37, AD60, ayant des taux d'hydrolyse prenant les valeurs : 0,015 ; 0,7 ; 0,17 ; 0,27 et 0,35 ; respectivement.

Les taux d'hydrolyse peuvent être déterminés par spectroscopie IR ou UV, RMN-¹³C, conductimétrie et potentiométrie [2].

II. RAPPELS SUR L'HYDROLYSE DU POLYACRYLAMIDE:

II.1. Introduction:

En milieu basique, les charges du copolymère obtenu lors de l'hydrolyse sont réparties d'une façon très régulière [1,3], la présence d'un groupement carboxylate à un endroit de la

chaîne retarde l'attaque des ions hydroxydes (OH^-) sur les groupements NH_2 les plus proches. Cette méthode ne permet pas d'obtenir des forts taux de charge (supérieurs à 67%).

Plusieurs travaux ont été consacrés pour l'étude cinétique de l'hydrolyse basique du polyacrylamide [4-6].

Cette réaction se fait par un agent hydrolysant, comme les bases fortes, la soude est la plus utilisée :

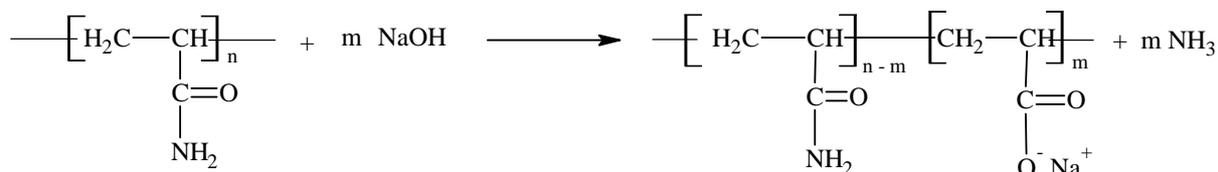


Figure 2 : Hydrolyse basique du polyacrylamide

II.2. Paramètres affectant la vitesse de l'hydrolyse basique du PAM :

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

L'étude cinétique de l'hydrolyse basique du polyacrylamide montre que cette réaction passe par 2 étapes :

- Etape 1 : Cette étape est caractérisée par sa grande vitesse, elle atteint un taux d'hydrolyse d'environ 40%.
- Etape 2 : Elle est caractérisée par une vitesse 1/10 plus lente que celle de la première étape, elle atteint un maximum d'hydrolyse d'environ 67%.

La grande vitesse initiale de la réaction est due à la disponibilité de toutes les fonctions amides du polymère, et l'attaque des ions OH^- est rapide à cause de l'absence des répulsions avec les acrylates [7].

La vitesse diminue avec l'augmentation de la conversion, cela est dû à l'augmentation de la répulsion électrostatique entre les groupes OH^- et les anions acrylates accumulés. La diminution de la vitesse est due à l'augmentation des dimensions des macromolécules, qui fait

accroître la viscosité de la solution et empêche la diffusion des espèces réactives. L'augmentation de la concentration de l'agent hydrolysant accélère l'hydrolyse et enrichie le copolymère formé par les unités carboxylates. L'augmentation de la température accélère aussi l'hydrolyse, l'énergie d'activation de l'hydrolyse de polyacrylamide croît avec l'augmentation de la conversion, elle est estimée de 59.5 ; 74.0 ; 81.5 ; 99.5 KJ.mol⁻¹ pour des taux d'hydrolyse 2, 8, 12, 19%, respectivement [8].

La même variation de l'énergie d'activation en fonction de la conversion a été observée dans l'étude [9].

La diminution de la concentration en polymère fait augmenter la vitesse initiale de l'hydrolyse à cause de l'augmentation du rapport $\frac{[NaOH]}{[PAM]}$. L'hydrolyse est intensifiée par l'augmentation de la température et [NaOH]. L'hydrolyse de polyacrylamide en solution aqueuse à basse température est favorisée pour préparer des copolymères de taux d'hydrolyse contrôlé.

II.2.1. Influence des unités adjacentes :

L'influence des groupes hydrolysés sur l'hydrolyse des groupes amides adjacents dans l'hydrolyse basique du polyacrylamide a été étudiée par Higuchi et Senju [10], ils ont analysé la réactivité des unités amides des macromolécules avec 0, 1, 2 unités carboxylates adjacentes, caractérisées par les constantes de vitesse k_0 , k_1 , k_2 , respectivement. Ils ont montré qu'il existe trois groupes d'unités acrylamides dans le copolymère formé :

- Groupe I : acrylamide sans aucun voisin acrylate.
- Groupe II : acrylamide avec un voisin acrylate.
- Groupe III : acrylamide entouré de deux voisins acrylates.

Pour la vitesse initiale de l'hydrolyse, Higuchi et Senju [10] ont proposé l'équation suivante :

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \cdot \left[a - \left(3 - 2 \frac{k_1}{k_0} \right) \cdot x \right] \cdot [OH^-] \quad (1)$$

x : concentration des groupes hydrolysés à l'instant t.

a : concentration initiale des groupes amides.

Au cours de la réaction, les acrylamides du groupe I disparaissent à un taux d'hydrolyse de 43%, et ceux du groupe II à un degré d'hydrolyse de 57%. A un taux d'hydrolyse 43-57% la vitesse de la réaction peut être décrite par l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = 2k_2 \cdot (0,57a - x) \cdot [OH^-] \quad (2)$$

Pour décrire la vitesse de l'hydrolyse basique du polyacrylamide en prenant en considération l'influence exercée par les groupes voisins, Fuoss et al [11] ont proposé l'équation :

$$\frac{dx}{[(a-x).(b-x)]} = [k_0 \cdot e^{-\beta \cdot t} + k_2(1 - e^{-\beta \cdot t})] dt$$

a et b sont les concentrations initiales de PAM et NaOH, respectivement, et β est le facteur de probabilité.

Les expériences de Truong et al. [12] démontrent que la cinétique de l'hydrolyse basique est convenablement décrite par les équations (1) et (2).

II.2.2. Influence de la microstructure :

L'hydrolyse du polyacrylamide en présence d'une base catalytique ne dépasse pas typiquement un taux de 67%, ça est dû au fait que les groupes amides bloqués entre deux groupes carboxylates voisins deviennent inactifs [13].

Qui peut être représenté comme suit :

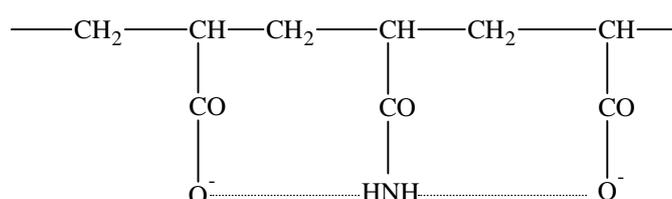


Figure3 : Groupe amide bloqué entre deux groupes carboxylates

Les copolymère de l'acrylamide avec l'acide acrylique et l'alcool allylique, polyméthacrylamide sont similaires aux copolymères méthacrylamide avec l'acide méthacrylique et se hydrolysent incomplètement [14,15]. Le degré d'hydrolyse peut être augmenté en effectuant la réaction dans NaOH 10M à 100°C [4]. Il peut atteindre 96% dans deux étapes : hydrolyse effectuée initialement en présence de NaOH à 20°C pour obtenir un taux d'hydrolyse de 67%, puis en présence de HCl à 100°C [16].

Des résultats similaires ont été trouvés par hydrolyse de PAM à 95-97°C pour 2 heures, puis avec HCl à 100-210°C [17], mais l'hydrolyse de PAM à des hautes températures est accompagnée par une dégradation massive du polymère [4,18].

II.2.3. Influence de la force ionique:

L'influence de sel ajouté sur l'hydrolyse basique du polyacrylamide en solution aqueuse est discutée dans plusieurs travaux. La présence de sel accélère l'hydrolyse du polyacrylamide pour un large domaine de température [9,19,20]

Dans l'étude [21], l'hydrolyse basique des polyacrylamides de différentes masses moléculaires, en présence de sel ajouté, a été étudiée. La vitesse initiale de l'hydrolyse est inchangée en variant la masse moléculaire.

L'influence de sel sur l'hydrolyse devient appréciable avec l'augmentation de la conversion (conversion des groupes amides aux carboxylates), ces expériences montrent que le degré d'hydrolyse augmente avec la force ionique [21].

II.2.4. Influence de la nature de l'agent hydrolysant:

L'étude cinétique de l'hydrolyse de polyacrylamide en solution aqueuse en présence de LiOH, NaOH et KOH a été étudiée [22].

La vitesse initiale et le degré d'hydrolyse augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'agent hydrolysant, dans l'ordre LiOH < NaOH < KOH, ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Marina et Monakov [23], cet ordre est expliqué par la taille du cation, plus le cation est volumineux plus son effet d'écrantage électrostatique devient important, ce qui augmente la vitesse de l'hydrolyse.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS:

III.1. Etude cinétique de l'hydrolyse :

III.1.1. Produits utilisés :

-Le polyacrylamide utilisé dans cette étude est le PAM3, synthétisé par la méthode décrite dans le chapitre III. Sa masse moyenne viscosimétrique est de $2,24 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

-L'agent hydrolysant utilisé est la soude (NaOH), fournie par la société Aldrich.

-Le sel utilisé est le chlorure de sodium NaCl, il est fourni par la société Cheminova.

-On a utilisé l'eau bidistillée, son pH est d'environ 6,60.

III.1.2. Mode opératoire :

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

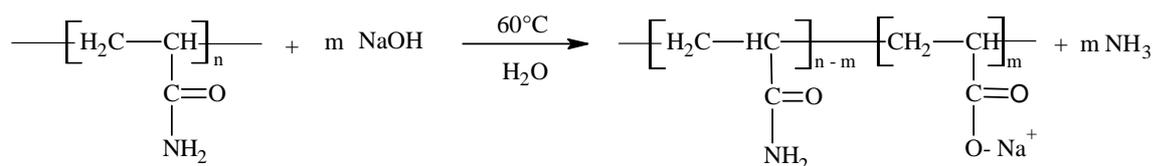


Figure 4 : Hydrolyse basique du PAM en solution aqueuse à 60°C .

$$\text{On pose : } \alpha = \frac{[OH^-]}{[CONH_2]}$$

α représente le rapport entre la concentration de la soude ajoutée et la concentration des fonctions amides dans la solution du polymère. Les valeurs de α prises dans cette étude sont 0,2 ; 0,4 ; 0,6 et 1,0. Les concentrations du polyacrylamide prises sont : 10^{-3} g/ml et $2 \cdot 10^{-3}$ g/ml.

Préparer une solution du polyacrylamide selon la concentration voulue.

Préparer une solution de NaOH selon la valeur de α .

Procéder à la thermalisation des deux solutions chacune à part à 60°C , dans un bain marie.

À un temps $t=0$ min, verser la solution de NaOH dans la solution du polymère, et appliquer une forte agitation.

Effectuer deux études cinétiques :

- Viscosimétrique : mesurer la viscosité réduite du mélange à différents temps.
- Potentiométrique : mesurer le pH du mélange à différents temps.

III.1.3. Etude viscosimétrique :

III.1.3.1. $C_p = 10^{-3}$ g/ml :

➤ *En absence de NaCl :*

Nous avons présenté dans la figure 5 la variation de la viscosité réduite du mélange durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse par la soude à 60°C , en absence de NaCl et pour différentes valeurs de α

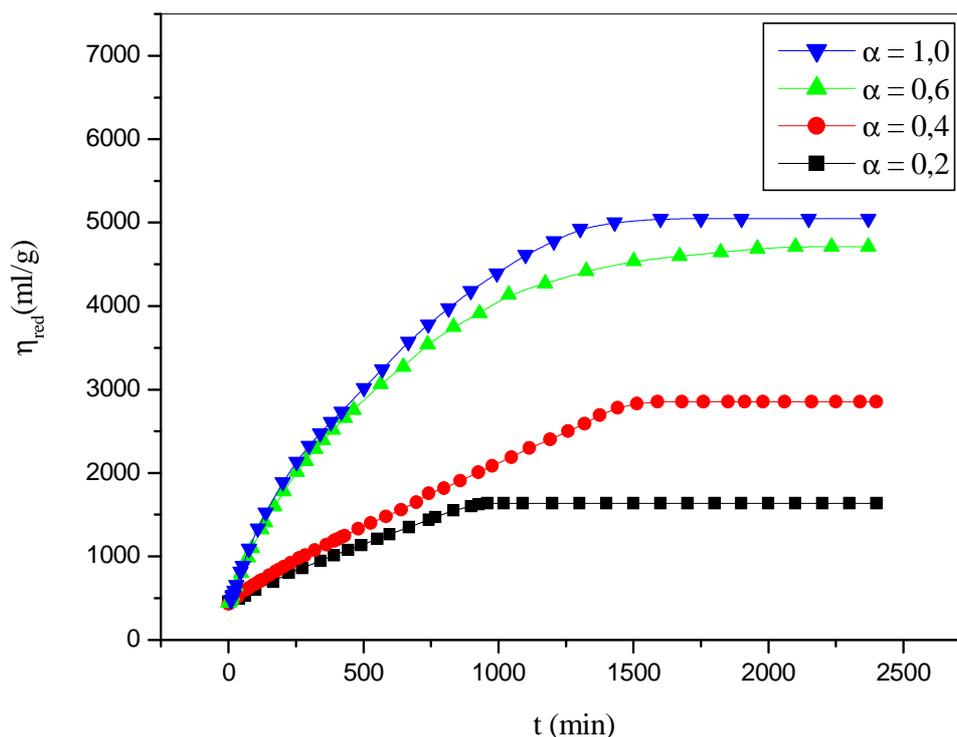


Figure 5 : Variation de la viscosité réduite du mélange (PAM3 + NaOH) durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C. $C_P=10^{-3}$ g/ml

L'augmentation de la viscosité est due à l'apparition des groupes chargés sur le squelette de polyacrylamide, ce sont les groupements acrylates de sodium, les répulsions électrostatiques entre ces groupements causent une extension au niveau des chaînes macromoléculaires, et par la suite une augmentation des dimensions des macromolécules. Le polymère neutre devient polyélectrolyte.

On voit que l'augmentation de la viscosité réduite en fonction du temps est signalée pour toutes les valeurs de α , elle est d'autant plus importante que la valeur de α est élevée. Allant de la courbe de $\alpha = 0,2$ à $\alpha = 1$, on voit que l'augmentation de la viscosité est intensifiée par la présence de NaOH en forte concentration, la plus grande valeur enregistrée de la viscosité correspond à $\alpha = 1$, elle est de l'ordre de 5050 ml/g.

L'augmentation de la viscosité réduite est suivie d'un palier, ce qui est expliqué par la fin de la réaction, on note que t_f est le temps qui correspond au début du palier, c'est le temps nécessaire de l'hydrolyse du polyacrylamide (fin de la réaction).

Dans les cas où $\alpha = 0,2$ et $0,4$; on a que l'hydrolyse des unités amides du groupe I, car ces deux courbes présentent, avant le t_f , une variation linéaire de la viscosité réduite en fonction

du temps, qui signifie que la vitesse est constante dans les deux cas, mais elle est plus élevée dans le cas où $\alpha = 0,4$ (faible pente remarquée pour la courbe de $\alpha=0,2$).

Les deux courbes de $\alpha = 0,6$ et $1,0$ ne sont pas linéaires (avant le t_f), dans ces deux cas il y a hydrolyse de tous les groupes (I, II et III). La réaction de $\alpha=1,0$ est plus rapide que celle de $\alpha=0,6$, elle présente des valeurs supérieures de la viscosité, elle atteint son t_f plus rapidement que la réaction de $\alpha=0,6$. Donc, la présence d'un excès de la soude fait accélérer la réaction et augmenter les valeurs initiales de la viscosité, c'est-à-dire, plus qu'il y a beaucoup de molécules de NaOH, plus qu'il se forme rapidement un grand nombre de groupes chargés (acrylate de sodium) sur le squelette polymérique.

➤ *En présence de NaCl 0,1M :*

Nous avons présenté dans la figure 6 la variation de la viscosité réduite durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse ($C_P=10^{-3}$ g/ml) par la soude à 60°C , en présence de NaCl 0,1M.

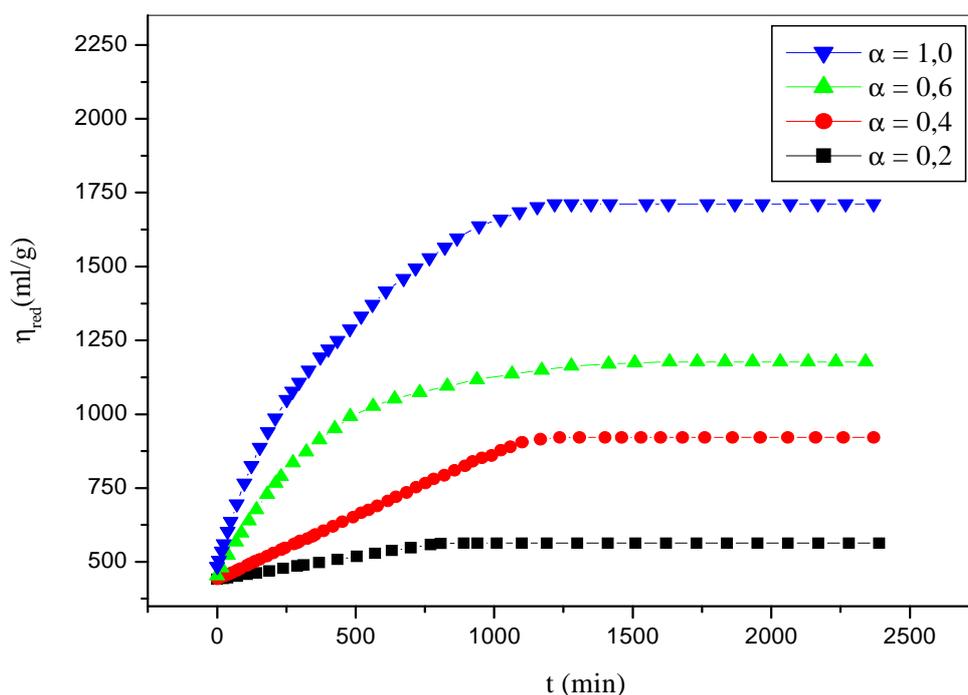


Figure 6 : Variation de la viscosité réduite du mélange (PAM3 + NaOH) durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C . $C_P = 10^{-3}$ g/ml. $[\text{NaCl}] = 0,1\text{M}$

L'augmentation de la viscosité est remarquée dans toutes les courbes, qui est expliquée par les forces répulsives entre les groupes ioniques qui résultent de l'hydrolyse. Cette augmentation est intensifiée par l'accroissement de la concentration de la soude où la réaction est rapide

et sert d'enrichir le polymère par les fonctions acrylates, la plus grande valeur enregistrée est de l'ordre de 1750 ml/g, elle correspond au $\alpha=1,0$.

Dans les cas où $\alpha=0,2$ et $0,4$; la variation est linéaire avant t_f , ce qui est expliqué par l'hydrolyse des fonctions amides appartenant au groupe I, cette étape s'effectue avec une vitesse constante. Mais cette linéarité disparaît dans les cas où $\alpha=0,6$ et $1,0$ où elle adopte une variation courbée de façon que la vitesse est retardée en fonction de la conversion, cette allure nous informe que les fonctions amides des groupes I, II et III ont été hydrolysées.

➤ *Effet de NaCl pour chaque α :*

La figure 7 montre la variation de la viscosité réduite du mélange durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C , en absence et en présence de NaCl afin d'illustrer l'effet de l'ajout de NaCl au mélange réactionnel, pour toutes les valeurs de α , et pour $C_p=10^{-3}$ g/ml.

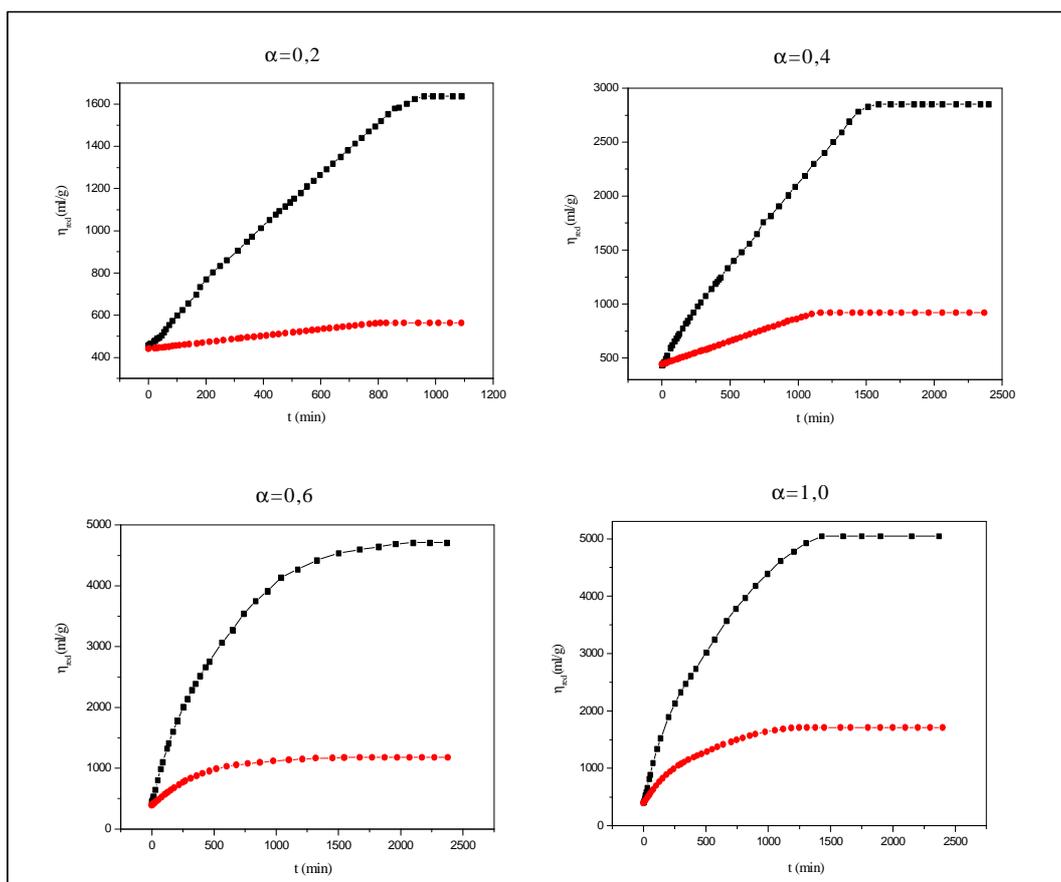


Figure 7 : Variation de la viscosité réduite du mélange (PAM3 + NaOH) durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C . $C_p=10^{-3}$ g/ml.
(■) En absence de NaCl, (●) En présence de NaCl 0,1M

L'effet de NaCl est remarqué pour toutes les valeurs de α , il a deux effets sur cette réaction :

- La présence de NaCl empêche l'augmentation énorme de la viscosité, cela peut être expliqué par l'écrantage électrostatique où les cations Na^+ pénètrent entre les chaînes macromoléculaires et réduisent la force répulsive existant entre les anions acrylates et par la suite la viscosité réduite du mélange reste limitée.

- Le NaCl accélère l'hydrolyse, on voit une diminution remarquable de t_f dans les cas où le sel est présent, cela est dû à l'écrantage électrostatique causé par le sel, ce dernier ne réduit pas les forces répulsives entre les anions acrylates seulement, il réduit aussi les répulsions entre les acrylates et les anions hydroxydes, ce qui permet de faciliter la mobilité des ions hydroxydes et encourager leurs attaques sur les groupes amides du polymère.

III.1.3.1. $C_P = 2.10^{-3}$ g/ml:

➤ *En absence de NaCl :*

Nous avons présenté dans la figure 8 la variation de la viscosité réduite du mélange durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse ($C_P = 2.10^{-3}$ g/ml) par la soude à 60°C , en absence de NaCl.

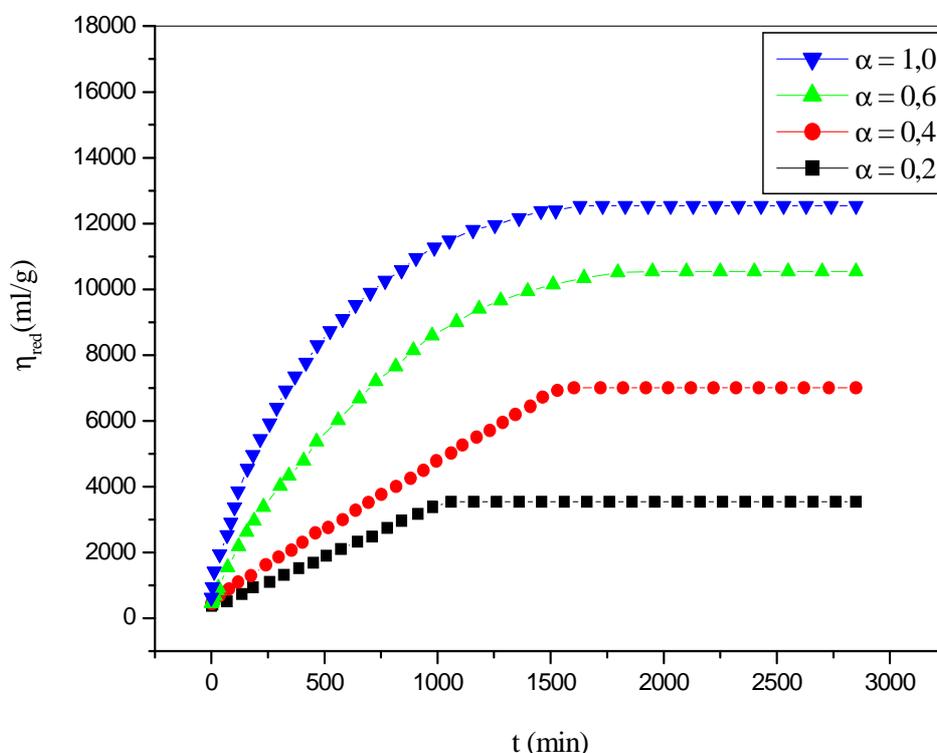


Figure 8 : Variation de la viscosité réduite du mélange (PAM3 + NaOH) durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C . $C_P = 2.10^{-3}$ g/ml.

La viscosité réduite augmente avec le temps et avec la valeur de α . L'augmentation est importante quand la valeur de α est élevée, la plus grande valeur enregistrée de la viscosité réduite correspond à $\alpha = 1$; elle est de l'ordre de 12500 ml/g.

La vitesse de l'hydrolyse est élevée dans le cas où $\alpha = 1,0$; ce qui est expliqué par la présence de NaOH en forte concentration.

Les courbes de $\alpha = 0,2$ et $0,4$ sont linéaires avant qu'elles atteignent le t_f . Cette linéarité nous informe qu'il y a hydrolyse des unités amides du groupe I, seulement.

Par contre, les courbes de $\alpha = 0,6$ et 1 ne sont pas linéaires, qui est dû à l'hydrolyse des unités amides des groupes I, II et III.

➤ *En présence de NaCl 0,1M :*

Nous avons présenté dans la figure 9 la variation de la viscosité réduite du mélange durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse ($C_P = 2.10^{-3}$ g/ml) par la soude à 60°C , en présence de NaCl et pour différentes valeurs de α

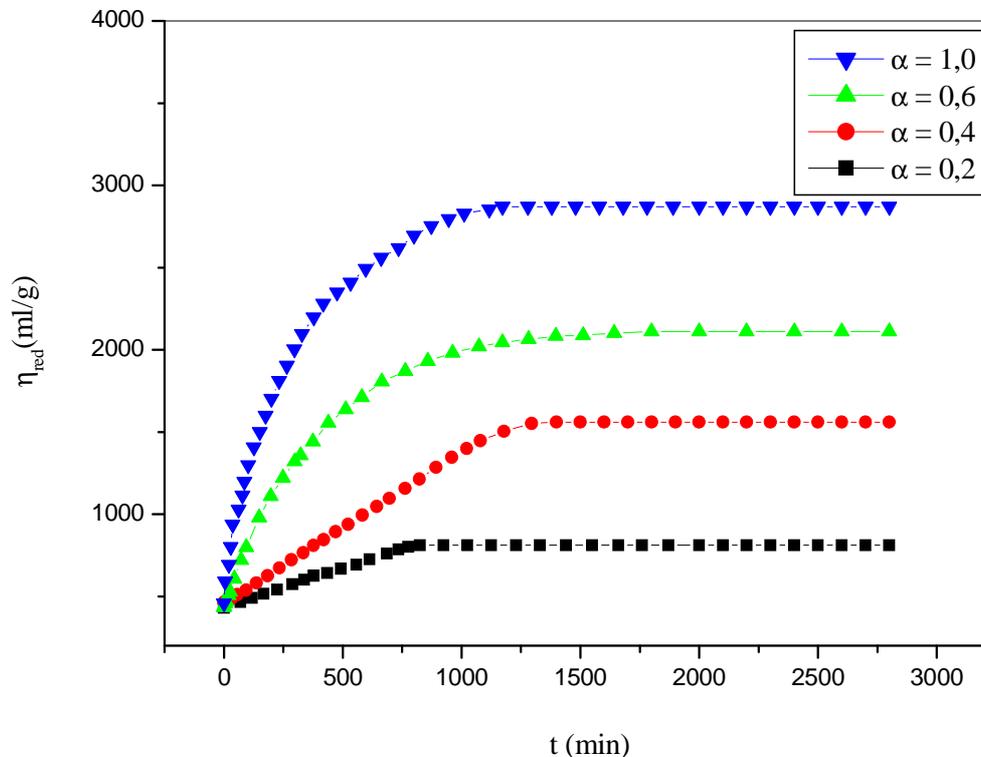


Figure 9 : Variation de la viscosité réduite du mélange (PAM3 + NaOH) durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C . $C_P = 2.10^{-3}$ g/ml. $[\text{NaCl}] = 0.1\text{M}$

L'allure des courbes dans le cas où le sel est présent est similaire à celle dans le cas d'absence de sel, la différence entre elles réside dans les valeurs enregistrées de la viscosité réduite, elles sont faibles dans le cas où le sel est présent. La plus grande valeur correspond à $\alpha = 1,0$; elle est d'environ de 2850 ml/g. cet affaiblissement des viscosités est dû à l'intervention du NaCl qui écrante les charges anioniques et empêche l'augmentation de la viscosité de la solution.

➤ *Effet de NaCl pour chaque α :*

La figure 10 montre la variation de la viscosité réduite du mélange durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C, en absence et en présence de NaCl afin d'illustrer l'effet de l'ajout de NaCl au mélange réactionnel, pour toutes les valeurs de α et pour $C_P=2.10^{-3}$ g/ml.

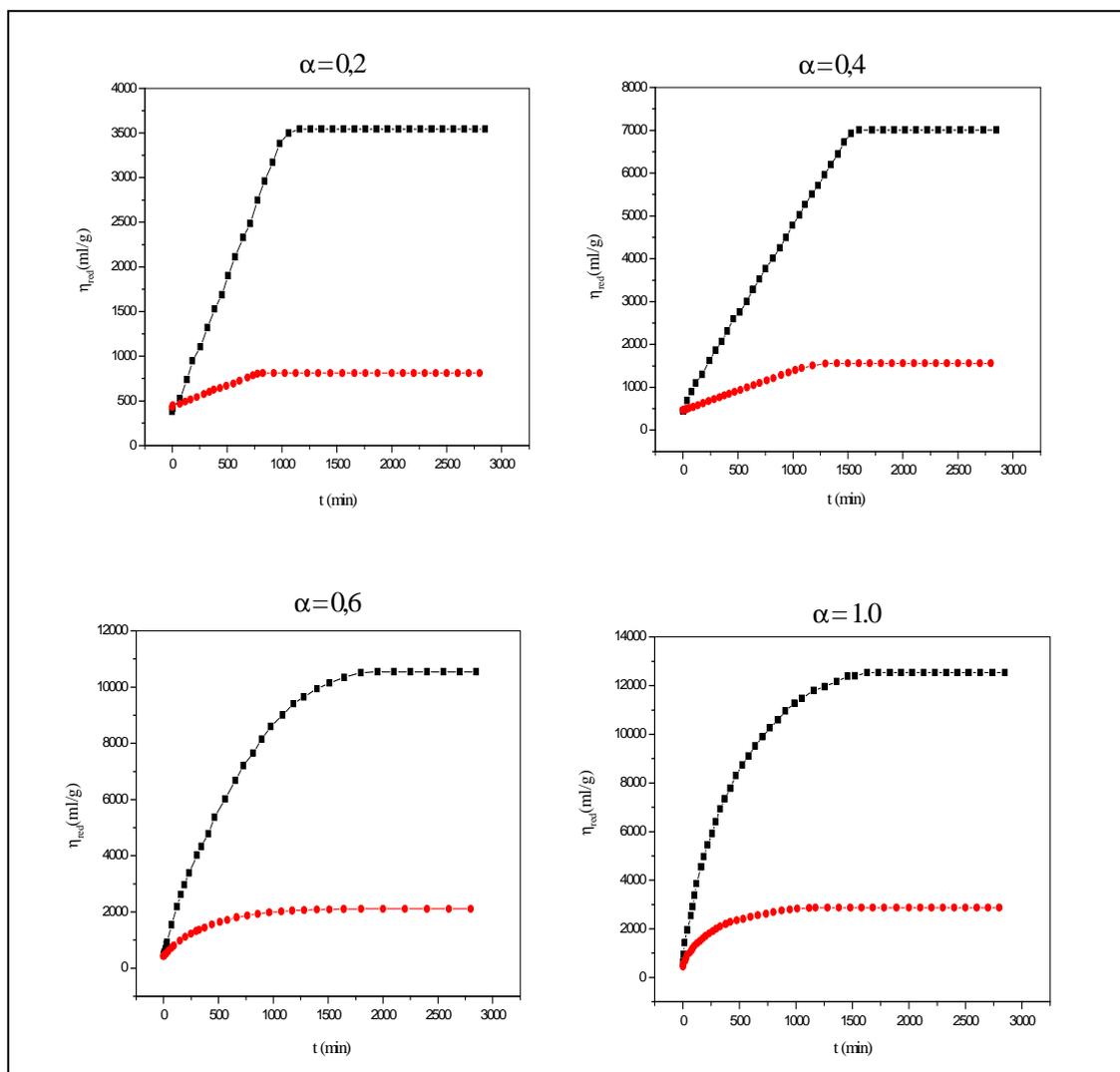


Figure 10 : Variation de la viscosité réduite du mélange (PAM3 + NaOH) durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C. $C_P=2.10^{-3}$ g/ml.
 (■) En absence de NaCl, (●) En présence de NaCl 0,1M

Le NaCl intervient par ses deux effets : empêchement de l'augmentation énorme de la viscosité réduite et accélération de la réaction, mais dans ce cas ($C_P=2.10^{-3}$ g/ml) l'effet de sel est bien prononcé par rapport au premier cas ($C_P=10^{-3}$ g/ml), c'est-à-dire que plus la formation des acrylates est forte, plus l'effet de sel est important.

III.1.4. Etude potentiométrique :

III.1.4.1. $C_P = 10^{-3}$ g/ml :

➤ *En absence de NaCl :*

Nous avons présenté dans la figure 11 la variation du pH du mélange durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse ($C_P=10^{-3}$ g/ml) par la soude à 60°C, en absence de NaCl et pour différentes valeurs de α

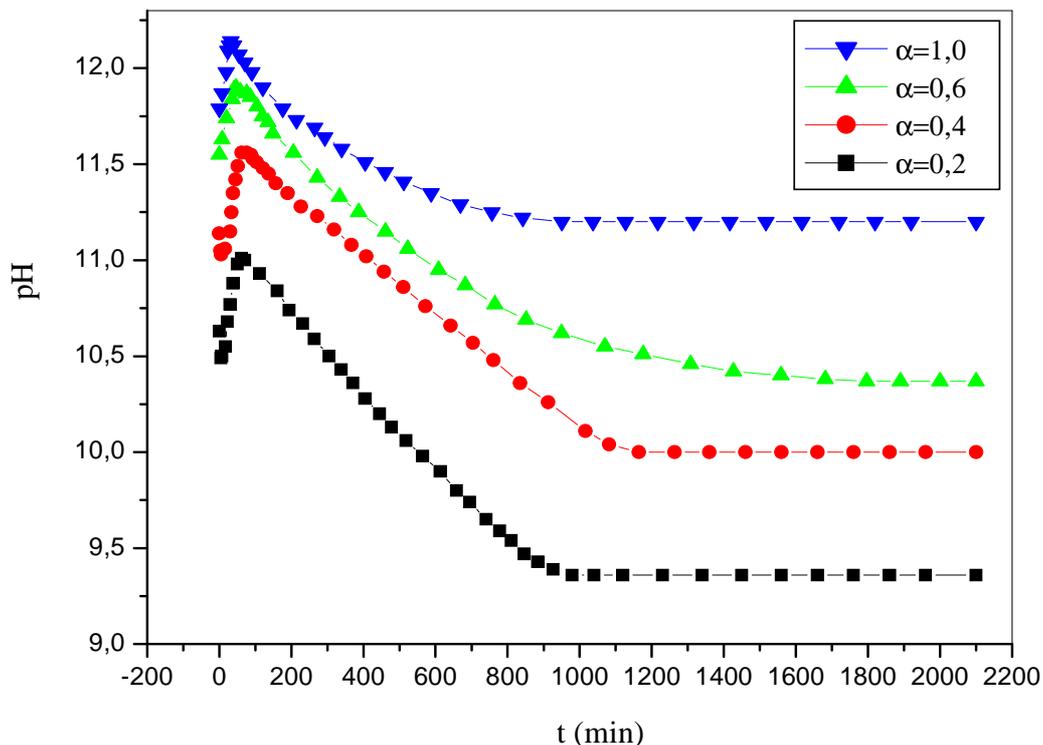


Figure 11 : Variation du pH du mélange (PAM3 + NaOH) durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C, en absence de NaCl. $C_P=10^{-3}$ g/ml.

La similitude est remarquée entre les courbes de $\alpha=0,2$ et $0,4$ d'une part, et entre les courbes de $\alpha=0,6$ et $1,0$ d'autre part.

L'augmentation du pH pendant les premières minutes est due à l'ajout de la base forte (la soude), le temps de l'augmentation représente le temps nécessaire de l'homogénéisation du mélange PAM + soude. Après ce temps le pH commence à diminuer, cela explique que la

concentration de la soude diminue progressivement avec le temps, la consommation de la soude est continue jusqu'à un certain temps qui représente le temps nécessaire de la fin de l'hydrolyse (t_f) qui se traduit par un palier où le pH reste constant en fonction du temps, ce temps est variable en fonction de α .

Dans le cas des courbes où $\alpha=0,2$ et $0,4$, on observe une petite diminution du pH au bout des premières minutes, cette dernière peut être expliquée par le contact des premiers ions hydroxydes par les groupes amides du polymère, mais cette diminution disparaît progressivement avec l'augmentation de α , elle est complètement absente dans le cas de $\alpha=0,6$ et $1,0$ où la concentration de la soude est élevée et elle reste dominante dans le mélange.

➤ *En présence de NaCl 0,1M :*

Nous avons présenté dans la figure 12 la variation du pH du mélange durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse ($C_P=10^{-3}$ g/ml) par la soude à 60°C , en présence de NaCl 0,1M.

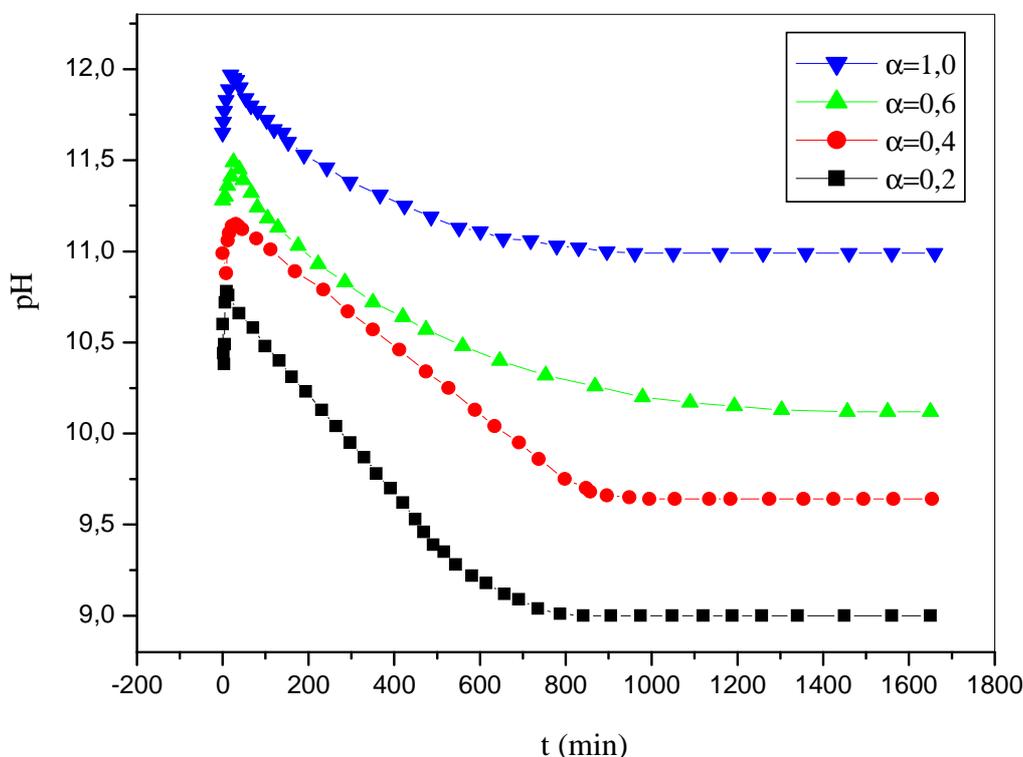


Figure 12 : Variation du pH du mélange (PAM3 + NaOH) durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C . $C_P=10^{-3}$ g/ml. $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$

Dans le cas de la présence de NaCl 0,1M ; l'hydrolyse se fait d'une manière similaire de celle dans le cas de l'absence de sel, ce dernier n'influe pas sur le comportement du pH en fonction du temps, mais il influe sur la vitesse de l'hydrolyse, cette influence est justifiée par la diminution du temps nécessaire de la fin de l'hydrolyse (t_f) pour toutes les valeurs de α . D'une autre manière, l'hydrolyse du polyacrylamide par la soude se fait rapidement en présence de NaCl.

➤ *Effet de NaCl pour chaque α :*

La figure 13 montre la variation du pH du mélange durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C, en absence et en présence de NaCl afin d'illustrer l'effet de l'ajout de NaCl au mélange réactionnel, pour toutes les valeurs de α , et pour $C_P=10^{-3}$ g/ml.

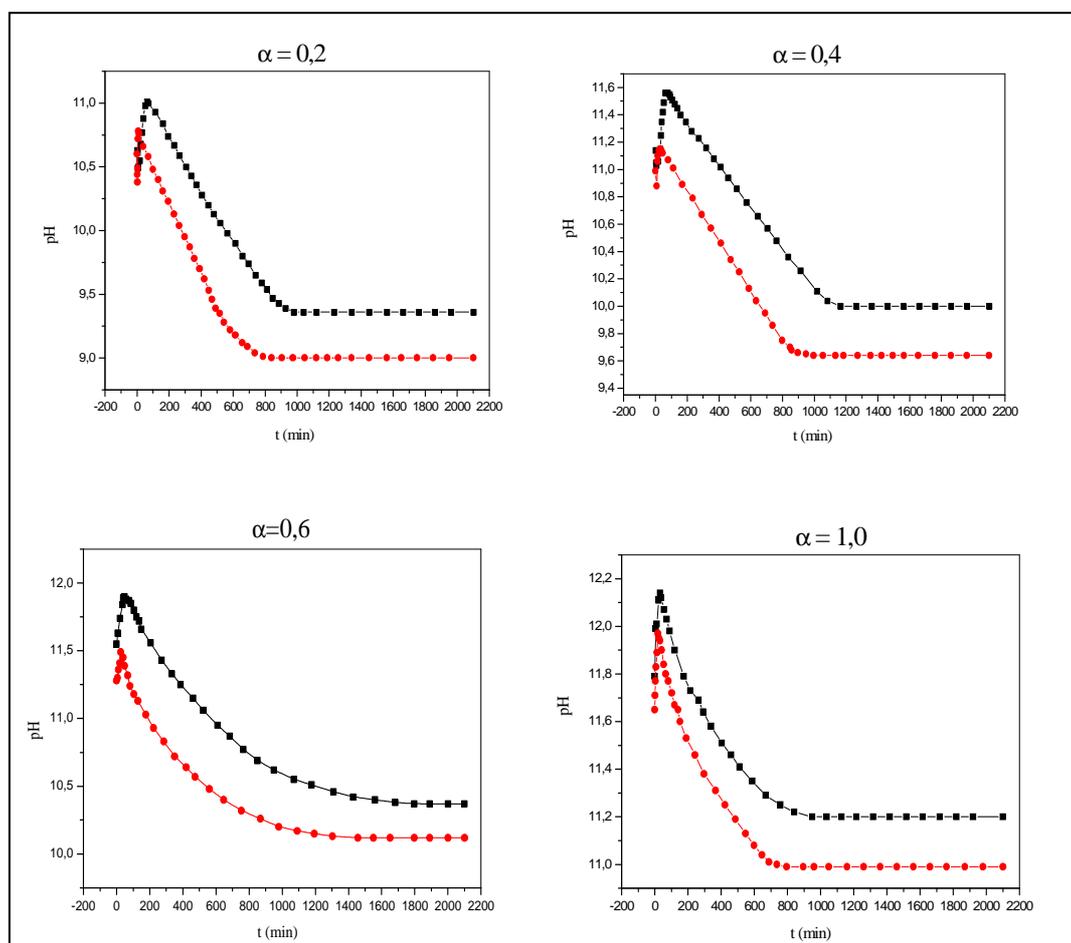


Figure 13 : Variation du pH du mélange (PAM3 + NaOH) durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C. $C_P=10^{-3}$ g/ml.
(■) En absence de NaCl, (●) En présence de NaCl 0,1M

L'effet de NaCl est remarqué pour toutes les valeurs de α , il a deux effets sur cette réaction :

- La présence de NaCl réduit les valeurs du pH, puisque le sel est une entité indépendante du pH et il a un pH neutre, il diminue le pH des solutions basiques.

- Le NaCl accélère l'hydrolyse, on voit une diminution remarquable de t_f dans les cas où le sel est présent, cela est dû à l'écrantage électrostatique causé par le sel, ce dernier ne réduit pas les forces répulsives entre les anions acrylates seulement, il réduit aussi les répulsions entre les acrylates et les anions hydroxydes, ce qui permet de faciliter la mobilité des ions hydroxydes et encourager leurs attaques sur les groupes amides du polymère.

III.1.4.2. $C_P = 2.10^{-3}$ g/ml:

➤ *En absence de NaCl :*

La figure 14 représente la variation du pH du mélange durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse ($C_P = 2.10^{-3}$ g/ml) par la soude à 60°C, en absence de NaCl.

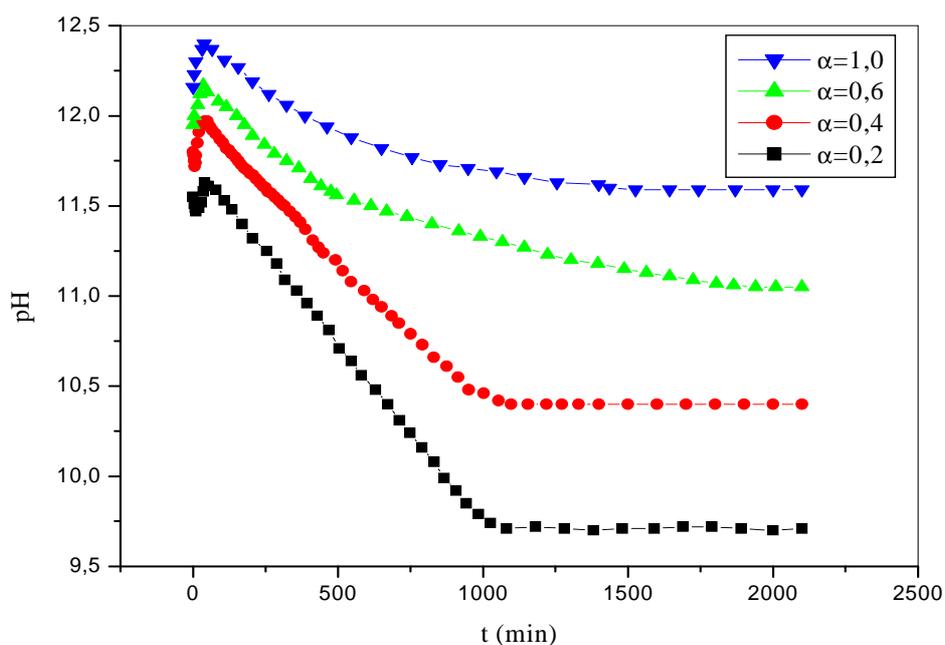


Figure 14: Variation du pH du mélange (PAM3 + NaOH) durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C, en absence de NaCl. $C_P = 2.10^{-3}$ g/ml.

La similitude est remarquable entre les courbes de $\alpha=0,2$ et $0,4$ d'une part, et entre les courbes de $\alpha=0,6$ et $1,0$ d'autre part.

L'augmentation du pH pendant les premières minutes est due à l'ajout de la base forte (la soude), le temps de l'augmentation représente le temps nécessaire de l'homogénéisation du mélange PAM+soude, mais cette fois-ci l'homogénéisation est plus lente que celle dans le cas où $C_P = 10^{-3}$ g/ml à cause de la grande viscosité de la solution du polymère. Après ce temps, le

pH commence à diminuer, ce qui implique que la concentration de la soude diminue progressivement avec le temps, la consommation de la soude est continue jusqu'à t_f .

Dans le cas des courbes où $\alpha=0,2$ et $0,4$, on observe une petite diminution du pH pendant les premières minutes, cette diminution est justifiée par le contact des premiers ions hydroxydes par les groupes amides du polymère, mais cette diminution disparaît progressivement en fonction de l'augmentation de α , elle est strictement absente dans le cas de $\alpha=0,6$ et $1,0$ où la concentration de la soude est élevée et elle reste dominante dans le mélange.

➤ *En présence de NaCl 0,1M :*

Nous avons présenté dans la figure 15 la variation du pH du mélange durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse ($C_P=2.10^{-3}$ g/ml) par la soude à 60°C , en présence de NaCl 0,1M.

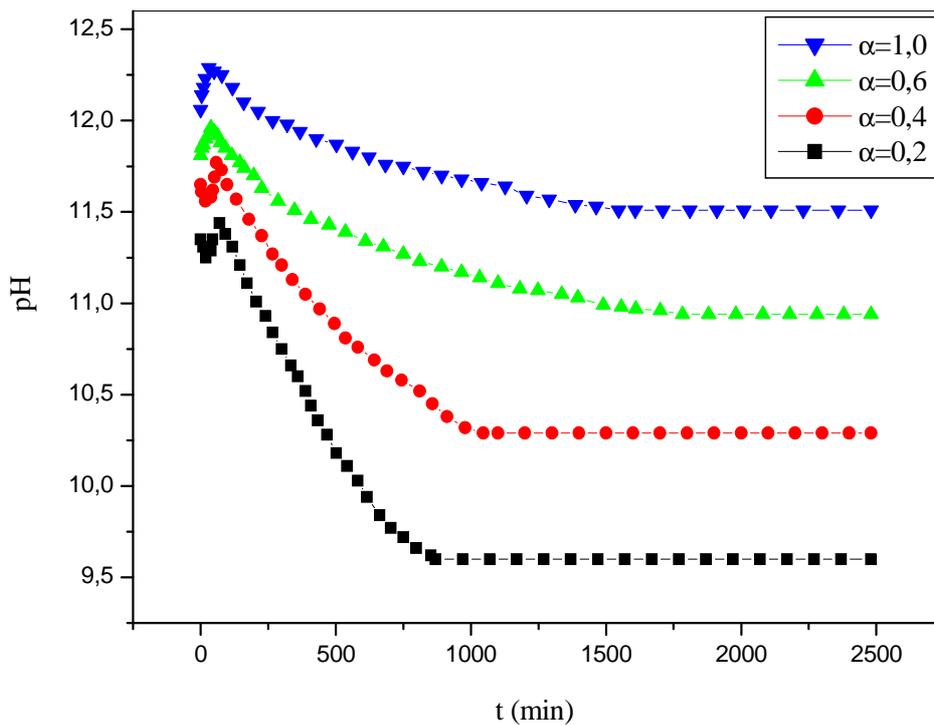


Figure 15 : Variation du pH du mélange (PAM3 + NaOH) durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C . $C_P=2.10^{-3}$ g/ml. $[\text{NaCl}]=0.1\text{M}$

En présence de NaCl 0,1M ; la variation du pH en fonction du temps est inchangée si l'on compare avec celle dans le cas de l'absence de sel, le comportement du pH en fonction du temps est le même, le sel influe sur la vitesse de l'hydrolyse, il accélère l'hydrolyse du polyacrylamide, ce qui est traduit par la diminution du temps nécessaire de la fin de l'hydrolyse (t_f) pour toutes les valeurs de α .

➤ Effet de NaCl pour chaque α :

La figure 16 montre la variation du pH du mélange durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C, en absence et en présence de NaCl afin d'illustrer l'effet de l'ajout de NaCl au mélange réactionnel, pour toutes les valeurs de α , et pour $C_P=2.10^{-3}$ g/ml.

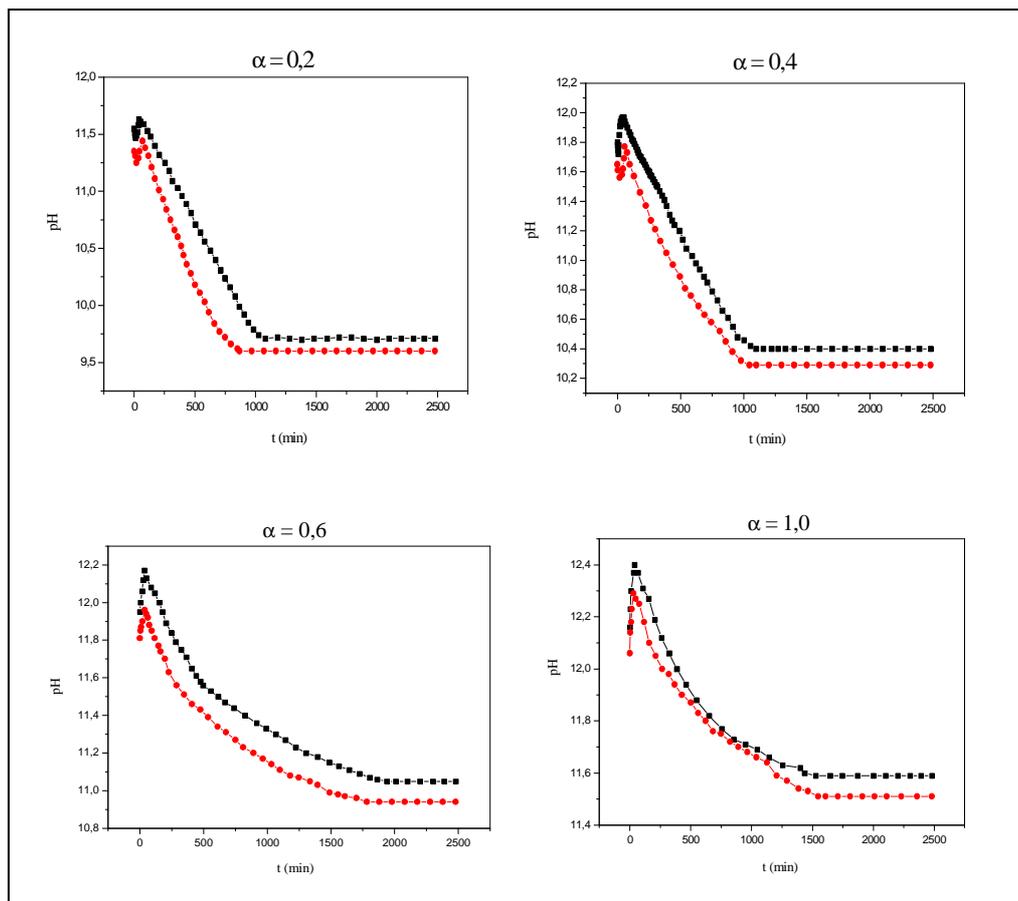


Figure 16 : Variation du pH du mélange (PAM3 + NaOH) durant l'hydrolyse du polyacrylamide en solution aqueuse à 60°C. $C_P=2.10^{-3}$ g/ml.
(■) En absence de NaCl, (●) En présence de NaCl 0,1M

Le NaCl intervient par ses deux effets : réduction des valeurs du pH pour toutes les valeurs de α , et accélération de la réaction. Dans ce cas ($C_P=2.10^{-3}$ g/ml), l'effet de sel est plus appréciable par rapport au premier cas ($C_P=10^{-3}$ g/ml), c'est-à-dire que plus la formation des acrylates est forte, plus l'effet de sel est important.

III.1.5. Comparaison entre les études viscosimétrique et potentiométrique :

Le tableau suivant résume les valeurs du t_f de l'hydrolyse du PAM3 par la soude à 60°C obtenues par viscosimétrie et par potentiométrie, pour des concentrations en polymère $C_P=10^{-3}$ et 2.10^{-3} g/ml, en absence et en présence de NaCl

Tableau 1 : Comparaison entre les études viscosimétrique et potentiométrique

		t_f (min)			
		Viscosimétrie		Potentiométrie	
		En absence de NaCl	En présence de NaCl 0,1 M	En absence de NaCl	En présence de NaCl 0,1 M
$C_P=10^{-3}$ g/ml	$\alpha=0,2$	930	820	950	800
	$\alpha=0,4$	1400	1100	1380	1040
	$\alpha=0,6$	1900	1500	1880	1470
	$\alpha=1,0$	1410	1170	1390	1160
$C_P=2.10^{-3}$ g/ml	$\alpha=0,2$	1070	860	1060	870
	$\alpha=0,4$	1500	1250	1430	1220
	$\alpha=0,6$	1970	1650	1950	1700
	$\alpha=1,0$	1650	1300	1630	1350

Pour la même concentration en polymère, le t_f augmente de $\alpha=0,2$ jusqu'à $\alpha=0,6$; cela est dû à l'augmentation de la quantité de la soude utilisée, plus qu'elle est importante plus que le t_f sera important et le taux d'hydrolyse sera élevé. Jusqu'ici ($\alpha=0,6$), le degré d'hydrolyse n'a pas encore atteint sa valeur maximale qui est estimée de 67% [1,3]. Alors, au dessous de cette valeur, le t_f augmente avec la concentration de la soude, mais lorsqu'on dépasse la valeur de $\alpha=0,67$ (qui est correspondante à $\tau = 0,67$), on aura une diminution du t_f , la diminution est remarquée après avoir dépassé $\alpha=0,67$. La variation du t_f en fonction de α présente deux domaines : Une augmentation avec α au-dessous de la valeur 0,67 ; et une diminution après

avoir dépassé cette valeur critique, et plus l'excès de NaOH est important plus que la réaction est rapide et par la suite le t_f diminue.

En passant de $C_p=10^{-3}$ g/ml à $C_p=2.10^{-3}$ g/ml, le t_f augmente à cause de l'augmentation de la viscosité en fonction de C_p , la grande viscosité du mélange empêche la diffusion des ions hydroxydes dans la solution et par la suite une diminution de la vitesse.

III.2. Préparation des polyacrylamides partiellement hydrolysés :

III.2.1. Produits utilisés :

-Le polyacrylamide utilisé dans cette étude est le PAM5, synthétisé par la méthode décrite dans le chapitre III. Sa masse moyenne viscosimétrique est de $5,18.10^6$ g.mol⁻¹.

-L'agent hydrolysant utilisé est la soude (NaOH), fournie par la société Aldrich.

-Le sel utilisé est le chlorure de sodium NaCl, il est fourni par la société Cheminova.

-On a utilisé l'eau bidistillée, son pH est d'environ 6,60.

-L'éthanol absolu est utilisé comme un non solvant du poly(acrylamide-co-acrylate de sodium), il est fourni par la société Aldrich.

III.2.1. Mode opératoire :

Ce mode opératoire consiste à réaliser la réaction suivante :

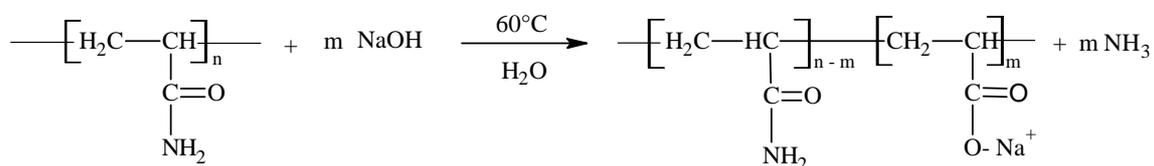


Figure 17 : Hydrolyse basique du PAM en solution aqueuse à 60°C.

$$\text{On a : } \alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CONH}_2]}$$

α représente le rapport entre la concentration de la soude ajoutée et la concentration des fonctions amides dans la solution du polymère. Les valeurs de α prises dans cette étude sont 0,4 et 1,0.

Préparer 200 ml d'une solution du polyacrylamide (PAM5) de concentration de 10^{-2} g/ml.

Préparer 60 ml de NaOH de concentration voulue, selon la valeur de α .

Procéder une thermalisation des deux solutions chacune à part, à 60°C dans un bain marie.

Verser la solution de NaOH dans la solution du polymère, et appliquer une forte agitation.

Après 24 heures, arrêter la réaction et précipiter la solution obtenue dans l'éthanol, effectuer deux lavages pour bien purifier le produit, ce dernier est sous forme des grains blancs très solides, le séchage se fait dans l'étuve à 70°C pendant 24heures.

Les produits obtenus à partir des expériences où $\alpha = 0,4$ et $1,0$ ont été nommés HPAM0.4 et HPAM1.0, respectivement.

III.2.3. Détermination du taux d'hydrolyse :

III.2.3.1. Conductimétrie :

Les taux d'hydrolyse des copolymères HPAM0,4 et HPAM1,0 ont été déterminés par conductimétrie. Le titrage conductimétrique des solutions du HPAM est un titrage qui se fait avec un acide fort en mesurant la conductivité. Les groupes acrylates du sodium en solution aqueuse ont la conductivité plus grande que celle des groupes carboxyliques correspondants (acide acrylique). A l'aide du tracé de la conductivité en fonction du volume du titrant, le contenu en groupes acrylates peut être déterminé[24].

La méthode utilisée consiste à doser les fonctions carboxylates de chaque copolymère par un acide fort ($\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$) [25].

Une petite quantité de chaque copolymère sec de masse « $m=0,0212\text{g}$ » est solubilisée dans 40 ml d'une solution de $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ M}$.

Les figures 18 et 19 représentent les courbes de dosage conductimétrique des copolymères HPAM0,4 et HPAM1,0 , dissous dans $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ M}$, par $\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$, respectivement.

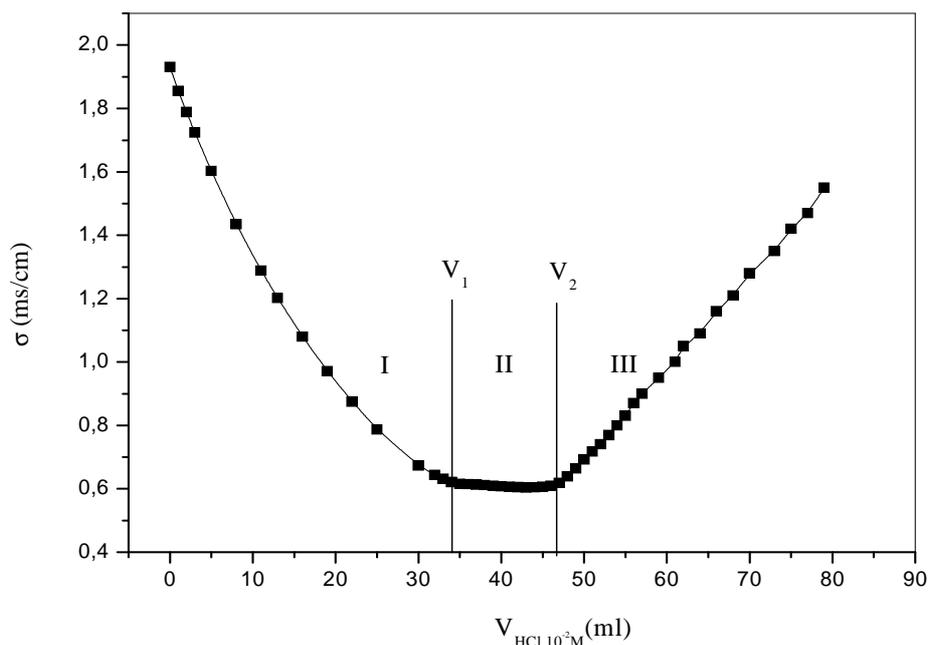


Figure 18 : courbe de dosage conductimétrique du HPAM0,4 dissous dans $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ M}$ par $\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$

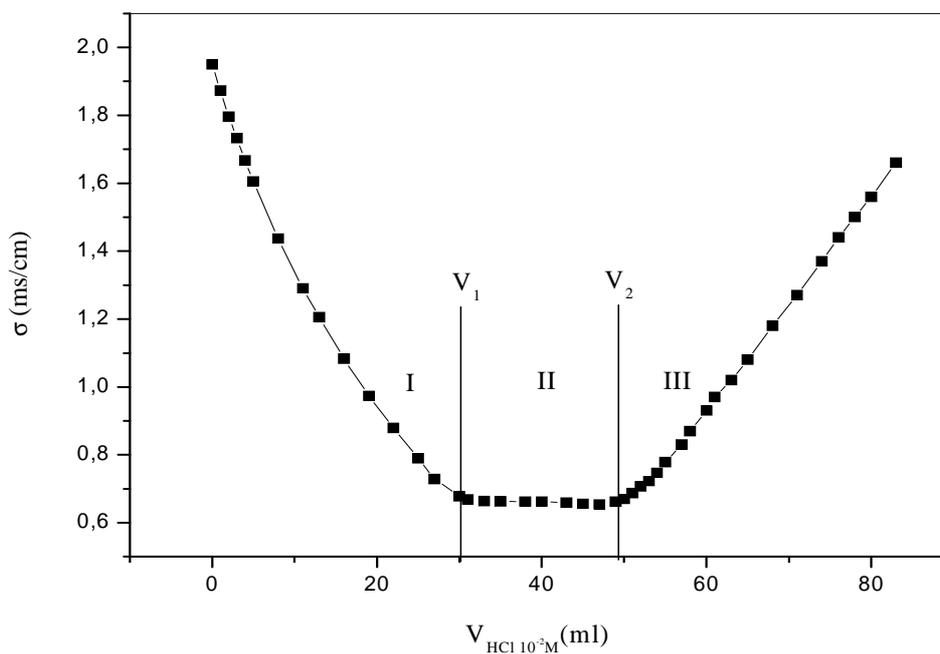


Figure 19 : courbe de dosage conductimétrique du HPAM1,0 dissous dans $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ M}$ par $\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$

Au début (domaine I), une chute importante de la conductivité totale du milieu correspond à la diminution de la contribution de la conductivité des ions OH^- en excès neutralisés par les ions H^+ . Au volume V_1 , tous les ions OH^- sont protonés. On observe par la

suite un plateau (domaine II) représentant la protonation des fonctions carboxylates (RCOO^-) par les ions H^+ de l'acide HCl . Au volume V_2 , toutes les fonctions carboxylates sont protonées. L'augmentation brutale de la conductivité au delà de V_2 (domaine III) correspond à l'excès d'ions H^+ introduits par l'acide chlorhydrique dans le milieu.

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

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

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

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

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

où M_{AA} et M_{AM} sont les masses molaires des monomères respectifs AA et AM.

A.N :

- HPAM0,4 :

$$n_{AA} = (46 - 34,5) \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$n_{AM} = \frac{0,0212 - (72 \cdot 1,15 \cdot 10^{-4})}{71} = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$\% AA = \frac{1,15 \cdot 10^{-4}}{1,15 \cdot 10^{-4} + 1,82 \cdot 10^{-4}} = 0,38$$

Le copolymère HPAM0,4 présente un taux d'hydrolyse $\tau=0,38$

- HPAM1,0 :

$$n_{AA} = (49 - 30) \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$n_{AM} = \frac{0,0212 - (72 \cdot 1,9 \cdot 10^{-4})}{71} = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$\% AA = \frac{1,9 \cdot 10^{-4}}{1,9 \cdot 10^{-4} + 1,06 \cdot 10^{-4}} = 0,64$$

Le copolymère HPAM1,0 présente un taux d'hydrolyse $\tau=0,64$.

III.2.3.2. Spectroscopie Infra-Rouge :

La spectroscopie Infra-Rouge à la transformée de Fourier a été utilisée pour déterminer le degré d'anionité des flocculants anioniques [poly(acrylamide-co-acrylate de sodium)] dans l'étude [26] en utilisant l'équation:

$$D.A = 100 - \left[96,78 \cdot \left(e^{-0,5836 \frac{A_{COO^-}}{A_{C=O}}} \right) \right]$$

Où :

$D.A$ est le degré d'anionité en % ou le degré d'hydrolyse

A_{COO^-} est l'absorbance du groupe carboxylate à 1548 cm^{-1}

$A_{C=O}$ est l'absorbance du groupe carbonyle à 1656 cm^{-1}

Cette relation empirique a été établie pour la première fois par Kulicke et Hörl [27] lorsqu'ils ont analysé 14 échantillons du poly(acrylamide-co-acrylate de sodium) avec des degrés d'anionité allant du 8 à 85,5%.

Les spectres IR des copolymères HPAM0,4 et HPAM1,0 sont représentés dans les figures 20 et 21, respectivement :

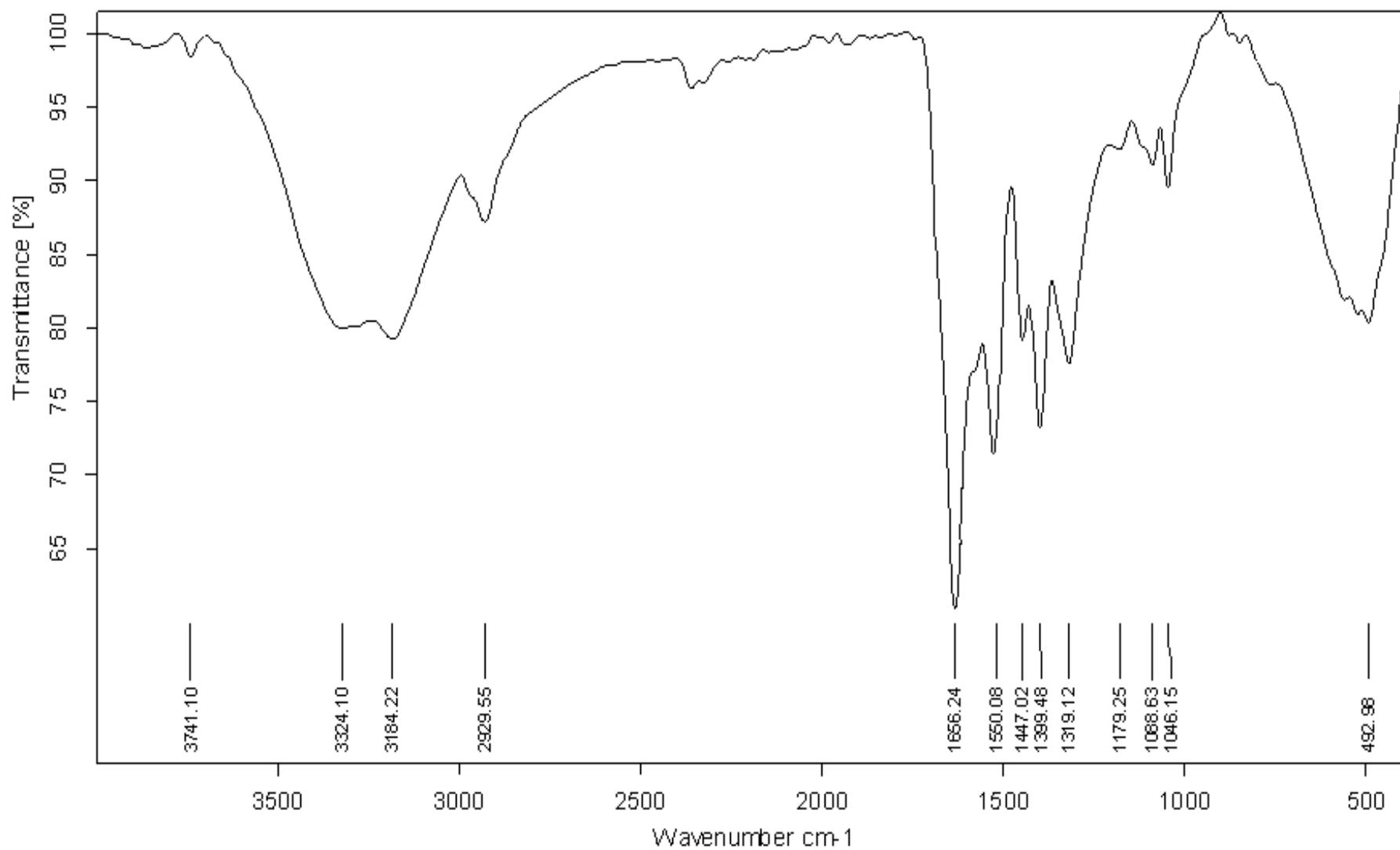


Figure 20 : Spectre Infra-Rouge du HPAM0,4

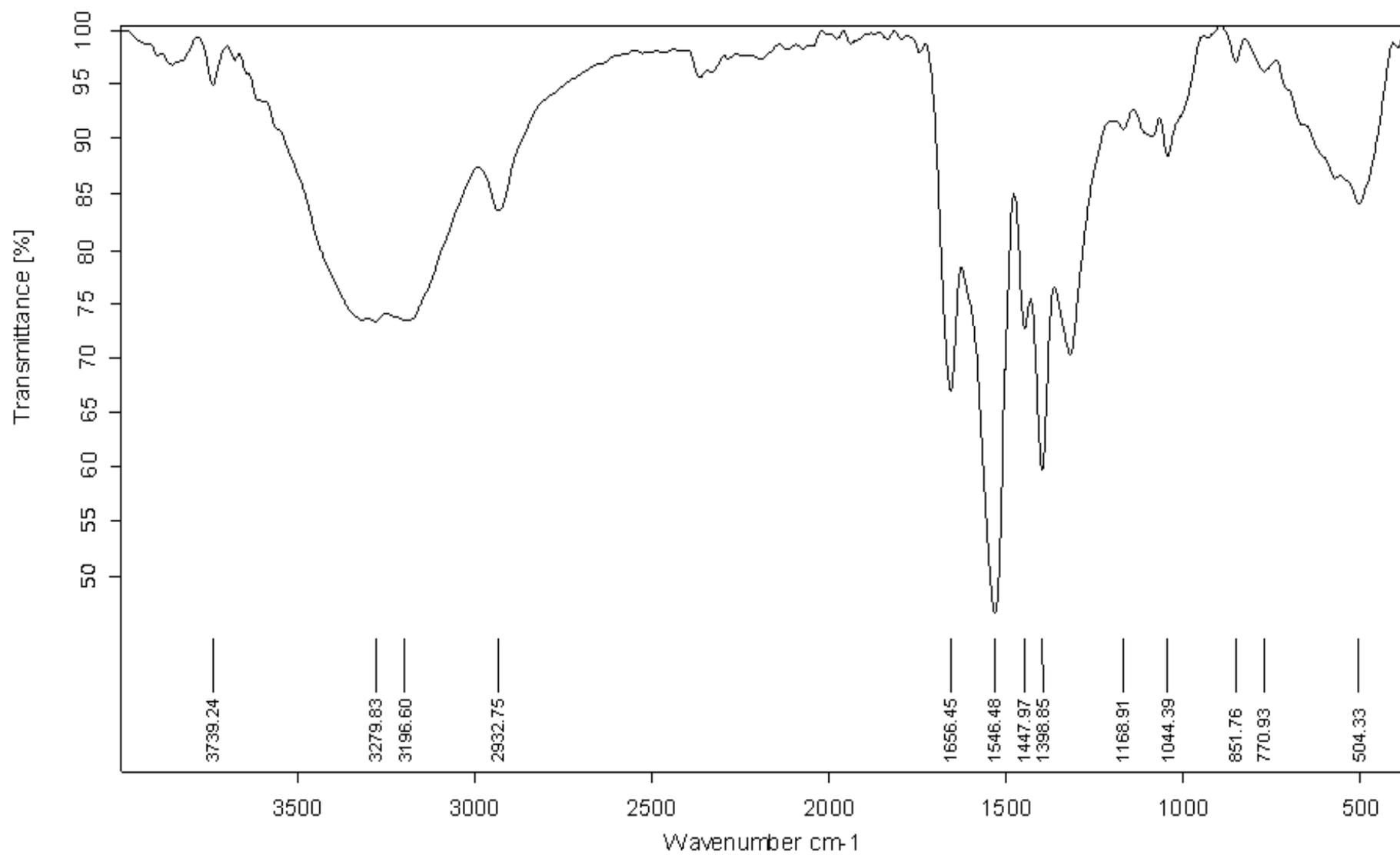


Figure 21: Spectre Infra-Rouge du HPAM1,0

Attribution des bandes:**Tableau 2:** Attribution des différentes bandes de vibration des polyacrylamides partiellement hydrolysés[26]

Fréquence ν (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
3184-3324	N-H	Elongation
2930	C-H	Elongation
1656	C=O	Elongation
1548	COO ⁻	Elongation
1447	-CH ₂ -	Déformation
1399	C-N	Elongation

Calcul des taux d'hydrolyse:

- HPAM0,4 :

$$A_{\text{COO}^-} = 1/T_{\text{COO}^-} = 1/0,72 = 1,38$$

$$A_{\text{C=O}} = 1/T_{\text{C=O}} = 1/0,60 = 1,66$$

$$D . A = 100 - \left[96,78 \cdot \left(e^{-0,5836 \frac{1,38}{1,66}} \right) \right]$$

$$D.A = 40\%$$

Le copolymère HPAM0,4 présente un taux d'hydrolyse $\tau=0,40$ - HPAM1,0 :

$$A_{\text{COO}^-} = 1/T_{\text{COO}^-} = 1/0,45 = 2,22$$

$$A_{C=O} = 1/T_{C=O} = 1/0,70 = 1,42$$

$$D.A = 100 - \left[96,78 \cdot \left(e^{-0,5836 \cdot \frac{2,22}{1,42}} \right) \right]$$

$$D.A = 63\%$$

Le copolymère HPAM1,0 présente un taux d'hydrolyse $\tau=0,63$

III.2.3.2. Comparaison entre les résultats de la conductimétrie et de l'IR:

La comparaison entre les résultats obtenus par la conductimétrie et de la spectroscopie IR est résumée dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Comparaison entre les résultats de la conductimétrie et de l'IR

	Conductimétrie	IR
$\tau_{HPAM0,4}$	0,38	0,40
$\tau_{HPAM1,0}$	0,64	0,63

Les résultats obtenus par conductimétrie sont en bon accord avec ceux de la spectroscopie IR.

III.3. Comportement des polyacrylamides partiellement hydrolysés :

III.3.1. Etude viscosimétrique :

➤ **En absence de NaCl :**

La figure 22 décrit la variation de la viscosité réduite des copolymères HPAM0,4 et HPAM1,0 en fonction de leurs concentrations à $T=25^{\circ}\text{C}$, en absence de NaCl.

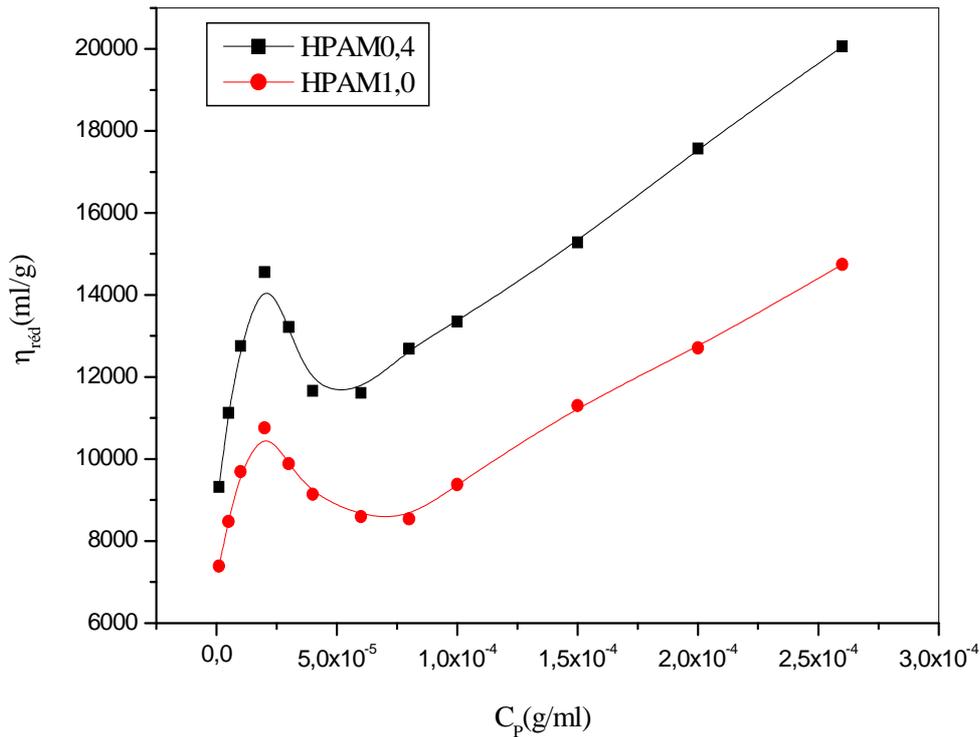


Figure 22 : Variation de la viscosité réduite du copolymère en fonction de sa concentration en solution aqueuse à $T=25^\circ\text{C}$ et en absence de NaCl.

Les deux copolymères HPAM0,4 et HPAM1,0 présentent la même variation de leurs viscosités réduites en fonction de C_p , on observe trois domaines sur les deux courbes :

➤ **Domaine I :**

Dans ce domaine, la viscosité réduite augmente avec la concentration [28], ce domaine correspond à des solutions très diluées de particules ellipsoïdales ou cylindriques [29]. Ce phénomène n'est observé que dans le cas des polyélectrolytes de haut poids moléculaire pour des concentrations très faibles [30], il reste indétectable dans le cas des polymères de faible masse [31].

➤ **Domaine II :**

On observe dans ce domaine que la viscosité réduite croît par dilution, ce comportement typique de polyélectrolytes est habituellement observé en absence de sel, il se produit à cause de l'extension des chaînes où elles trouvent l'espace pour s'allonger et adopter la conformation de cylindre rigide allongé, ce phénomène a été observé par Peiffer et al. [32], Liu et al. [33], et Aseyev et al. [34] pour différentes familles de polyélectrolytes.

➤ **Domaine III :**

Dans ce domaine la viscosité réduite croît rapidement en fonction de la concentration en polymère où les chaînes s'enchevêtrent sans ordre comme les chaînes neutres. Elles forment alors un réseau temporaire, ce qui augmente la viscosité. Ce domaine est très peu étudié, les macroions ont une conformation gaussienne et sont enchevêtrés ; la solution a ici des propriétés identiques à celles du polymère neutre de formule voisine [29].

Si on compare les valeurs de viscosités réduites des deux copolymères pour la même concentration, on trouve que les viscosités du HPAM0,4 majorent dans tout le domaine de concentration, cela est relié au rôle des contre-ions qui neutralisent la charge du polyelectrolyte. Quand la chaîne est fortement chargée, le potentiel électrostatique est important et les contre-ions restent liés à la chaîne. Ce phénomène, connu sous le nom de condensation de Manning [35], ou condensation des contre-ions, implique que la chaîne possède une charge effective plus faible que la charge nominale due aux monomères ionisés.

Ce phénomène réduit également les répulsions électrostatiques entre les monomères chargés et par la suite une diminution de la viscosité [36].

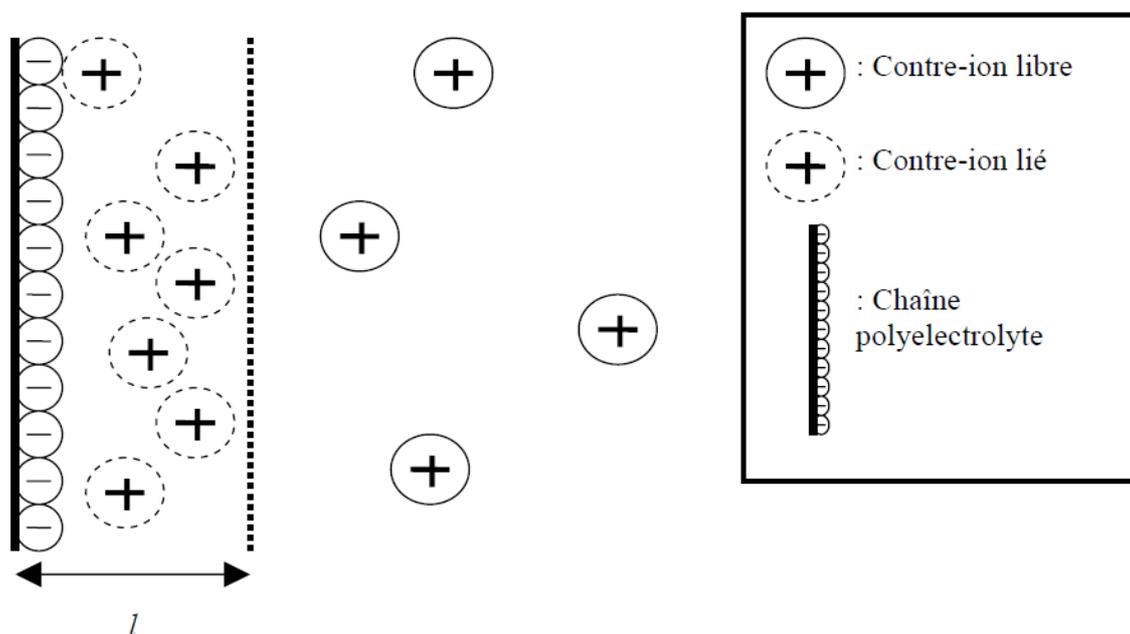


Figure 23 : Illustration de la condensation de Manning [36]

V. F. Kurenkov et al. [37] ont démontré que la viscosité réduite des copolymères d'acrylamide et acrylate de sodium augmente avec le taux d'hydrolyse jusqu'à une valeur

critique de 20%, puis elle voit une diminution au dessus de cette valeur, la viscosité réduite est maximale à un degré d'hydrolyse de 20%, ils ont supposé que cette composition des macromolécules correspond à la relation optimale entre la densité de charge et la flexibilité des chaînes, leurs résultats sont en accord avec les résultats décrits dans l'étude [38].

➤ **En présence de NaCl 0,1M:**

Les figures 24 et 25 représentent la variation de la viscosité réduite des copolymères HPAM0,4 et HPAM1,0 ; respectivement, en fonction de leurs concentrations à $T=25^{\circ}\text{C}$, en absence et en présence de NaCl.

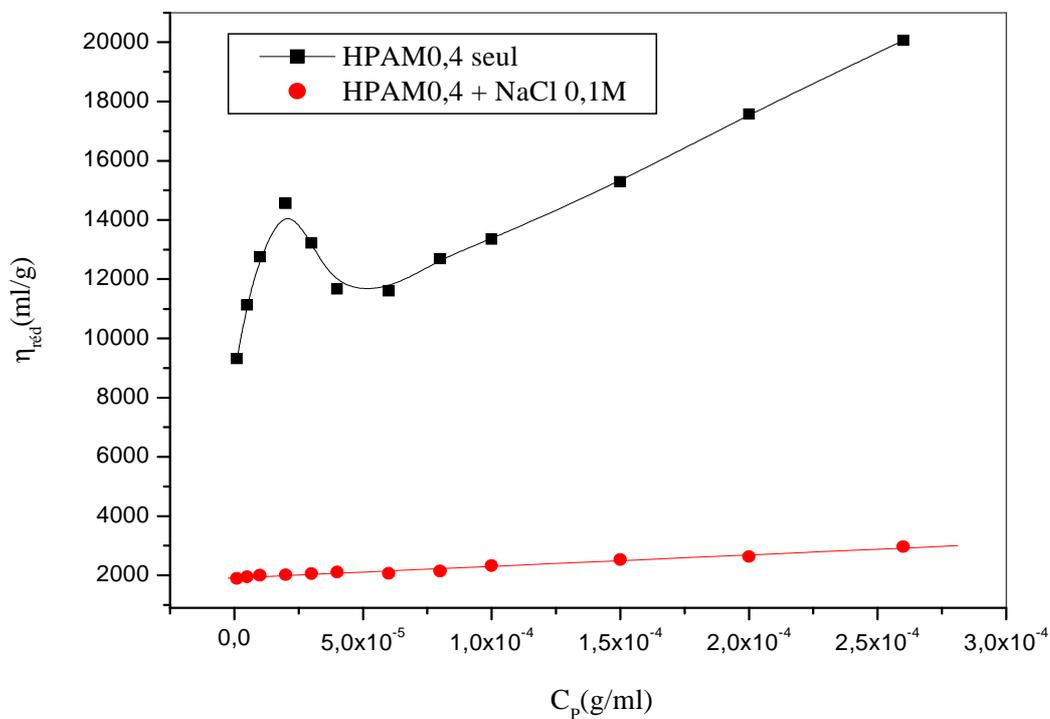


Figure 24 : Variation de la viscosité réduite du copolymère HPAM0,4 en fonction de sa concentration en solution aqueuse à $T=25^{\circ}\text{C}$.

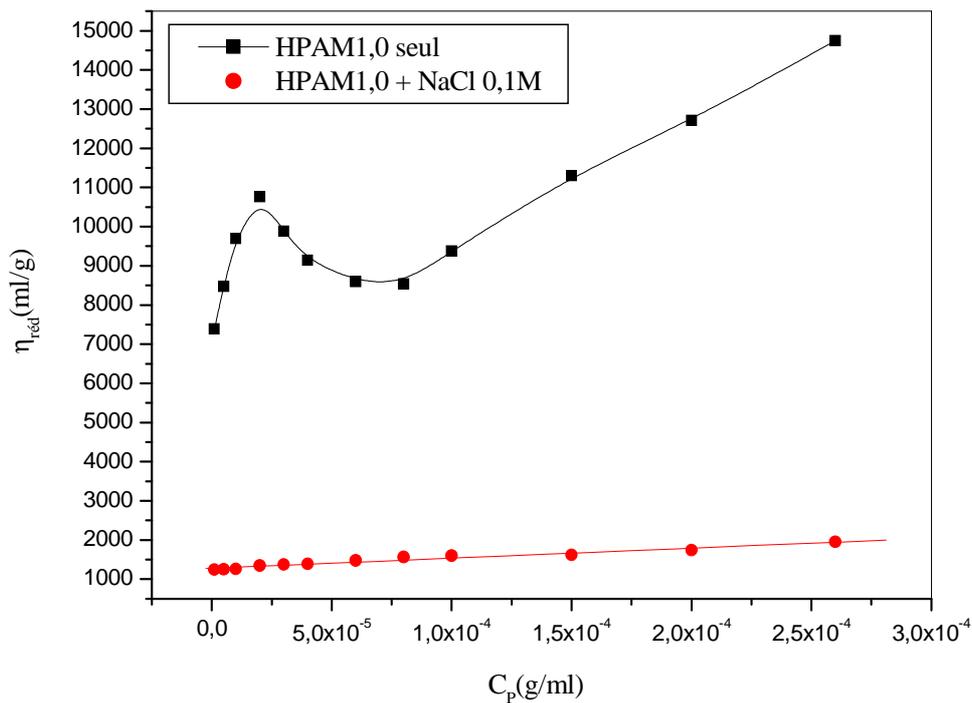


Figure 25 : Variation de la viscosité réduite du copolymère HPAM1,0 en fonction de sa concentration en solution aqueuse à $T=25^\circ\text{C}$.

L'ajout de NaCl dans les solutions des copolymères réduit leurs viscosités. Cela s'explique par l'augmentation de la force ionique des solutions qui modifie notablement le volume hydrodynamique des polyélectrolytes. L'écrantage des charges diminue les répulsions électrostatiques et contribue à la contraction de la chaîne. Elle adopte le comportement d'un polymère neutre, ce phénomène a été remarqué dans plusieurs études[39,40].

➤ **Effet de NaCl sur la viscosité:**

La figure 26 décrit la variation de la viscosité réduite des copolymères HPAM0,4 et HPAM1,0 en fonction de la concentration de NaCl à $T=25^\circ\text{C}$, pour $C_p=2 \cdot 10^{-4}$ g/ml.

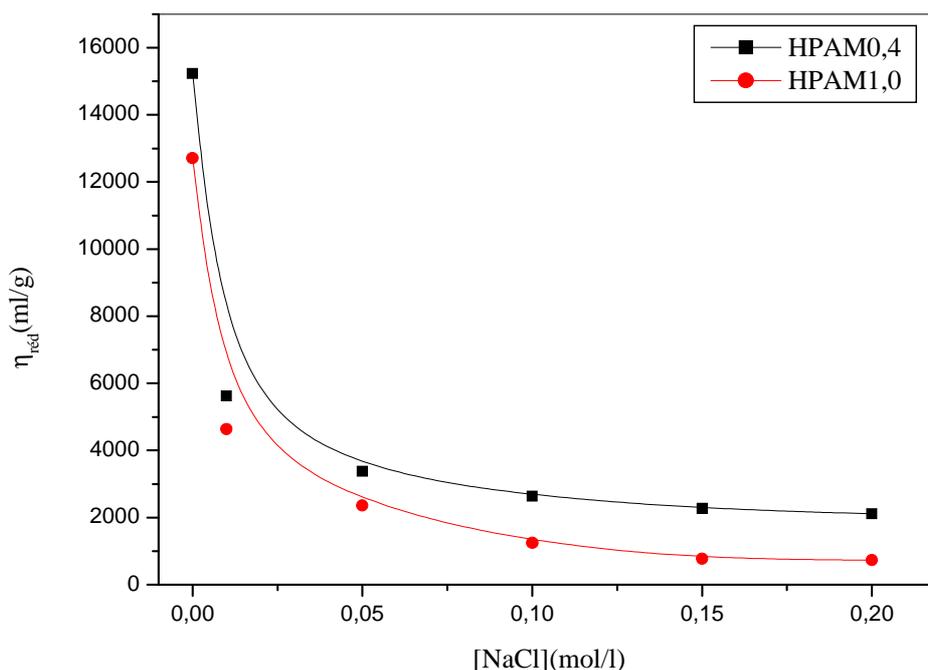


Figure 26 : Variation de la viscosité réduite des copolymères HPAM0,4 et HPAM1,0 en fonction de la concentration du NaCl en solution aqueuse à $T=25^{\circ}\text{C}$. $C_p=2 \cdot 10^{-4}$ g/ml.

Il est connu que l'addition d'un électrolyte simple à la solution du polyélectrolyte augmente la force ionique du système et augmente aussi le nombre de contre-ions mobiles, ce qui fortifie l'interaction entre les contre-ions et les chaînes du polymère et l'effet d'écrantage électrostatique cause un affaiblissement de la force répulsive entre les monomères chargés, ce qui mène à la contraction de la macromolécule et par la suite une chute de la viscosité réduite [41].

Quand une petite quantité de sel est ajoutée, une importante contraction de la macromolécule est remarquée qui se traduit par une chute de la viscosité. Cette chute est importante lorsque les degrés d'ionisation et d'hydrolyse sont élevés [2], les courbes de la viscosité prennent la même allure pour les deux copolymères (HPAM0,4 et HPAM1,0), en effet, elle diminue d'une manière exponentielle, mais il est clair que l'effet de sel est plus prononcé dans le cas du HPAM1,0 parce qu'il est plus chargé que HPAM0,4.

III.3.2. Etude conductimétrique :

La figure 27 décrit la variation de la conductivité des copolymères HPAM0,4 et HPAM1,0 en fonction de leurs concentrations à $T=25^{\circ}\text{C}$, en absence de NaCl.

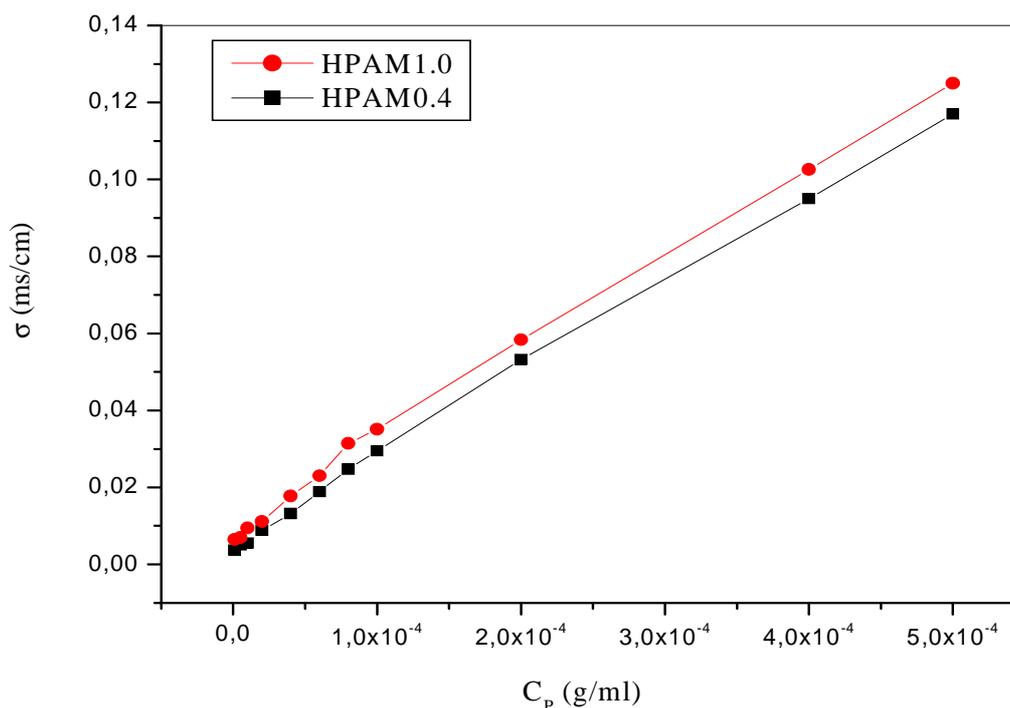


Figure 27 : Variation de la conductivité des copolymères HPAM0,4 et HPAM1,0 en fonction de leurs concentrations en solution aqueuse à $T=25^\circ\text{C}$, en absence de NaCl.

La courbe représentative montre que plus la concentration en polymère augmente plus le nombre de charges augmentent ce qui induit une augmentation de la conductivité de cette solution. Cette étude a été effectuée en absence de sel ajouté, car la présence de ce dernier rends les valeurs de conductivités du polymère seul incomparables devant celles en présence de sel [42,43].

Les valeurs de conductivité du copolymère HPAM1,0 sont supérieures à celles du HPAM0,4 car il est plus chargé, et par la suite le nombre de sites ioniques est plus important.

III.3.3. Gonflement des polyacrylamides partiellement hydrolysés :

Ces copolymères présentent des propriétés de gonflement très intéressantes à cause de la présence des groupes chargés (acrylates de sodium) sur leurs chaînes polymériques. Les degrés de gonflement de ces copolymères ont été déterminés par la méthode [44] décrite dans le chapitre précédent.

Le tableau suivant résume les résultats du gonflement des deux copolymères :

Tableau 4 : Résultats du gonflement des HPAM.

Produit	w_s (g)	w_g (g)	D_g
HPAM0,4	0,00375	0,11670	30,1
HPAM1,0	0,00756	0,22233	28,4

Le gonflement énorme de ces copolymères résulte de la répulsion électrostatique entre les chaînes polymères comme il représente le schéma suivant :

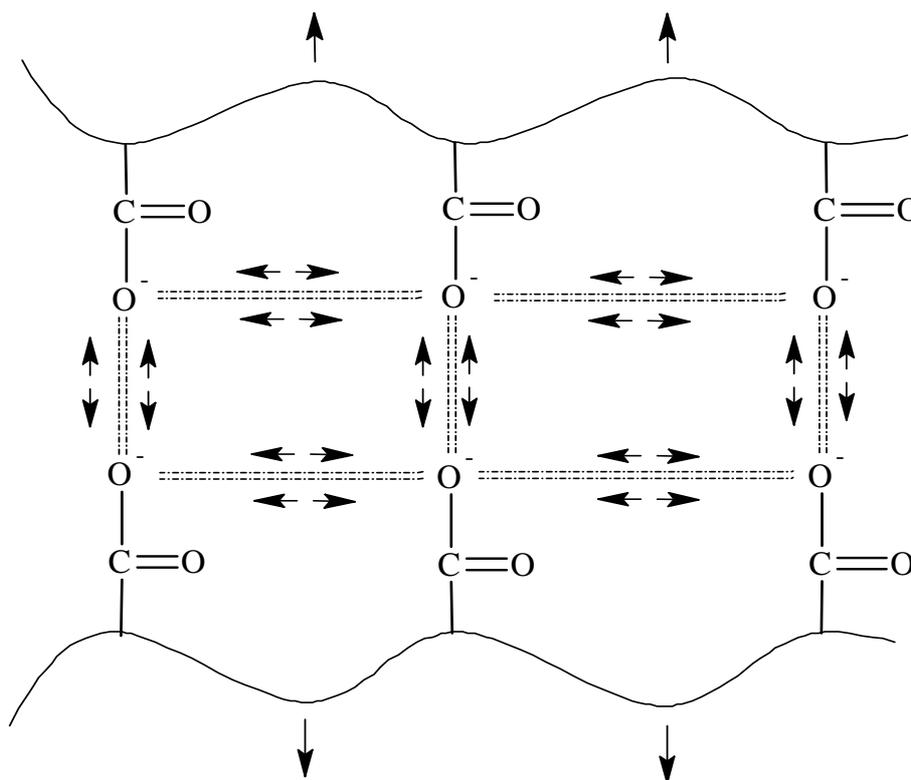


Figure 28 : Représentation schématique des forces répulsives existant entre les groupes acrylates

Cette répulsion est plus forte dans le cas du HPAM0,4 ; l'augmentation de la force ionique augmente l'ionisation du polyelectrolyte menant à une activité élevée du gonflement [45,46]. Cependant, une fois que le polymère est fortement chargé, un accroissement ultérieur de la force ionique cause son dégonflement en raison de l'effet d'écrantage exercé par les contre-ions [47], comme il est le cas du copolymère HPAM1,0 ; la répulsion entre les groupes chargés est affaiblie par les contre-ions condensés sur les chaînes (condensation de Manning), ce qui cause une contraction de la macromolécule.

Références bibliographiques

- [1] N.D. Truong, J.C. Galin, J. François, Q.T. Pham, *Polymer*, 27, 459 (1986).
- [2] Kevin C. Taylor, Hisham A. Nasr-EI-Din. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 12 9-23 (1994).
- [3] N.D. Truong, J.C. Galin, J. François, Q.T. Pham, *Polymer*, 27, 467 (1986).
- [4] Fun Sin'-to and Te-Shchu-kou, *Khim. Tekhnol. Polim.*, no. 9. pp. 80-94 (1959).
- [5] Muller, G., Laine, J.P., and Fenyo, J.C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, vol. 17, pp. 659-672 (1979).
- [6] Klein, J. and Heitzman, R., *Makromol. Chem.*, vol. 179, no. 8, pp. 1895-1904 (1978).
- [7] Plate, N.A., Litmanovich, A.D., and Noa, O.V., *Makromolekulyarnye reaktsii (Macromolecular Reactions)*, Moscow: Khimiya, (1977).
- [8] Korosteleva, E.A. and Mishchenko, K.P., *Zh. Prikl. Khim.*, vol. 53, no. 8, pp. 1921-1923 (1980).
- [9] Went, P.M., Evans, R., and Nappe, D.H., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, vol. 49, pp. 159-167 (1975).
- [10] Higuchi, M. and Senju, R., *Polym. J.*, vol. 3, no. 3, pp. 370-377 (1972).
- [11] Fuoss, R.M., Watanabe, M., and Coleman, B.D., *J. Polym. Sci.*, vol. 48, pp. 5315 (1960).
- [12] Truong N.D., Galin J.C., and Francois J., *J. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 3, pp. 459-466 (1986).
- [13] Nagase, K. and Sakaguchi, K., *J. Polym. Sci., part A*, vol. 3, pp. 2475-2482 (1965).
- [14] Acrus, C.L., *J. Chem. Soc.*, , no. 3, pp. 2732-2736 (1949).
- [15] Pinner, S.H., *J. Polym. Sci.*, vol. 10, no. 4, pp. 379-384 (1953).
- [16] Kulicke, W.H. and Horl, H.H., *Colloid. Polym. Sci.*, vol. 263, no. 7, pp. 53-54 (1985).
- [17] Zil'berman, E.N., Starkov, A.A., and Gladyshev, N.M., *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, vol. 18, no. 6, pp. 453-454 (1976).
- [18] Savitskaya, M.N. and Kholodova, Yu.D., *Poliakrilamid (Polyacrylamide)*, Kiev: Tekhnika, (1969).
- [19] Kurenkov, V.F., Aleeva, Yu.V., Zabbarov, A.N., and Myagchenkov, V.A., *Zh. Prikl. Khim.*, vol. 65, no. 11. pp. 2543-2546 (1992).
- [20] Maurer, J.J., Barvey, G.D., and Klemann, J.P., *Proc. Am. Chem. Soc.*, vol. 55, pp. 705-709 (1986).

- [21] Kurenkov, V.F., Baiburdiv, T.A., and Stupen'kova, L.L., *Zh. Prikl. Khim.*, vol. 58, no. 3, pp. 701-703 (1985).
- [22] Kurenkov, V.F., Baiburdiv, T.A., and Stupen'kova, L.L., *Zh. Prikl. Khim.*, vol. 62, no. 8, pp. 1901-1903 (1989).
- [23] Marina, N.G. and Monakov, Yu.V., *Khimiya i fizikokhimiya vysokomolekulyarnykh soedinenii* (Chemistry and Physical Chemistry Macromolecular Compounds), Ufa: Inst. Khimii, pp. 116-146 (1976).
- [24] Norris M. V., Snell F.D., and Hilton C. L. (Eds.), *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Wiley- Interscience, New York, 4, 160-180 (1967).
- [25] Labrot, V.; *Structure chimio-mécanique entretenues*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2004.
- [26] Esau Arinaitwe, Marek Pawlik. *Int. J. Miner. Process.* 91: 50–54 (2009)
- [27] Kulicke, W. M. and Hörl, H.H. *Colloid and Polymer Science*, 263: 530–540 (1985).
- [28] Muthukumar, M. *J. Chem. Phys.* 107, 2619 (1997).
- [29] C. WOLFF Colloque C2, supplément au n° 6, Tome 39, page C2-169 (Juin 1978).
- [30] Cohen J., Priel Z., and Rabin Y., *Viscosity of dilute polyelectrolyte solutions*, *J. Chem. Phys.*, 88, 7111-7115 (1988).
- [31] M. Ebrahim Zeynali, Ahmad Rabii, and Habibollah Baharvand. *Iranian Polymer Journal / Volume 13 Number 6* (2004)
- [32] Peiffer D.G. and Lundberg R.D., *Solution properties of ion-containing polymers in polar solvents*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 22, 1757-1773, 1984.
- [33] Liu X., Hu O., and Tong Z., *Viscosity behavior of polyelectrolyte copolymers containing sulfonate groups in mixed organic solvents*, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 35, 1433-1438 (1997).
- [34] Aseyev V., Klenin S.I., and Tenhu H., *Conformational changes of a polyelectrolyte in mixtures of water and acetone*, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 36, 1107-1114 (1998).
- [35] Manning G.S., *J. Chem. Phys.*, 51, 954 (1969).
- [36] Miquelard-Garnier G., Creton C., Hourdet D., *Soft Matter*, 5 (4), 1112-1123 (2008) .
- [37] V. F. Kurenkov, S. V. Snigirev, F. I. Churikov, A. A. Ruchenin, and F. I. Lobanov. *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 74, No. 3, pp. 445-448 (2001).
- [38] Ahmad Rabiee, M. Ebrahim Zeynali, Habibollah Baharvand. *Iranian Polymer Journal* 14 (7), 603-608 (2005)
- [39] Thierry Schwartz, Jeanne Francois. *Makromol. Chem.* 182,2757-2773 (1981)

- [40] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières. *European Polymer Journal* 43: 540–549 (2007).
- [41] Yang Lijiang and Yang Yajiang. *Chinese Journal of Polymer Science*. Vol 16. N°2 (1998).
- [42] Bouras B. *Mémoire de Magister*. Algérie: Tlemcen; 2008.
- [43] Bekkouche M. *Mémoire de Magister*. Algérie: Tlemcen; 2008.
- [44] H.Bahaj, R.Benaddi, M.Bakass, C.Bayanea & J.P. Bellat. *JEEP* 2009, 00018 (2009).
- [45] Arsenin Ng L-T, Nguyen A D. *Proc Rad Tech Asia* 03: 669-672 (2003).
- [46] Peppas N A, Khare A R. *Adv Drug Deliv Rev*; 11: 1-35 (1993).
- [47] Khare A R, Peppas N A. *Biomaterials*; 16: 559-567 (1995).

CONCLUSION GENERALE

La polymérisation radicalaire de l'acrylamide en solution aqueuse dans les conditions adiabatiques, en utilisant le persulfate d'ammonium comme initiateur, a été réalisée. Cette technique de polymérisation nous a permis d'obtenir des polymères de très grandes masses moléculaires et les produits obtenus ont été parfaitement caractérisés.

Afin de confirmer le bon déroulement de la polymérisation, nous avons caractérisé les polymères obtenus par plusieurs techniques : la résonance magnétique nucléaire de proton, la spectroscopie Infra-Rouge à la transformée de Fourier, la viscosimétrie et enfin la technique potentiométrique.

La résonance magnétique nucléaire de proton et la spectroscopie Infra-Rouge confirment la présence des groupes acrylamides sur les chaînes polymériques, tandis que la viscosimétrie et la potentiométrie assurent l'absence des charges sur le squelette macromoléculaire.

Les masses moléculaires moyennes des polyacrylamides obtenus par cette méthode ont été déterminées, en solution aqueuse, par viscosimétrie à 25°C, à l'aide de l'équation de Mark-Houwink ; nous avons montré que la masse augmente en diminuant la concentration de l'initiateur, la plus grande masse viscosimétrique obtenue dépasse 5.10^6 g/mol.

Les degrés de gonflement des polyacrylamides ont été déterminés, cette étude montre que le degré de gonflement augmente avec la masse moléculaire moyenne.

La réaction d'hydrolyse basique du polyacrylamide, en solution aqueuse, par la soude à 60°C a été étudiée, la cinétique de cette réaction a été suivie viscosimétriquement et potentiométriquement pour différents rapports molaires agent hydrolysant/polymère, en absence et en présence de sel. Cette cinétique confirme qu'il s'agit bien d'une réaction autoretardée en fonction de la conversion des groupes acrylamides aux groupes acrylates due au phénomène de répulsions électrostatiques, l'ajout de sel accélère l'hydrolyse à cause de l'écrantage électrostatique.

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés ou les copolymères d'acrylamide et acrylate de sodium ont été préparés par hydrolyse basique du polyacrylamide neutre par la soude à 60°C.

Les taux d'hydrolyse ont été déterminés par conductimétrie et par spectroscopie Infra-Rouge.

L'apparition des bandes caractéristiques des fonctions acrylates sur les spectres Infra-Rouge des copolymères HPAM0,4 et HPAM1,0 est une preuve de la bonne démarche de la réaction de l'hydrolyse basique du polyacrylamide.

Nous avons étudié le comportement de ces copolymères en solution aqueuse par viscosimétrie et conductimétrie à 25°C.

L'étude viscosimétrique permet de déduire que ces deux copolymères présentent un caractère polyélectrolyte en solution aqueuse.

L'ajout de sel à la solution du polyélectrolyte augmente la force ionique et réduit les répulsions électrostatiques et confère au polyélectrolyte un comportement d'un polymère neutre.

La conductivité de ces copolymères en solution aqueuse augmente avec leurs concentrations à cause de l'augmentation du nombre de charges.

Le gonflement des copolymères HPAM0,4 et HPAM1,0 est plus important que celui du polymère parent (neutre) à cause de la présence des groupes chargés. Le copolymère HPAM1,0 présente un gonflement moins important que celui du HPAM0,4 car il est fortement chargé, et l'effet d'écrantage causé par les contre-ions conduit à un dégonflement du copolymère.

ملخص

يتعلق عملنا بتركيبية البولي أكريلاميد في أوضاع عازلة حراريا، دراسة خصائصه في المحاليل المائية و تحلله المائي بهيدروكسيد الصوديوم تحت درجة 60°م. بعد البحوث المرجعية المتعلقة بتركيبية البولي أكريلاميد، سلوكه في الحالة المحايدة و الحالة المشحونة، تحليله القاعدي في وسط مائي. أجرينا بلمرة الأكريلاميد تحت ظروف عازلة حراريا قدر الامكان و قمنا بدراسة خصائص البوليميرات الناتجة: اللزوجة، الكتلة المولية و قدرة إمتصاص الماء المعير عنها بالإنتفاخ. بعد إجراء دراسة الـ PAM المحايد، انتقلنا إلى دراسته في الحالة السالبة بواسطة تحلل مائي جزئي بـ NaOH تحت درجة 60°م. درسنا هذا التفاعل نوعيا: دراسة تغيرات اللزوجة و الـ pH بدلالة الزمن، و كميًا: بتحضير بوليميرين مختلفين في درجة التحلل: HPAM0.4 و HPAM1.0. بعد تحديد مستوى تحلل كل بوليمير وجدنا أن سلوكهما مختلف تماما عن سلوك البوليمير الأصلي المحايد PAM. أثبتت الدراسات الزمنية أن وجود الملح يحفز على تنقل الأيونات OH⁻ و يسرع التحلل القاعدي للـ PAM. الدراسة الزوجية لهذين البوليميرين تبين أن لهما سلوك بولي إلكتروليت (متعدد الشحن) في غياب الملح، في حين أن وجوده يسبب حجب شحن الـ HPAM و يمنحهما سلوك بوليمير محايد، بيد أن دراسة الناقلية تبين أن ناقلية هذا النوع من البوليميرات متزايدة خطيا بدلالة تركيزها.

الكلمات المفتاحية: أكريلاميد، بلمرة في أوضاع عازلة حراريا، بولي أكريلاميد، تحليل قاعدي، بولي أكريلاميد محلل جزئيا.

RESUME

Notre travail porte sur la synthèse du polyacrylamide dans les conditions adiabatiques, l'étude de ses propriétés en solution aqueuse et son hydrolyse par NaOH à 60°C.

Après une recherche bibliographique approfondie sur la synthèse du PAM, son comportement à l'état neutre et chargé, son hydrolyse basique en milieux aqueux, on a effectué la polymérisation adiabatique de l'acrylamide de façon à optimiser ses conditions et on a étudié le comportement des polymères qui en résultent : la viscosité, la masse et le gonflement. Après avoir étudié le polyacrylamide neutre, on a basculé vers sa forme anionique par hydrolyse basique partielle par NaOH à 60°C. On a étudié cette réaction qualitativement : études cinétiques viscosimétrique et potentiométrique, et quantitativement : préparation de deux copolymères de taux de charges différents : HPAM0,4 et HPAM1,0. Après avoir déterminé leurs taux d'hydrolyse, on a trouvé que leur comportement est totalement différent de celui du PAM neutre de départ.

Les études cinétiques montrent que la présence de sel facilite la mobilité des ions OH⁻ et accélère l'hydrolyse basique du PAM.

L'étude viscosimétrique de ces copolymères présente un comportement polyélectrolyte en absence du sel, mais la présence de ce dernier écrante les charges des HPAM et leur confère un comportement d'un polymère neutre, tandis que l'étude conductimétrique montre que la conductivité des HPAM augmente linéairement avec leur concentration.

Mots clés : Acrylamide, Polymérisation adiabatique, Polyacrylamide, Hydrolyse basique, Polyacrylamide partiellement hydrolysé.

ABSTRACT

Our work concerns the synthesis of the polyacrylamide in adiabatic conditions, study of its properties in aqueous solution and its hydrolysis by NaOH at 60°C.

After a detailed bibliographical research on the synthesis of the PAM, its behavior at the neutral and charged state, its alkaline hydrolysis in aqueous solution, we carried out the adiabatic polymerization of acrylamide in order to optimize its conditions, and we studied the behavior of the resulting polymers: the viscosity, molecular weight and swelling. After having studied the neutral polyacrylamide, we passed to its anionic shape by partial alkaline hydrolysis with NaOH at 60°C. We studied this reaction qualitatively: kinetic viscosimetric and potentiometric studies, and quantitatively: preparation of two copolymers having different degree of hydrolysis: HPAM0.4 and HPAM1.0. After having determined their level of hydrolysis, we found that their behavior is completely different to the parent neutral PAM.

The kinetic studies show that the presence of salt facilitates the mobility of the ions OH⁻ and accelerates the alkaline hydrolysis of PAM.

The viscosimetric study of these copolymers presents a polyelectrolyte behavior in absence of salt, but its presence screens the charges of the HPAM and confer them a behavior of neutral polymer, while the conductimetric study shows that the conductivity of the HPAM increases linearly with their concentration.

Key words: Acrylamide, Adiabatic polymerization, Polyacrylamide, Alkaline hydrolysis, Partially hydrolyzed polyacrylamide