



République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret
كلية علوم المادة
Faculté des sciences de la Matière
Département de Chimie



Mémoire

Présenté par :

Rekia KADDOURI
Kheira BELLABES

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Chimie des Polymères

Thème

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'HOMO- ET CO-
POLYMÈRES À BASE D'ACIDE ACRYLIQUE POUR
APPLICATION ANTI-DÉPÔT

Soutenu le : Mardi 09/06/2015 à 08^{hr}30^{min}

Devant le jury:

Mr. A. Kadari

Mr. B. Daho

M^{elle}. M. Henni

Mr. A. Bouaziz

MCA

MAA

MAA

MAA

Président

Examinateur

Examinatrice

Directeur de Mémoire

2014/2015

أعوذ بالله من الشيطان الرجيم

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَعَلَى الثَّلَاثَةِ الَّذِينَ خُلِفُوا حَتَّىٰ إِذَا ضَاقَتْ عَلَيْهِمُ الْأَرْضُ بِمَا رَحُبَتْ وَضَاقَتْ عَلَيْهِمْ
أَنْفُسُهُمْ وَظَنُّوا أَن لَّا مَلْجَأَ مِنَ اللَّهِ إِلَّا إِلَيْهِ ثُمَّ تَابَ عَلَيْهِمْ لِيَتُوبُوا إِنَّ اللَّهَ هُوَ التَّوَّابُ
الرَّحِيمُ (118)

يَا أَيُّهَا الَّذِينَ ءَامَنُوا اتَّقُوا اللَّهَ وَكُونُوا مَعَ الصَّادِقِينَ (119)

مَا كَانَ لِأَهْلِ الْمَدِينَةِ وَمَنْ حَوْلَهُمْ مِنَ الْأَعْرَابِ أَن يَتَخَلَّفُوا عَن رَّسُولِ اللَّهِ وَلَا
يَرْغَبُوا بِأَنْفُسِهِمْ عَن نَّفْسِهِ ذَٰلِكَ بِأَنَّهُمْ لَا يُصِيبُهُمْ ظَمَأٌ وَلَا نَصَبٌ وَلَا مَخْمَصَةٌ فِي
سَبِيلِ اللَّهِ وَلَا يَطَّوْنُ مَوْطِنًا يَغِيظُ الْكُفَّارَ وَلَا يَنَالُونَ مِنْ عَدُوِّ نَيْلًا إِلَّا كُتِبَ لَهُم بِهِ
عَمَلٌ صَالِحٌ إِنَّ اللَّهَ لَا يُضِيعُ أَجْرَ الْمُحْسِنِينَ (120)

وَلَا يُنْفِقُونَ نَفَقَةً صَغِيرَةً وَلَا كَبِيرَةً وَلَا يَقْطَعُونَ وَادِيًا إِلَّا كُتِبَ لَهُم لِيَجْزِيَهُمُ اللَّهُ
أَحْسَنَ مَا كَانُوا يَعْمَلُونَ (121)

التوبة

اللهم انك قلت وقولك الحق:

إنا كفيناك المستهزئين

اللهم اكفنا شرهم و كيدهم و تولهم بما توليت به كل جبار عنيد

انك تقدر ولا نقدر

و لا حول ولا قوة إلا بالله

وحسبنا الله و نعم الوكيل

Mot de l'Encadreur

A. BOUAZIZ

Remerciement

*Nos remerciements vont en premier lieu à **ALLAH** le tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la santé pour réaliser ce travail.*

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de chimie de la graduation de la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret.

Nos remerciements vont à notre encadreur Monsieur Abdelkader BOUAZIZ, qui nous a confié ce sujet, pour ses conseils, ses encouragements, sa patience et son soutien et l'aide précieuse qu'il nous a apporté lors de la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons nos remerciements aux membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'évaluer ce travail : Mr. A. kadari, M^{elle}.M .Henni, et Mr. B. Daho.

Tous les membres du département sciences de la matière sont vivement remerciés après toutes ces années d'études. On tient aussi à remercier les techniciens du laboratoire pour leurs aides.

Nos collègues de classe spécialement sont aussi remercier pour leurs présences et encouragement.



Dédicaces

A mes chers parents :

Lazreg et yamina

Sources de mes joies, secrets de ma force

Vous serez toujours le modèle

Papa, dans ta détermination, ta force et ton honnêteté

Maman dans ta bonté, ta patience et ton dévouement pour

Nous

Merci pour tous vos sacrifices pour que vos enfants

Grandissent et prospèrent

Merci de trimer sans relâche, malgré les péripéties de la vie

Au bien être de vos enfants

Merci d'être tout simplement mes parents

C'est à vous que je dois cette réussite

Et je suis fière de vous l'offrir

A mes sœurs : **Fatiha, Soumia, Sara, Nabila, Aya**

et leur familles

A Mes frère,: **Omar . Abderrezak, Nacer, Okba, Lazreg et Abdelfatah**

A toutes les familles : **KADDOURI et BESGHIER**

A mes amis : **Amina, Aicha, Najat, Nacera, Nadia, Zineb, soumia, Houria, Yattou, Hadjira, Fatima, Hanane, Meriem, souad, Karima, Safia, Manel, Fatiha, Latifa, Om**

Elkheir

Ali, Ahmed, youcef, Abdelhak, Houcine, Hakim, Feres

Vous avez toujours été présents pour les bons conseils.

Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours au

Long de ma vie professionnelle et personnelle.

Veillez trouver dans ce modeste travail ma reconnaissance pour

Tous vos efforts.

Ρεκτα



Dédicace

Je dédie ce modeste travail, le fruit de 18 ans des études, en signe de reconnaissance et de respect :

A la mémoire de mon père Mohamed, prions avec faveur pour le repos de son âme, que Dieu clément lui accorde sa sainte miséricorde et l'accueille en son vaste paradis.

A la source de tendresse, de générosité et de bonheur, à celle qui a consacré sa vie pour que je réussisse dans tout ce que j'entretiens, à toi très chère mère Yamina je pris dieu de te préserver.

A mes chères sœurs Zohra ,Aouda, Rekia, Zamaria et Halima

.

Mes chers frères Nacer, Benaouda, Noureddine, **Lazreg**, Laid, Lazreg

Les enfants Marwa, Abderrahman, Mohamed, Yahia, Amine, Amina, Ines, Salsabil, Abdeldjallil.

Ames amies : Khairour, Soumia, Fatma, Houria, Hadjira, Yattou, Souad, Hanane, Meriem. Dalila.

Sarah

Résumé

Résumé

RESUME :

Ce travail porte sur la synthèse du polyacrylique acide PAAC, l'étude de ses propriétés en solution aqueuse.

Après une recherche bibliographique approfondie sur la synthèse du PAAC. On a synthétisé un homopolymère qui est l'Acide Polyacrylique et deux copolymères sont (Acide Acrylique avec l'Acide Cinnamique AC et Acide Acrylique avec Anhydride Maléique MAh), cette préparation des polymères à partir d'un oxydant persulfate d'ammonium $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ en présence d'un réducteur méta bisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ plus le monomère acide acrylique dans un milieu inerte pendant, 1 h à une température 30°C . la copolymérisation est menée sous les mêmes conditions, avec les monomères AC et MAh à l'état neutre et chargé on effectue la polymérisation d'AAC de façon à optimiser ces conditions et on a étudié le comportement de polymère et les comportements de deux copolymères [AAC-AC] et [AAC-MAh].

Leur application, Anti-dépôt résulte a été démontré, d'après le dosage par conductimétrie d'un sel de caractère basique que le polymère fait l'attraction des minéraux dans l'eau naturel. Les polymères ont été caractérisés par : la spectroscopie infrarouge IR .

Abstrat

Abstrat :

This work deals with the synthesis of polyacrylic acid PAAC, The study of its properties in aqueous solution.

After biobibliographique research on the synthesis of PAAC. A homopolymer was synthesized which is polyacrylic acid and copolymers are two Acrylic acid with acid Cinnamic AC Acrylic Acid and Maleic Anhydride with MAh) the preparation of the polymers from an oxidized ammonium persulfate $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ in the presence of sodium meta bisulphate reducing $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ plus monomer acrylic acid in an inert medium for, 1 h à température juin 30°C .la copolymérisation is Mené sous les Mêmes conditions, with AC monomers and MAh in the neutral state and the polymerization charge is made AAFC ways to optimize these conditions and polymer behavior was studied and behavior

Two copolymers [AAC-AC] and [AAC-MAh].

their application, Anti-deposit result was demonstrated by the assay by conductivity of a basic character of the polymer salt as an attraction in the natural mineral water.

The polymers were characterized by IR infrared spectroscopy.

ملخص

يتناول هذا العمل تركيب حمض polyacrylique ودراسة خصائصه في محلول مائي

بعد بحث النظري على تركيب المبلور المتجانس حمض polyacrylique و نوعان من بوليمرات (حمض اكريليك مع حمض سيناميك و حمض الاكرليك مع اهدريد مالييك

لتحضير التبلور راجع الى مؤكسد بارسيلفت الامنيوم $NH_4S_2O_8$ مع وجود المرجع ميتا بيسلفات الصوديوم $Na_2S_2O_5$ مع إضافة حمض الاكرليك في ظروف بيئية خامدة خلال ساعة عند درجة الحرارة 30 درجة مئوية

البلورة تجري في نفس الشروط مع وجود المبلوران في حالة الحيادية و الشحنة، إن أداء التبلور حسن

ولقد درسنا سلوك المبلورات المنتجة واستعمالاتها في مكافحة الترسبات الموجودة في نظام سير الماء في القنوات

بعد الزيادة المتواصلة للجرعة بواسطة الناقلية للملح ذو ميزة قاعدية حيث ان المبلور يعمل على قبض المعادن المتواجدة في الماء الطبيعي

المبلورات تتحقق وتبين في وجود الاشعة تحت الحمراء

Sommaire

Sommaire :

Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Liste des tableaux	
Liste des figures.	
Les Abréviations.	
Introduction Générale.....	1

Chapitre I : Rappels bibliographique

I.1 Différentes Classes De Polymère.....	4
I.1.1 l'origine Des Polymères.....	4
I.1.2 La Fonctionnalité Du Motif Monomère.....	4
I.1.3 La Structure Chimique.....	4
I.1.4 le Type De Polymérisation.....	4
I.2. Classification Des Réactions De Polymérisation.....	4
I.3. Réactions De Polymérisation Par Etapes (Polycondensation)	5
I.3.1 Caractères Généraux.....	5
I.3.1.1 Polymérisation De Molécules Bifonctionnelles.....	5
I.3.1.2 Polymérisation De Molécules De Fonctionnalité Supérieure A Deux.....	5
I.3.2 Polymérisation Par Etapes De Monomères De Fonctionnalité Supérieure A Deux.....	6
I.4. Réactions De Polymérisation En Chaîne.....	6
I.4.1 Caractères Généraux.....	6
I.4.2 Polymérisation Radicalaire.....	8
I.4.2.1 Amorçage.....	8
I.4.2.2 Propagation.....	9
I.4.2.3 Réactions De Transfert, De Terminaison Et D'inhibition	10
I.4.3 Polymérisation Ionique.....	11
I.5. Techniques De Polymérisation.....	12
I.5.1 Polymérisation En Masse.....	12
I.5.2 Polymérisation En Solution.....	13
I.5.3 Polymérisation En Suspension.....	14
I.5.4 Polymérisation En Emulsion.....	15
I.5.5 Polymérisation En Phase Gazeuse.....	15
I.5.6 Comparaison Des Différentes Méthodes.....	16
I. Les Applications	18

Sommaire

I.1. Anti-Dépôt.....	18
I.2. Copolymère Paa Pav Dans Le Domaine Biomidical	19
I.3. Le comportement électrochimique de l'acide de polyacrylic a enveloppé des électrodes de l'or: Une l'application doit retirer les ions lourds du métal de l'eau résiduelle.....	20
<i>Chapitre II :Partie Experimental</i>	
II.1. Appareillage et Méthode.....	23
II.1.1 Gel-déGel (Cryostat).....	23
II.2. Conductimétrie.....	23
II.2.1.Appareillage Utilisé.....	25
II.3.LA SPECTROSCOPIE INFRA- ROUGE A LA TRANSFORMEE DE FOURIER.....	25
II.4. Manipulation	26
II.4.1 Procédure de polymérisation	26
II.5. Copolymérisation	28
<i>Chapitre III: Résultats et Discussion</i>	
III.1. Les masses des polymères	31
III.2. Conductimètre	33
Les Graphes.....	39
Les Spectre (FT-IR).....	45
Les Tableaux.....	49
Conclusion.....	39

Liste des figures :

Liste des figures :

Figure 1 : Route de la Polymérisation

Figure 2 : Spécialité de la polymérisation radicale vivante

Figure3 :La polymérisation radicale de vie disponible Conventionnelle *de vs* traite

Figure 4 :L'atome Transfère la publication de la Polymérisation et les citations Radicaux jusqu'au 26 décembre 2010.

Figure 5 : Mécanisme simplifié d'ATRP

Figure 6 : Citation de la polymérisation et publications de RAFT jusqu'au 26 décembre 2010

Figure 7 : Equilibre central de RAFT

Figure 8 : Choix de l'agent de RAFT

Figure 9 : Schéma d'une cellule électrolytique

Figure10 : Exemples de valeurs des vibrations de valence Techniques expérimentales

Figure11 : acide acrylique de 0,5g d'oxydent dans l'eau lais

Figure12 : acide acrylique de 0,41g d'oxydent dans l'eau lais

Figure13 : acide acrylique de 0,5g d'oxydent dans l'eau distillé

Figure14 : acide acrylique de 0,41g d'oxydent dans l'eau distillé

Figure15 : copolymérisation (acide acrylique et acide cinnamique1g) dans l'eau distillée

Figure16 : copolymérisation (acide acrylique et acide cinnamique0, 5g) dans l'eau distillée

Figure17 : copolymérisation (acide acrylique et acide cinnamique1, 5g) dans l'eau distillée

Figure18 : copolymérisation (acide acrylique et acide cinnamique1g) dans l'eau lais

Figure19 : copolymérisation (acide acrylique et anhydride malique0, 5) dans l'eau distillée

Figure20 : copolymérisation (acide acrylique et anhydride malique 1g) dans l'eau distillé

Figure21 : copolymérisation (acide acrylique et anhydride malique 1,5g) dans l'eau distillé

Figure 22: copolymérisation (acide acrylique et anhydride malique 1g) dans l'eau lais

Figure 23 : le rendement de polymère PAA

Figure 24 : le rendement de copolymère AAC+AC

Figure25 : le rendement de copolymère AAC+MAh

Figure26 :volume max de Na_2CO_3 en fonction de la concentration des polymères dans l'eau distillé

Figure27 : Volume max de Na_2CO_3 en fonction de la concentration des polymères dans l'eau lais

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

Tableau 1 : les quantités des produits pour la synthèse de polymérisation.

Tableau2 : Description des essais de la polymérisation

Tableau3 : les quantités des manières pour préparer l'eau lais

Tableau 4: polyacide acrylique1 à masse d'oxydant $m=0,5g$

Tableau5 : polyacide acrylique1 à masse d'oxydant $m=0,41g$

Tableau6 : copolymère (acide acrylique et acide cinnamique1g)

Tableau7 : copolymère (acide acrylique et acide cinnamique0,5g)

Tableau8 : copolymère (acide acrylique et acide cinnamique1,5g)

Tableau 9: copolymère (acide acrylique et anhydride malique 1g)

Tableau10 : copolymère (acide acrylique et anhydride malique 0,5g)

Tableau11 : copolymère (polyacide acrylique et anhydride malique 1,5g)

Tableau 12: Acide polyacrylique de masse 0,5g de l'oxydant

Tableau13 : acide poly acrylique de masse 0,41g d'oxydant

Tableau14: copolymère (acide acrylique et acide cinnamique1g)

Tableau15 : copolymère (polyacide acrylique et anhydride malique1g)

Tableau16 : le rendement de polymère PAA

Tableau17 : le rendement de copolymère AAC+AC

Tableau18 : le rendement de copolymère AAC+MAh

Tableau19 :volume max de Na_2CO_3 en fonction de la concentration des polymères dans l'eau distillé.

Tableau20 :volume max de Na_2CO_3 en fonction de la concentration des polymères dans l'eau lais

Les Abréviations

Les abréviations :

AAC : Acide Acrylique

PAA : Acide Polyacrylique

AC : Acide Cinnamique

MAh : Anhydride Maléique

R: résistance de la solution

K: constante de cellule

σ : conductivité de la solution

ρ : résistivité de la solution

λ_i : leur conductivité molaire

Introduction Générale

Introduction générale:

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 [16].

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.

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.

Les polyacryliques acides 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 flocculant des minéraux, anticorrosion utilisés dans le domaine de biomédicale, revêtement, applications anti dépôt.

Introduction Générale

Poly (acide acrylique) (PAA ou Carbomer) est le nom générique pour les polymères de poids moléculaire élevé de synthèse de l'acide acrylique.

Ce travail est composé de 3 chapitres :

➤Le premier chapitre de ce travail est consacré à l'étude bibliographique permettant de mieux appréhender, de façon générale les concepts théoriques de base des polymères.

➤Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit partie expérimentales.

➤Dans le troisième chapitre on présente Résultats et discussion

Introduction

général

Chapitre I :
Rappels
Bibliographiques

I.1 Différentes classes de polymères

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le type de polymérisation, comme base de la classification.

Selon :

I.1.1 l'origine des polymères, on peut les classer en synthétiques, naturels et artificiels, ces derniers résultant de la modification chimique des polymères naturels, le squelette macromoléculaire étant préservé lors de cette modification.

I.1.2 La fonctionnalité du motif monomère, nous permet de classer les polymères en linéaires et tridimensionnels, mais certaines structures intermédiaires (polymères ramifiés, polymères lamellaires) ne peuvent que difficilement être assimilées à l'une ou l'autre catégorie.

I.1.3 La structure chimique, des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères. Néanmoins, certains copolymères à blocs ou greffés présentent des propriétés qui les rapprochent plus des mélanges d'homopolymères que des copolymères statistiques.

Enfin,

I.1.4 le type de polymérisation, n'est pas plus sélectif car certains polymères peuvent être obtenus aussi bien par *polymérisation en chaîne* que par *polycondensation*. Chaque classification montre rapidement une limite et c'est essentiellement en fonction des applications que telle classification sera préférée à telle autre.

I.2. Classification des réactions de polymérisation

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation du composé macromoléculaire, on distingue traditionnellement deux types principaux de réactions de polymérisation :

— les polymérisations par étapes, le plus souvent appelées polycondensations, pour lesquelles la formation de la macromolécule résulte de la réaction par étapes entre fonctions réactives portées par les molécules monomères ou polymères ;

— les polymérisations en chaîne pour lesquelles un centre actif initial unique (ion ou radical ou complexe organométallique) permet la formation d'une chaîne polymère. Les premières se comportent comme de simples réactions équilibrées entre groupements fonctionnels alors que les secondes possèdent les caractéristiques des réactions en chaîne.

Les polymérisations par étapes interviennent dans la préparation des polyesters, polyamides, polyuréthanes, phénoplastes, aminoplastes, résines époxydes, etc.

Les réactions de polymérisation en chaîne interviennent dans la polymérisation des monomères éthyléniques (vinyliques, acryliques, allyliques, diéniques, etc.) et celle des hétérocycles et assimilés (époxydes, lactames, siloxanes, aldéhydes, etc.).

La préparation de certains polymères tridimensionnels (thermodurcis) peut faire intervenir successivement les deux types de réactions.

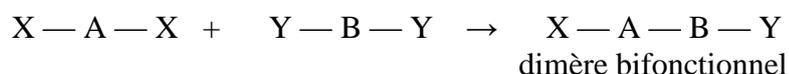
I.3. Réactions de polymérisation par étapes (Polycondensation)

I.3.1 Caractères généraux

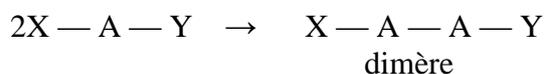
Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité ≥ 2). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. Les condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule.

I.3.1.1 Polymérisation de molécules bifonctionnelles

a) Deux monomères possédant chacun un type de fonction :



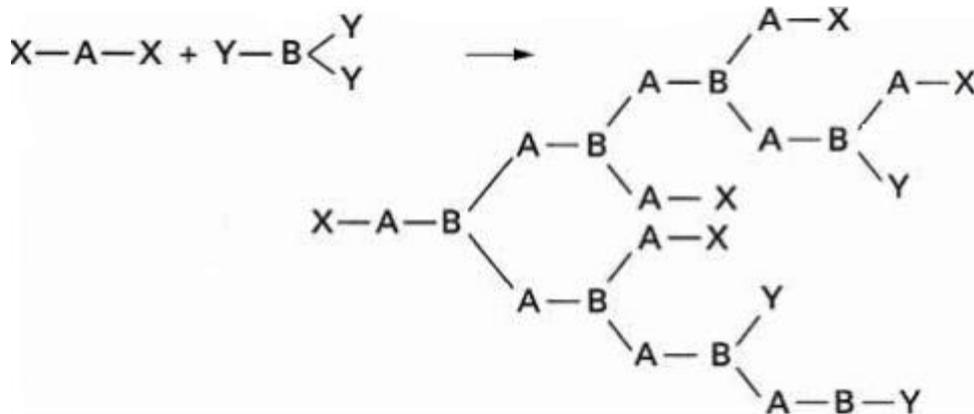
b) Un seul monomère possédant les deux fonctions réactives :



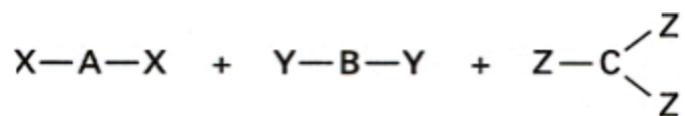
Dans les deux cas, le processus conduit à des macromolécules linéaires.

I.3.1.2 Polymérisation de molécules de fonctionnalité supérieure à deux

La réaction entre un monomère bifonctionnel et un monomère trifonctionnel conduit à un réseau tridimensionnel :



La Réticulation : est également obtenue lorsque l'on introduit un tiers constituant réactif trifonctionnel dans un mélange bifonctionnel :



I 3.2 Polymérisation par étapes de monomères de fonctionnalité supérieure a deux

Les résines thermodurcies sont en général des polycondensats tridimensionnels obtenus à partir de monomères de fonctionnalité moyenne supérieure à deux :

$$\bar{f} = \left(\sum_i N_i f_i \right) / \left(\sum_i N_i \right)$$

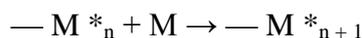
Où N_i est le nombre de moles des espèces de fonctionnalité f_i . Toutefois, la réticulation ne doit être obtenue qu'au moment de la mise en œuvre du matériau. Il est donc important, lors de la synthèse de ces résines, d'arrêter la polymérisation avant que la gélification se produise, conduisant à un produit infusible et insoluble.

Les prépolymères commerciaux sont obtenus en arrêtant la réaction soit avant le degré d'avancement critique (p_c) correspondant au début de la gélification, soit au voisinage de ce degré critique. Dans la pratique, ce stade est déterminé soit de façon empirique (fluidité du milieu), soit à partir de calculs approchés permettant de prévoir la valeur de p_c (équation de Carothers, théorie statistique de Flory [9]).

I.4. Réactions de polymérisation en chaîne

I.4.1 Caractères généraux

Une réaction de polymérisation en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule M est additionnée sur un centre actif porté par la chaîne macromoléculaire en cours de croissance. Si l'on appelle une chaîne active pour laquelle $DP = n$, la polymérisation peut être schématisée par :



* désigne un centre actif radicalaire, cationique, anionique ou organométallique.

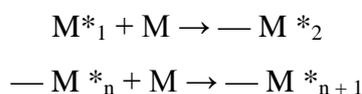
Amorçage

Ce terme désigne la réaction au cours de laquelle une molécule monomère M est transformée en centre actif M*₁.



Propagation (Ou Croissance)

Il s'agit de l'étape au cours de laquelle se répètent un grand nombre d'additions successives de molécules monomères sur le centre actif ainsi formé :

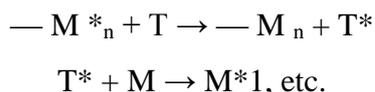


Terminaison

Cette étape peut donner lieu :

- soit à la disparition du centre actif

$$-M^*_n \rightarrow -M_n \text{ (terminaison de chaîne cinétique)}$$
- soit à son transfert sur une autre molécule du milieu, laquelle, à son tour, génère une nouvelle chaîne



(terminaison de la macromolécule sans qu'il y ait terminaison de la chaîne cinétique).

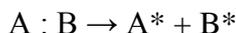
Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des motifs successifs, on peut classer toute polymérisation en chaîne dans l'un des sous-groupes suivants :

- polymérisation radicalaire ;
- polymérisation anionique ;
- polymérisation cationique ;
- polymérisation par coordination (amorcée par des complexes des métaux de transition).

Dans le premier cas, le centre actif est un radical libre. Dans les trois derniers cas, l'extrémité active de la macromolécule peut être associée à un contre-ion ou bien à un complexe de coordination. C'est le dernier type de polymérisation qui, à présent, est le plus important sur le plan industriel.

I.4.2 Polymérisation radicalaire

Le centre actif est constitué par un groupement moléculaire porteur d'un électron non apparié, espèce de grande réactivité que l'on obtient généralement par rupture homolytique d'une liaison covalente au sein des molécules d'amorçeur et de monomère :



Ces radicaux libres donnent lieu à diverses réactions que nous retrouverons au cours des différentes étapes de la polymérisation en chaîne : addition, élimination, combinaison, transfert.

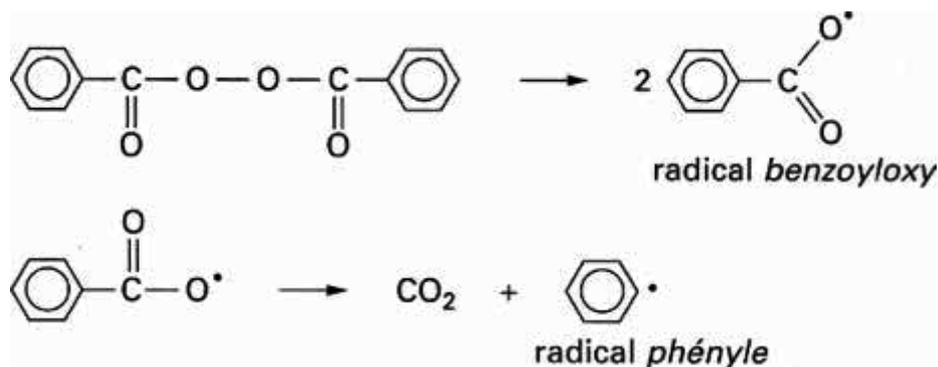
I.4.2.1 Amorçage

La formation d'un radical libre primaire R^* , à partir duquel se propage la polymérisation, nécessite un apport énergétique destiné à rompre une liaison covalente de l'amorçeur. Certains groupements moléculaires, instables, se décomposent relativement facilement ; c'est le cas :

- ✓ **Des peroxydes et hydroperoxydes organiques** (utilisés entre 50 et 150°C)

Exemples :

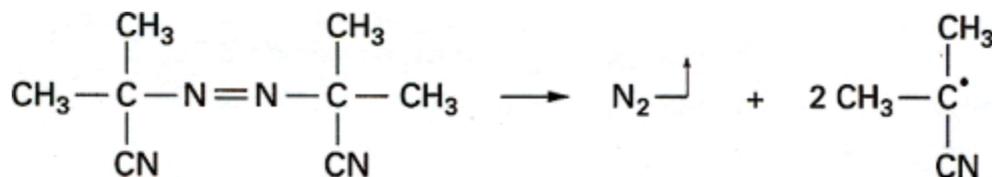
Le peroxyde de benzoyle :



- ✓ **Des azoïques** (utilisés entre 0 et 80°C)

Exemple :

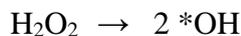
L'azo-bis (isobutyronitrile) (AIBN) :



✓ Des peroxydes minéraux et des persels

Exemples :

Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) :



On peut aussi générer des radicaux libres par réaction d'oxydo-réduction :

Exemples :

Sel ferreux + eau oxygénée :



I.4.2.2 Propagation

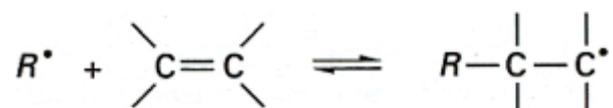
En raison de la très grande réactivité des radicaux libres qui propagent la réaction, le temps nécessaire à la formation d'une chaîne macromoléculaire est très court (une fraction de seconde).

On a constaté expérimentalement que les valeurs des constantes absolues de vitesse de propagation pour les monomères vinyliques sont d'autant plus élevées que le pouvoir stabilisant du substituant (effet inductif donneur, délocalisation) est faible.

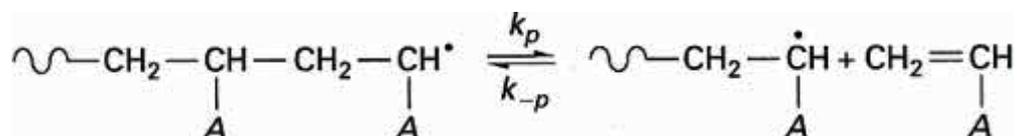
Le choix de l'amorceur est fait en fonction de la nature du milieu réactionnel (aqueux ou organique) et de la température souhaitée pour la polymérisation.

Le mécanisme de la réaction de polymérisation n'induit pas de structures stéréorégulières et les polymères obtenus par voie radicalaire sont généralement atactiques et donc – polyéthylène mis à part – non cristallins. Néanmoins, les répulsions stériques et électrostatiques au sein du centre actif et de la molécule du monomère entrant favorisent un enchaînement de type syndiotactique d'autant plus marqué que la température est basse.

Une des réactions caractéristiques des radicaux libres est la réaction d'élimination. En effet, l'addition de radicaux sur une double liaison



correspond à une variation négative de l'entropie et l'on peut prévoir une réversibilité de cette réaction par élévation de température. Avec les radicaux macromoléculaires, on a :



Avec :

k_p constante de vitesse de polymérisation,

k_p constante de vitesse de dépolymérisation.

Cette réaction d'élimination correspond à la dépolymérisation (ou dépropagation) et la température à laquelle la polymérisation devient thermodynamiquement impossible s'appelle la température plafond. Celle-ci est d'autant plus basse que la compression stérique du polymère est plus élevée.

Exemples de température plafond de monomères vinyliques polymérisés en masse :

— styrène.....310°C

— méthacrylate de méthyle220°C

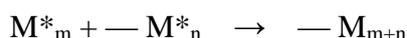
— méthylstyrène61°C

L'existence de cette température plafond joue un rôle prépondérant sur le processus de dégradation thermique de certains composés macromoléculaires.

I.4.2.3 Réactions de transfert, de terminaison et d'inhibition

On appelle réaction de transfert une réaction qui termine une macromolécule sans arrêt de la chaîne cinétique. Cela implique que l'espèce formée par la réaction de transfert est suffisamment réactive pour amorcer la croissance d'une nouvelle macromolécule. Les réactions de transfert peuvent se produire sur des fonctions portées par toute molécule présente dans le milieu réactionnel. Les transferts au monomère, à l'amorceur, au solvant, ou à toute molécule, autre que le polymère, présente dans le milieu réactionnel, donnent lieu à un abaissement de la masse molaire moyenne de l'échantillon car un seul centre actif initial peut ainsi conduire à la formation de plusieurs macromolécules. Par contre, les réactions de transfert inter- et intramoléculaire au polymère conduisent à des ramifications longues ou courtes dont le nombre par macromolécule dépend des vitesses relatives des réactions de transfert et de terminaison.

Les réactions de terminaison correspondent à une destruction des centres actifs et provoquent la disparition simultanée de deux radicaux libres. Selon que le mécanisme de la réaction est une combinaison :



ou bien une dismutation : $\text{---} M^*_m + \text{---} M^*_n \rightarrow \text{---} M_m + \text{---} M_n$

il se produit ou non un doublement statistique de la masse molaire.

Les vitesses relatives des réactions d'amorçage et de terminaison déterminent la cinétique globale de la polymérisation. L'amorçage nécessite une énergie d'activation élevée, alors que

l'énergie correspondant à la terminaison est très faible. En d'autres termes, si la formation des radicaux libres primaires est difficile, leur disparition se produit très facilement et il en résulte que la durée de vie des chaînes actives est très courte (1 s). Néanmoins la vitesse de terminaison diminue rapidement quand la viscosité du milieu croît, et la formation rapide de radicaux libres primaires (concentration élevée de l'amorceur, température élevée) peut conduire à une réaction en chaîne explosive. Les conditions de la polymérisation devront être calculées de telle manière que la vitesse de disparition des radicaux libres soit sensiblement égale à leur vitesse de formation (état quasistationnaire).

La polymérisation spontanée (parfois explosive) des monomères au cours du stockage peut être prévenue par addition de composés appelés inhibiteurs (polyphénols, amines aromatiques, etc.) qui peuvent transformer, au fur et à mesure de leur apparition dans le milieu, des radicaux libres actifs en radicaux libres inactifs pour la polymérisation.

I.4.3 Polymérisation ionique

Selon le signe de la charge portée par la chaîne croissante, on distingue :

✓ **les polymérisations cationiques**



✓ **les polymérisations anioniques**



(Met⁺ est en général un cation métallique).

En dehors de la production du caoutchouc SBR, du caoutchouc butyl et du copolymère à blocs styrène-butadiène (S-b-B) employé comme additif pour liant routier, les polymérisations ioniques sont relativement peu utilisées industriellement car elles nécessitent la présence de solvants organiques ; de plus, la récupération du polymère à partir des solutions en accroît le prix de revient.

En raison des possibilités de contrôle qu'elles apportent, on doit néanmoins s'attendre à un développement de ce type de polymérisation.

Signalons que certaines polymérisations ioniques peuvent, dans des conditions particulières, se dérouler sans réactions de transfert ni de terminaison (situation « vivante »), permettant la réalisation de copolymères diblocs ou triblocs relativement bien définis, ainsi d'ailleurs que celle de nombreuses autres architectures particulières.

Certaines polymérisations ioniques permettent d'obtenir une stéréorégularité élevée des unités constitutives. Ces polymérisations, appelées stéréospécifiques, se produisent selon un mécanisme dont la connaissance est encore imparfaite, mais le processus stéréorégulateur fait intervenir une

coordination du monomère au groupement actif porté par la chaîne en cours de croissance. Pour cette raison, on les appelle aussi polymérisations par coordination et, parmi elles, on distinguera en particulier les polymérisations amorçées par les complexes des métaux de transition.

En plus de l'intérêt des structures nouvelles (polyéthylènes linéaires, haute, moyenne et basse densités, polypropylène isotactique, etc.), l'utilisation des catalyseurs de polymérisation par coordination accélère ou même rend possible la polymérisation de certains monomères moins ou peu sensibles à l'action des amorceurs classiques (dérivés allyliques, par exemple).

Deux types principaux de catalyseurs, décrits ci-après, sont utilisés industriellement.

1. Les catalyseurs de Ziegler-Natta résultent de la complexation entre un dérivé alcoylé de métal léger des groupes I à III (Al surtout, mais aussi Be, Li...) et un halogénure d'un métal de transition des groupes IV à VIII (Ti, V, Zr...). Parmi les systèmes les plus utilisés, signalons le complexe $TiCl_3$, $Al(C_2H_5)_3$. L'effet stéréorégulateur est lié à la géométrie de l'atome de titane, le composé organoaluminique jouant le rôle d'agent alkylant favorisant la formation du centre actif primaire. Le système catalytique, insoluble, est généralement utilisé en suspension dans un hydrocarbure et est très sensible à la présence d'impuretés dans le milieu.

De nouveaux catalyseurs, voisins des précédents mais solubles dans le milieu réactionnel, associant des métallocènes et des méthylaluminoxanes, sont de plus en plus utilisés industriellement pour la production de polyéthylènes linéaires et le seront bientôt pour celle du polypropylène et du polystyrène syndiotactiques [10].

2. Les oxydes métalliques de certains métaux de transition (Ni, Co, Mo, Cr...), sur supports d'alumine ou de silice, sont généralement moins actifs que les catalyseurs de Ziegler-Natta. Ils sont néanmoins utilisés pour la polymérisation de l'éthylène sous basse pression car ils conduisent à des molécules presque parfaitement linéaires.

I.5. Techniques de polymérisation

Quel que soit le type de polymérisation (polymérisation en chaîne, polycondensation) auquel elles se rattachent, les réactions de synthèse industrielle des polymères sont effectuées selon cinq techniques principales : polymérisation en masse, en solution, en suspension, en émulsion, en phase gazeuse. Pour plus de détails, on pourra par exemple consulter les chapitres spécialisés du traité Génie des procédés : références bibliographiques [2] à [8].

I.5.1 Polymérisation en masse

Pour les polymérisations en chaîne, la méthode permet d'obtenir les masses molaires indispensables aux bonnes propriétés mécaniques, mais son défaut majeur est lié à l'importance du dégagement thermique. Dans le cas des polymérisations radicalaires en masse, l'élévation rapide de la viscosité du milieu provoque une autoaccélération [effet Trommsdorff] en cours de

réaction qui, non seulement, peut conduire à des macromolécules de masse élevée, à un élargissement très sensible de la distribution des masses molaires et à un arrêt de la polymérisation par prise en masse à conversion incomplète du (ou des) monomère(s), mais aussi à une perte de contrôle de la réaction. On pallie ces inconvénients (maîtrise du dégagement thermique et du degré de polymérisation) en effectuant la réaction en deux étapes : prépolymérisation jusqu'à 30 à 40 % de conversion, suivie d'une polymérisation finale du sirop dans un autre réacteur adapté au contrôle thermique de la réaction.

L'amorceur choisi doit être soluble dans le monomère et donc, le plus souvent, organosoluble.

À titre d'exemple, la méthode est employée pour la synthèse radicalaire du polystyrène. Le polymère est soluble dans son monomère et le milieu demeure homogène. La prépolymérisation, amorcée par un peroxyde organique, est effectuée sous contrôle précis de la température, puis la réaction est poursuivie jusqu'à conversion élevée (70 %) ou même presque complète, en soumettant le sirop, dans une série de réacteurs, à un gradient croissant de température. En fin de ligne, le polymère fluidifié est débarrassé du monomère résiduel, extrudé et granulé [6].

La polymérisation radicalaire en masse du chlorure de vinyle s'effectue, par contre, en milieu hétérogène. La technique demeure analogue, mais le système, prépolymérisé sous pression (température d'ébullition du monomère : -140 °C à la pression atmosphérique) jusqu'à 10 à 12 % de conversion, est une suspension de polymère insoluble dans le monomère. Les particules ont une granulométrie déterminée par la vitesse d'agitation dans le prépolymériseur et servent de semences pour la deuxième étape de la polymérisation effectuée en autoclave, sous agitation lente, jusqu'à 75 % de conversion. Le poly(chlorure de vinyle) pulvérulent est ensuite séparé de son monomère par simple dégazage. Pour certaines applications, la deuxième étape de la polymérisation en masse peut être réalisée sans agitation, par simple coulée du sirop prépolymérisé dans le moule approprié, suivie du traitement thermique nécessaire à l'achèvement de la polymérisation [fabrication des plaques de poly(méthacrylate de méthyle), par exemple].

I.5.2 Polymérisation en solution

La polymérisation en solution est effectuée cette fois en présence d'un solvant du polymère, dont le rôle essentiel est de permettre un contrôle de dégagement thermique lors de la réaction.

Plusieurs cas devront être distingués suivant que le polymère et l'amorceur sont, simultanément ou non, solubles ou insolubles dans le milieu réactionnel. À titre d'exemple, la polymérisation de l'éthylène peut être réalisée en solution dans un solvant hydrocarboné sous une pression de quelques mégapascals, en présence d'amorceurs de type Ziegler, à la condition de maintenir le milieu à une température suffisante pour que le polymère soit dissous (150 à 250 °C). Le système

catalytique est une suspension résultant de la réaction entre tétrachlorure de titane et l'alkylaluminium. Son activité est très élevée lorsque son support est de la silice ou du chlorure de magnésium par exemple, ce qui évite d'avoir à éliminer les traces demeurant dans le polymère. Le polyéthylène est aisément séparé du monomère résiduel et du solvant par dégazage et évaporation. On notera que le procédé conduit aussi bien au PE-HD, polyéthylène linéaire de haute densité et fortement cristallin, qu'aux PE-BDL et PE-MDL, copolymères linéaires (de basse et moyenne densités) de l'éthylène avec une α -oléfine (procédés DuPont, Dow, etc.). [5].

I.5.3 Polymérisation en suspension

Dans ce type de polymérisation, le monomère est insoluble dans un milieu dispersant, l'eau en général. L'amorceur n'est soluble que dans le monomère et chaque gouttelette de la suspension peut être considérée comme un système isolé de polymérisation en masse.

La viscosité du milieu varie peu pendant la conversion et les échanges de chaleur avec les parois du réacteur se font efficacement tout au long de la polymérisation. On évite la coalescence des gouttelettes (10 à 1 000 μ m de diamètre) en cours de polymérisation en utilisant un agent de suspension, généralement un polymère hydrosoluble, et en maintenant une agitation appropriée. En fin de réaction (à taux de conversion élevé), la suspension est lavée et les particules de polymère (diamètre : 0,1 à 1 mm) sont séparées et séchées. À titre d'exemple, ce procédé est industriellement utilisé pour la synthèse radicalaire du polystyrène expansible, ou encore pour celle du poly(chlorure de vinyle), méthode la plus importante en tonnage.

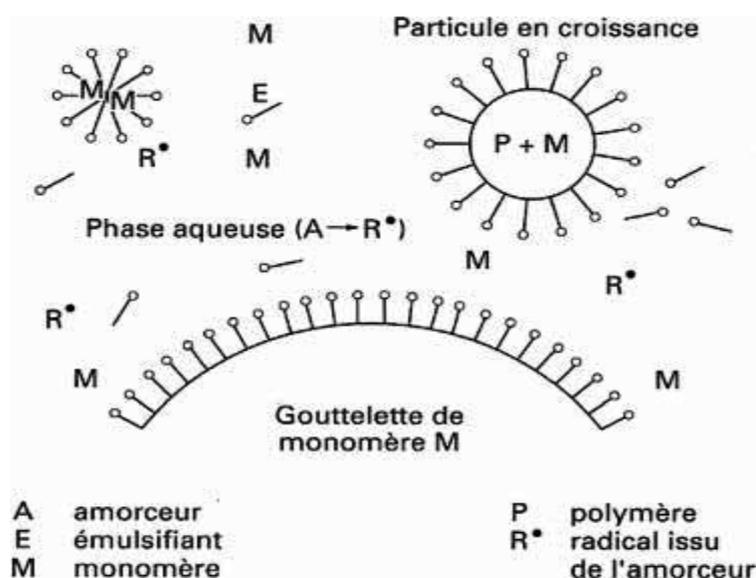


Figure 1 : Principe de la polymérisation en émulsion

I.5.4 Polymérisation en émulsion

Bien qu'il semble voisin du précédent, ce procédé de polymérisation en est tout à fait différent. Le monomère, pratiquement insoluble dans le milieu dispersant (eau), est maintenu sous forme d'émulsion micellaire grâce à un agent tensioactif et à une agitation adaptée. Le système d'amorçage est soluble dans l'eau et non plus dans le monomère (par exemple, systèmes rédox, persulfates, etc.). L'agent émulsifiant (tensioactif anionique, cationique ou non ionique) comporte dans sa molécule une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Il se forme ainsi dans l'eau des agrégats micellaires de molécules d'émulsifiant contenant des monomères dans leur partie hydrophobe. Le monomère sera donc présent sous trois formes :

- ✓ gouttelettes en suspension (« réservoirs ») ;
- ✓ émulsion micellaire ;
- ✓ faible fraction dissoute dans la phase aqueuse.

On admet actuellement que l'amorçage de la polymérisation se produit dans l'eau (nucléation homogène) et que les oligoradicaux formés pénètrent et activent les micelles (figure1). Celles-ci s'enrichissent en polymère au détriment des gouttelettes-réservoirs par diffusion du monomère à travers la phase aqueuse. Ces micelles se transforment en particules contenant du monomère et du polymère et, si leur taille augmente, leur nombre demeure sensiblement constant durant la majeure partie de la polymérisation. Ce procédé permet d'avoir simultanément une vitesse et un degré de polymérisation élevés, ce qui n'est pas possible avec les autres méthodes.

En fin de réaction, le polymère se présente sous forme d'une émulsion stable de fines particules (latex) qui peut être utilisée telle quelle ou qui peut être coagulée [8].

I.5.5 Polymérisation en phase gazeuse

Ce type de réaction peut être rattaché au procédé de polymérisation en masse, en milieu hétérogène. Le monomère est, cette fois, introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide finement divisé (quelques micromètres), suffisamment efficace et donc en concentration suffisamment faible pour qu'il ne soit pas nécessaire de l'extraire ultérieurement du polymère. La technique est celle du lit fluidisé où l'introduction du monomère, au sein de la masse catalytique, permet à la fois l'agitation du milieu (suspension des particules de catalyseur dans le courant gazeux), la régulation de dégagement thermique dû à la polymérisation et le contact étroit entre le gaz et la particule solide de polymère en croissance. Le catalyseur solide est introduit en continu et le monomère résiduel est recyclé, tandis que le polymère soutiré sous forme de poudre à la base du réacteur est, après dégazage, directement utilisable. Ce type de polymérisation, mis en œuvre pour les oléfines légères (éthylène, propylène), ne nécessite que des températures modérées

(80 à 100 ° C), de faibles pressions (2 à 4 MPa), de faibles quantités de catalyseur et ne fait pas intervenir de séparation de diluant ou de solvant. Développé par BASF [15] pour le polypropylène par catalyse Ziegler modifiée, et par Union Carbide [5] pour le polyéthylène haute densité avec un catalyseur au chrome sur un support, il a permis des réductions considérables d'investissements.

Les points délicats demeurent toutefois la haute productivité indispensable du catalyseur (par exemple : 600 kg de polymère par gramme de chrome, pour le PE-HD), et la régulation de température nécessaire pour assurer une distribution constante des masses molaires. L'extension du procédé au polyéthylène basse densité linéaire constitue une simplification importante par rapport aux procédés conventionnels « haute pression » [5].

I.5.6 Comparaison des différentes méthodes

Le tableau suivant indique les diverses techniques utilisées pour la synthèse des polymères les plus courants. De façon générale, les polycondensations sont effectuées en masse ou en solution (réactions faiblement exothermiques), les polymérisations radicalaires par l'un des cinq procédés, choisi suivant le type de polymère désiré (par exemple, les polymères à bonnes propriétés optiques sont préparés en masse) et les polymérisations ioniques uniquement en solution organique puisque l'eau désactive les amorceurs cationiques, anioniques ou de Ziegler.

Polymérisation en...	masse	solution	suspension	émulsion	phase gazeuse	
Polystyrène	++		++	+		Polymérisations en chaîne
Poly(chlorure de vinyle)	+		++	+		
Polyéthylène	++	+	++		++	
Polypropylène	++ (2)		++		++	
ABS (1)				++		
Poly(méthacrylate de méthyle)	++		+			
Polyisobutène		++ (3)				
Poly(téréphtalate d'éthylène) (4)	++					Polymérisations par étapes
Polyamide 6-6	++	+				
Phénoplastes		++				
Aminoplastes		++				
Polyuréthanes	++					
(1) Poly(butadiène- <i>g</i> -(styrène-co-acrylonitrile)) avec <i>g</i> : greffé.		(3) Avec précipitation du polymère dans le milieu.				
(2) Suspension dans le monomère liquide.		(4) Nomenclature officielle IUPAC, en désaccord avec celle préconisée par l'ISO.				

Tableau: Techniques de préparation de quelques polymères commerciaux ++ méthode principale + méthode secondaire

I. Les Applications de polyacide acrylique**I.1. Anti-dépôt :**

Dans les systèmes de refroidissement, les ions de calcium dans l'eau de source se concentrent progressivement par évaporation pendant leur fonctionnement et peut réagir avec le dioxyde de carbone dissous dans l'air pour former CaCO_3 qui précipite, en particulier dans un échangeur de chaleur, ce qui peut avoir des effets néfastes notamment sur l'efficacité et réduire le blocus d'échange de chaleur de la tuyauterie. Un inhibiteur de tartre est ajouté pour supprimer telle formation. Divers réactifs ont été proposés comme un inhibiteur tel que les Électrolytes polymères tels que les polyacrylates (PAA, moléculaires poids dans la gamme de 5000-6000) qui sont le plus largement utilisé en raison de leur pouvoir d'inhibition à haute échelle et leur compatibilité l'environnementale.

Les changements dans la structure cristalline et de la morphologie de CaCO_3 induite par PAA ont été étudiés intensivement par rapport à la bio minéralisation.]. Le mécanisme détaillé Toutefois, n'a pas été complètement élucidé. La concentration optimale de PAHAS signalés à être de 10 ppm ou 10^{-4} M comme une concentration en monomère. Une concentration plus faible de l'PAA ne peut pas inhiber efficacement la formation de tartre, alors qu'une concentration plus élevée est défavorable conduisant a des effets tels que la gélification. La concentration de PAA dans les systèmes de conduite est modifiée par évaporation de l'eau périodique, si nécessaire, PAA sont ajoutés pour compenser pour la perte. Adéquatement la surveillance la concentration PAA devrait minimiser le dépôt et de réduire les consommations de PAA et de l'eau, tout en assurant une inhibition suffisante de la formation de tartre Les méthodes de contrôle classiques à cette fin sont classés en quatre groupes:

- (1) La surveillance d'un changement spectral causé par l'interaction de PAA avec un certain complexe réactif métallique (par exemple, $\text{Fe}^{3+} + \text{-SCN-}$, $\text{Hg}^{2+} + \text{-diphenylcarbazide}$)
- (2) Le suivi de la concentration d'un traceur ajouté dans proportion de PAA par potentiométrie ou spectrophotométrie (Par exemple, Li^+ , K^+ , Br^- , I^- , un ion de métal de transition, colorant). Suivi de l'intensité de la fluorescence émise par une balise lié de façon covalente à PAA. Le suivi d'un changement de caractéristique spectroscopique sur l'interaction de PAA avec un colorant metachromic ou fluoro- chromes ou un changement de turbidité sur l'interaction de PAA avec un tensioactif cationique.

-l'inconvénient essentiel commun à toutes ces méthodes est la détermination de la concentration totale de PAA. Une partie du PAA est censé interagir avec Ca^{2+} et, le cas échéant, CaCO_3 ou de son précurseur et de perdre l'effet d'inhibition. L'efficacité d'inhibition ne dépend pas sur le total,

mais sur la concentration libre de PAA. En fait, le dépôt de tartre se produit même dans le cas où il y a assez de présence d'PAA comme une concentration totale. Suivi de la concentration libre ou «efficace» est donc très demandé. Dans des travaux précédents, l'ion à l'état solide des électrodes sélectives sur la base de sulfures mixtes ont été utilisés pour montrer les potentialités qui reflètent adéquatement les concentrations libres d'ions métalliques en métal dans des solutions tampons et les concentrations libres de ligands dans des solutions tampons ligand. Dans le présent document, ce dur système de détection est appliqué pour surveiller la concentration libre du PAA. Tout d'abord, le potentielle d'un ion cuivre-sélectif électrode (Cu-ISE) a été examiné en ce qui concerne une série de di carboxylates pour valider le système de surveillance. Deuxièmement, les équilibres de complexations entre PAA et Cu^{2+} ou Ca^{2+} ont été analysés. Enfin, le système de surveillance en utilisant comme Cu^{2+} une sonde a été optimisé et appliqué pour déterminer l'efficacité concentration de PAA dans les solutions d'échantillons sous conditions variables [17].

Chapitre II :
Partie
expérimentale

II.1. Appareillage et méthode

II.1.1 Gel-dégel (Cryostat)

Le cryostat Julabo SP 50 pour le séchage de l'oxygène cette appareil d'après l'opération de gel et dégel Les cryothermostats à circulation JULABO pour chauffer et refroidir.

Ces appareils sont conçus pour mettre en température des circuits externes et également mettre directement en température dans le bain. Ces appareils se déclinent avec différentes puissances. Ils disposent de grandes puissances de chauffage ou de refroidissement pour des temps de mise en température au plus court.

D'après l'opération de gel /dégel est un phénomène de dépression d'aspiration d'eau qui se développe au niveau de l'interface eau -glace, la dynamique du changement d'état eau liquide glace créé un champ de pression qui entraîne l'eau vers la zone de congélation et après déposé dissoudre la solution glace et on suite crée le vide pour bien sécher

II.2. Conductimètre

La conductivité électrique s'explique par le déplacement des 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 cour contraire.

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance R de la solution piégée dans la cellule de mesure .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 (Figure 9).

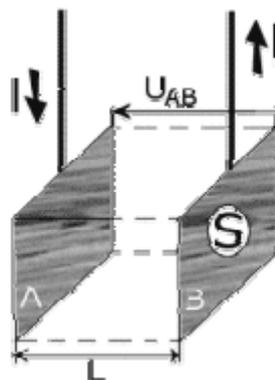


Figure 9 : Schéma d'une cellule électrolytique

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 .

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

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

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:

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

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 ($\Omega \cdot m$)

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

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

$$\sigma = \sum \sigma_i$$

$$\text{D'où : } 1000 \sigma = \sum C_i \lambda_i$$

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

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

$$1000 \sigma = (\lambda_c + \lambda_p) C_M$$

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

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

L'équation 1 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.

II.2.1. Appareillage utilisé

Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre wissenschaftlich-techni.schewerksatten D 8120 weilheim lf 4 , nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine.

II.3. La spectroscopie infra- rouge a la transformee de fourier FT-IR

la spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basé sur l'analyse vibrationnelle des liaisons .Elle est utile pour déterminer les types de liaisons (groupement fonctionnels) présentes dans une molécule.

pour obtenir un spectre infrarouge ,une petite quantité d'échantillon d'un compose est placé dans un appareil muni d'une source de radiations infrarouge .le spectrophomètre émet une radiation qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquences données , puis il trace un graphique du pourcentage de radiation transmise en fonction des nombres d'onde dans lesquels les radiation absorbées par les molécules apparaissent sous la forme de bandes (courbes orientées vers le bas) dans le spectre .

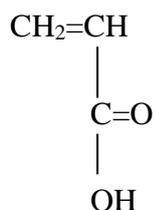
II.4. Manipulation

II.4.1 Procédure de polymérisation

Produit et matériels

Le monomère utilisé est acide acrylique sa masse molaire est de 72.06266 g/mol il est fourni par la société BIOCHEM.

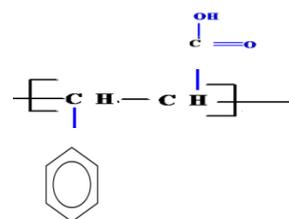
Formule chimique :



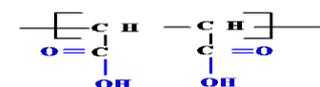
Le persulfate d'ammonium est utilisé comme initiateur sa masse molaire est de 228.2 g/mol il est fourni par société MERCK biochem.

Meta bisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ la pureté 98%.

Acide cinnamique : poudre blanche.



Anhydride maléique : de masse molaire 98.06.



La formule chimique $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$.

La solution de NaOH préparé.

L'eau distillée.

On utilise un ballon monocolé et un agitateur magnétique et plaque chauffante et le bain d'huile et un thermomètre pour vérifier température.

Mode opératoire

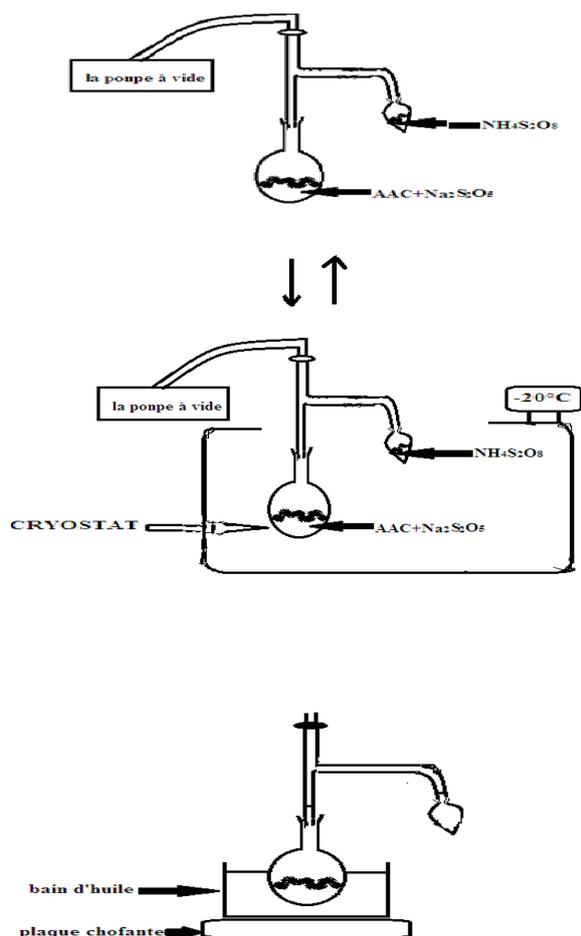
Dissoudre l'acide acrylique pur 3.75 g dans 25 ml d'eau et on a versé dans ballon monocolé

Dans un bucher préparer la solution on de l'amorceur persulfate d'ammonium selon la concentration 0.5g dans 10ml d'eau distillé et on verser dans ampoule introduit 0.25g de Na_2SO_4 dans 5ml d'eau la polymérisation est portée hors a la température 30°C.

Les essais	1	2	3
AAC	3,75g dans 30ml	3,75g dans 25ml	3,75g dans 25ml
Réducteur $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,2g dans 10ml	0,25g dans 5ml	0,25g dans 5ml
Oxydant $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$	0,4g dans 20ml	0,41g dans 8ml	0,5g dans 10ml
T°C	30°C	30°C	30°C
Temps	1h	1h	1h

Tableau 1 : les quantités des produits pour la synthèse de polymérisation.

On utilise le cryostat Julabo SP 50 pour sacher totalement l'oxygène on répète l'opération 3 cycles chauffer et refroidir .

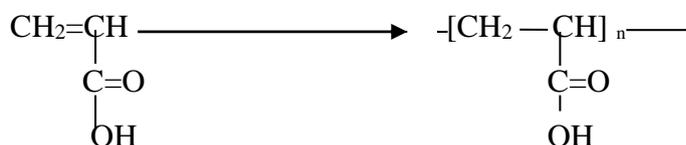


On laisse le montage plongé dans le bain d'huile à la température 30° C pendant 1h sous atmosphère inerte et avec agitation

A la fin de la polymérisation le produit obtenu est sous forme d'un gel blanc récupérer dans mélange (méthanol+Acétone) (17ml acétone +34 méthanol) et applique une forte agitation avec continuité de point de pH jusqu'à 10 a laide d'une solution NaOH qui déjà préparé ,ensuite la récupération de notre propre polymère séché sous atmosphère inerte dans un dessiccateur sous vide on répéter l'opération par déférente quantités de oxydent .

Enfin en récupérer 3 polymères de différente concentration.

La Réaction de polymérisation



II.5.Copolymérisation

Étape polymérisations ont tendance à être effectuée en utilisant deux copolymères bi fonctionnels différents. Les deux copolymères qui nous avons préparé à partir du monomère l'acide acrylique et acide cinnamique et le deuxième l'acide acrylique et anhydride maléique ; dans ce cas la on peut avoir, une alternance de monomère le long de la chaîne du copolymère.

Les essais	1	2	3	4	5
AAC(liquide)	3,75g dans25ml	3,75g dans25ml	3,75g dans25ml	3,75g dans25ml	3,75g dans25ml
MAh(solide)	0	0,5 g	1 g	1,5 g	2 g
AC (solide)	0	0,5g	1g	1,5g	2g
Réducteur (solide) Na ₂ S ₂ O ₈	0	0,25g dans 5ml	0,25g dans 5ml	0,25g dans 5ml	0,25g dans 5ml
Oxydent (solide) NH ₄ S ₂ O ₈	0	0,5g dans 10ml	0,5g dans 10ml	0,5g dans 10ml	0,5g dans 10ml
T°C	0	30°C	30°C	30°C	30°C
Temps	0	1h	1h	1h	1h

Tableau2 : Description des essais de la polymérisation

Préparation de l'eau lais de PH =8.5

On prend différentes masses des composés cités dans le tableau ci dessous, ensuite on les a mélangé à un volume de 1000ml d'eau distillé dans fiole ; après agitation jusqu' a solubilisation complète du produit ; on mesure le PH a l'aide d'un PH mètre HANNA INSTRUMENT HI 2211 PH /ORP METER

Les composés	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
La masse (g)	3.9659	0.1468	1.8735	12.19	0.578	0.2602	0.53

Tableau3 : les quantités des minéraux pour préparer l'eau lais.

Chapitre III :
Résultats
et Discussion

III.1. Les masse des polymères :

Polyacide acrylique d'oxydant=0,50	m=3,65g
Polyacide acrylique d'oxydant =0,41	m=3,60g
Polyacide acrylique d'oxydant=0,40	m=3,58g
Polyacide acrylique avec l'acide cinnamique 2	m=4,20g
Polyacide acrylique avec l'acide cinnamique3	m=4,62g
Polyacide acrylique avec l'acide cinnamique4	m=5,07g
Polyacide acrylique avec l'acide cinnamique5	m= 5,20g
Polyacide acrylique avec l'anhydride malique2	m=4,15g
Polyacide acrylique avec l'anhydride malique 3	m=4,67g
Polyacide acrylique avec l'anhydride malique4	m=5,19g
Polyacide acrylique avec l'anhydride malique5	m=5,70g

Calcule-le rendement :

$X = \text{partie pratique} / \text{partie théorique}$

Le polyacide acrylique :

$$X_1 = 3,65 / 3,75 = 0,97 \Rightarrow X_1 = 97\%$$

$$X_2 = 3,60 / 3,75 = 0,96 \Rightarrow X_2 = 96\%$$

$$X_3 = 3,58 / 3,75 = 0,95 \Rightarrow X_3 = 95\%$$

Le polyacide acrylique avec acide cinnamique :

$$X_1 = 4,20 / 4,25 = 0,98 \Rightarrow X_1 = 98\%$$

$$X_2 = 4,62 / 4,75 = 0,97 \Rightarrow X_2 = 97\%$$

$$X_3 = 5,07 / 5,25 = 0,96 \Rightarrow X_3 = 96\%$$

$$X_4 = 5,20 / 5,75 = 0,90 \Rightarrow X_4 = 90\%$$

Le polyacide acrylique avec anhydride maléique :

$$X_1 = 4,15 / 4,25 = 0,97 \Rightarrow X_1 = 97\%$$

$$X_2 = 4,67 / 4,75 = 0,98 \Rightarrow X_2 = 98\%$$

$$X_3 = 5,19 / 5,25 = 0,99 \Rightarrow X_3 = 99\%$$

$$X4 = 5,70 / 5,75 = 0,99 \Rightarrow X4 = 99\%$$

La masse d'oxydant	0,4	0,41	0,5
Rendement %	95	96	97

Tableau16 : le rendement de polymère PAA

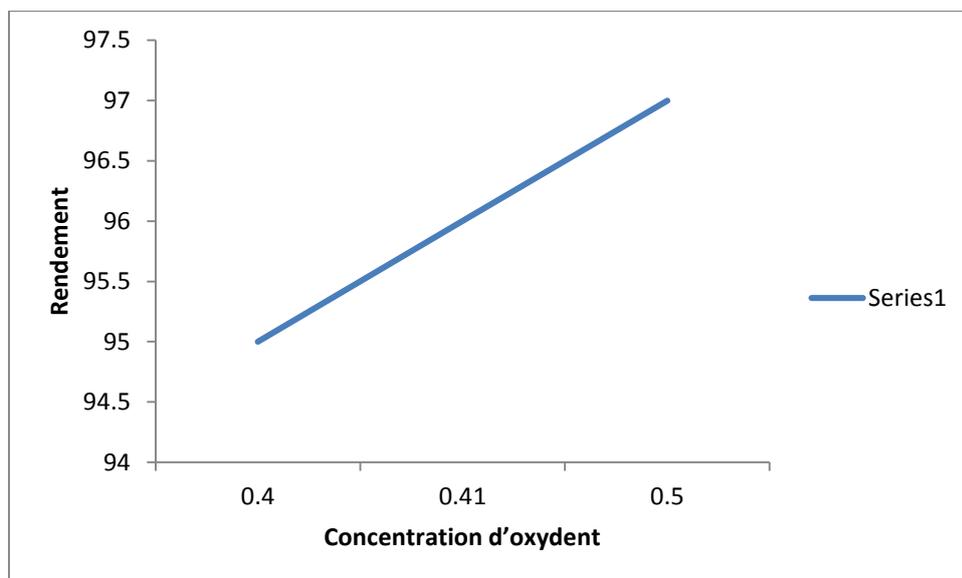


Figure 23 : le rendement de polymère PAA

La masse d'acide cinnamique	0	0,5	1	1,5	2
Le rendement	97	98	97	96	90

Tableau17 : le rendement de copolymère AAC+AC

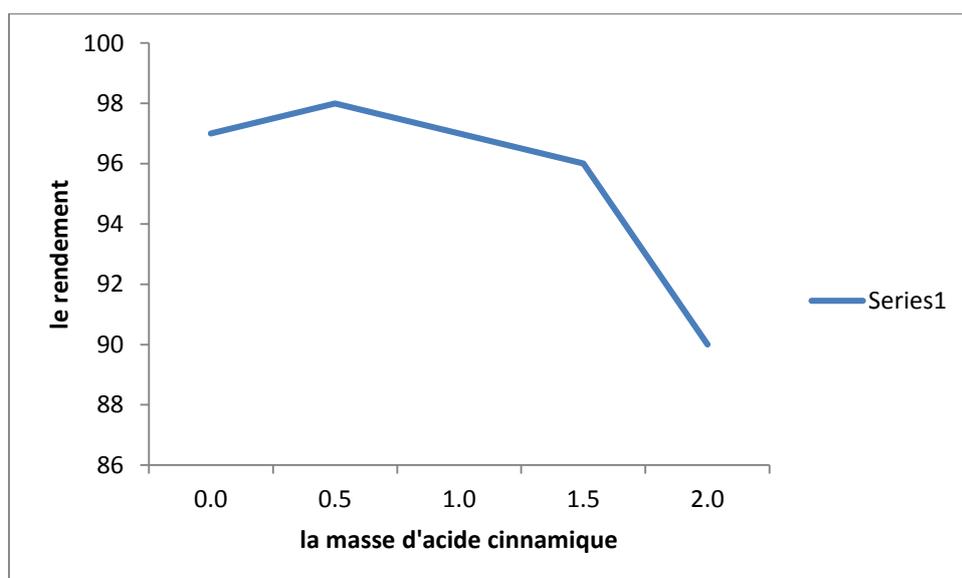
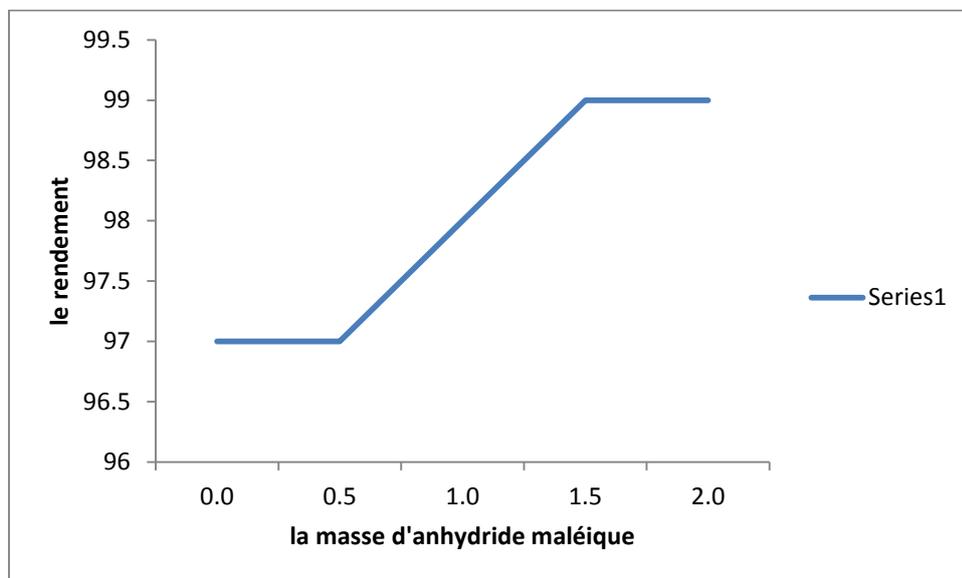


Figure 24 : le rendement de copolymère AAC+AC

La masse d'anhydride maléique	0	0,5	1	1,5	2
Le rendement%	97	97	98	99	99

Tableau18 : le rendement de copolymère AAC+MAh**Figure25** : le rendement de copolymère AAC+MAh

III.2. Conductimètre :

L'installation du test, est présentée dans le Figure 10.

Le mélange polymère et sel minéraux (Ca Cl_2) a été préparé comme suite :

une solution de 0.1M Ca Cl_2 a été préparé, à la quelle on a prélevé 3ml et on ajuste jusqu' a 60ml d' eau distillée, une masse de chaque polymère a été solubilisée ,dans ce mélange.

Ensuite, le capteur de la conductivité a été installé et après que la température est stabilisée à 25 C° , la solution a était titrée en utilisant 0.1M Na_2CO_3 , après avoir laisser couler 0.2 cm^3 de la burette on effectue une mesure de la conductivité, la valeur de la conductivité a été lue après 1 la minute de stabilisation.

Avant chaque titration on rince la sonde, avec 1M H_2SO_4 et l'eau bi distillée pour retiré toutes les traces des dépôts.

Les résultats obtenus sont présentés comme un diagramme de la conductivité en fonction du volume de l'agent titrant ajouté.

Les composés suivants de phosphonate ont été sélectionnés pour tester leurs capacités d'inhibiteur processus de la précipitation de Ca CO_3 ; dans les solutions aqueuse.

Ces composés sont empêchant la corrosion de l'acier dans l'environnement de l'eau au pH Neutre.

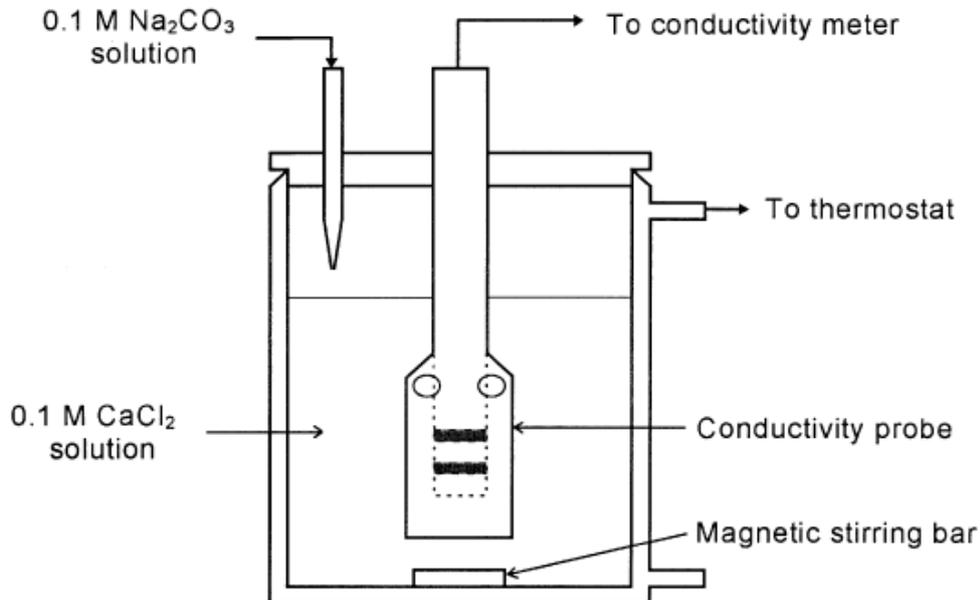


Figure10: réglage expérimentale des mesures de supersaturation de CaCO_3

Les calcule :

Calcul les différents masse de polymère et copolymère pour préparer la solution:

Les masses d'AAC utilisées sont M_1 , M_2 , M_3 .

$$M_{\text{AAC}} = 72.06266 \text{ g/mol}$$

$$5 \mu\text{mol}/10^3 \text{ ml}$$

$$5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/ml}$$

$$M_1 = 5 \cdot 10^{-9} \cdot 72.06266 \cdot 60 = 0,2216187 \cdot 10^{-4}$$

$$M_1 = 0,22 \cdot 10^{-4}$$

On même chausse avec les deus masses M_1 et M_2

$$M_2 = 0,65 \cdot 10^{-4}$$

$$M_3 = 0,11 \cdot 10^{-3}$$

Le titrage par conductimétrique des solutions de PAA (masse $0,22 \cdot 10^{-4}$) solubilisée dans 60 ml d'eau distillé et copolymère AC et MAh ; même masse avec l'eau es titrage qui se fais avec un acide Na_2CO_3 en mesurons la conductivité.

A l'aide du tracé de la conductivité en fonction du volume du titrant, le contenu en groupes acrylates peut être déterminé, on fait le titrage avec l'eau lais.

-Les deux tableaux comme exemple qui représentent la conductivité avec différent masse de polymère et de copolymère dans les deux l'eau:

Volume (ml)	M1= (0,22*10 ⁻⁴)*10 ³	M2= (0,65*10 ⁻⁴)*10 ³	M3= (0,11*10 ⁻³)*10 ³
0	1,7	1,6	2,5
0,2	4	2,6	3,7
0,4	4,2	3,9	6,2
0,6	5,1	4,5	7,4
0,8	5,6	5,5	7,9
1	6,3	6,2	8,6
1,2	7,1	7,1	9,2
1,4	7,8	7,8	10
1,6	8,5	8,7	10,4
1,8	9	9,3	12
2	9,8	10	14
2,2	12	11,6	15
2,4	10	12	13
2,6	13	13	13
2,8	14	11	17
3	16	13	19
3,2		16	19
Point max	12	13	15

Tableau 4: polyacide acrylique1 à masse d'oxydant m=0,5g

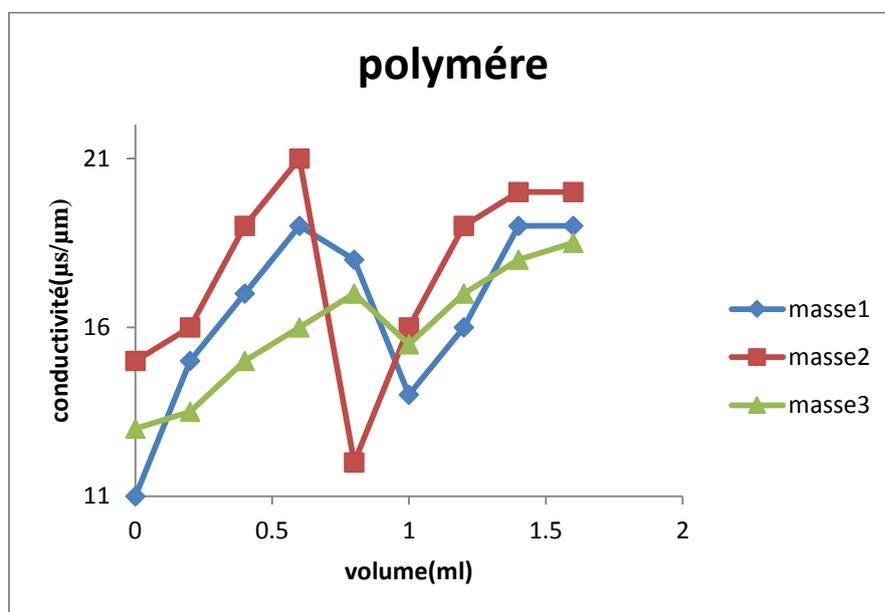


Figure11 : acide acrylique de 0,5g d'oxydant dans l'eau lais

Volume (ml)	M1= (0,22*10 ⁻⁴) *10 ³	M2= (0,65*10 ⁻⁴) *10 ³	M3= (0,11*10 ⁻³) *10 ³
0	2	1,9	2,2
0,2	3	2,2	2,5
0,4	3,7	3	4,8
0,6	4,5	3,1	5,6
0,8	5,6	4,2	6,1
1	6,2	5	6,8
1,2	7	6,1	7,5
1,4	8,1	7,8	6,2
1,6	6,2	4,6	7
1,8	9	7,2	7,8
2	9,1	8	8,5
2,2	9,6	9	9,1
2,4	10	9,4	9,6
Point max	8.1	7.8	7.5

Tableau 6: copolymère (acide acrylique et acide cinnamique1g)

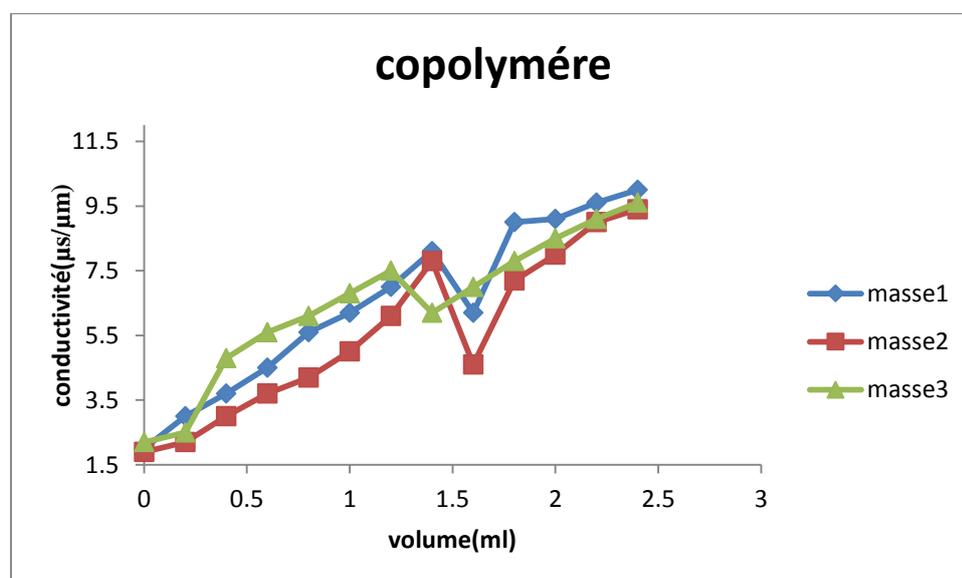


Figure15 : copolymérisation (acide acrylique et acide cinnamique1g) dans l'eau distillée

Interprétation des graphes :

On remarque l'augmentation de la conductivité, et ceci c' est pour le polymère et les deux copolymères en fonction du volume de (Na^+CO_3) .

Cette augmentation peut s'expliquer par la réaction des ions CO_3^- avec Ca^+ , la consommation totale des ions Ca^+ , correspond a un point maximum (conductivité maximum avant la chute) .

La conductivité augmente dans l'eau lais préparé plus que la conductivité avec l'eau distillé car les ions introuvable a part les (Ca Cl et NaCO3) par contre dans l'eau lais la présence des ions tels que (CaCl ,NaCl) influe sur la conductivité.

Nous avons réussie à optimiser, la masse du polymère utilisé, pour augmenter la conductivité, et noter une saturation du polymère comme anti dépôt. Les mêmes observations sont notées pour les copolymères.

		Concentration des polymères		
		(0,22*10 ⁻⁴)	(0,65*10 ⁻⁴)	(1,1*10 ⁻⁴)
Na ₂ CO ₃	volume	2.2	2.6	2.2
		1.4	1.4	1.2
		1.8	1.6	1.6

Tableau19 :volume max de Na₂CO₃en fonction de la concentration des polymères dans l'eau distillé

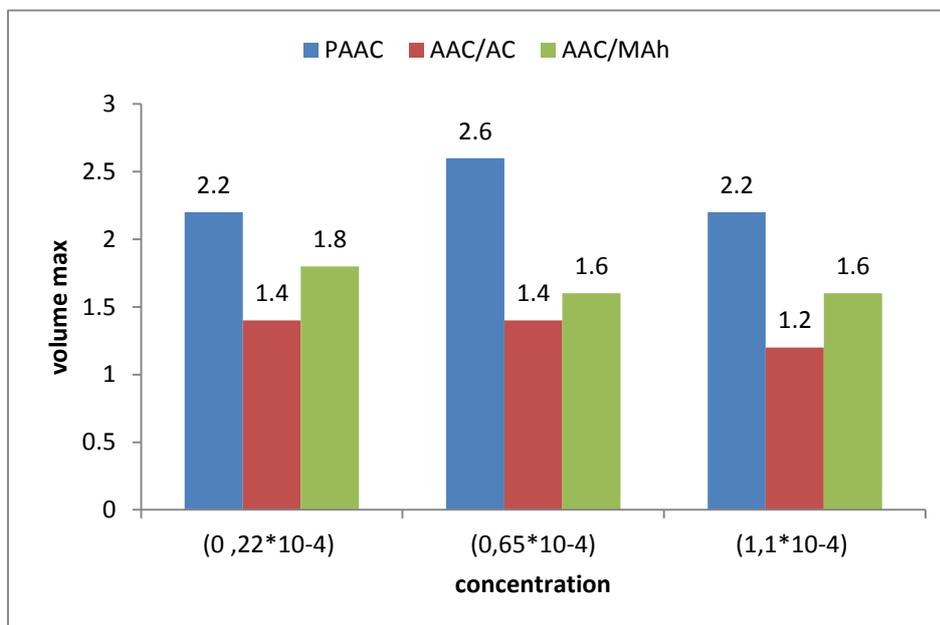


Figure26 :volume max de Na₂CO₃en fonction de la concentration des polymères dans l'eau distillé

	Concentration des polymères		
	(0,22*10 ⁻⁴)	(0,65*10 ⁻⁴)	(1,1*10 ⁻⁴)
volume Na ₂ CO ₃	0.8	0.6	1.2
	1	0.8	1.2
	1.4	1.8	1.2

Tableau20 : volume max de Na₂CO₃ en fonction de la concentration des polymères dans l'eau lais

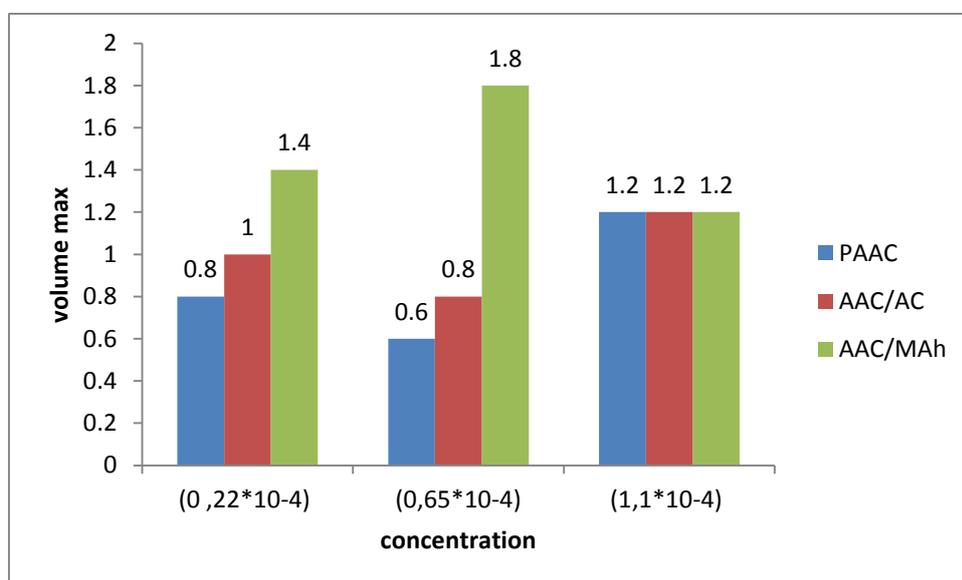


Figure27 : Volume max de Na₂CO₃ en fonction de la concentration des polymères dans l'eau lais

Les Tableaux

Les essais	1	2	3
AAC	3,75g dans 30ml	3,75g dans 25ml	3,75g dans 25ml
Réducteur Na ₂ S ₂ O ₈	0,2g dans 10ml	0,25g dans 5ml	0,25g dans 5ml
Oxydant NH ₄ S ₂ O ₈	0,4g dans 20ml	0,41g dans 8ml	0,5g dans 10ml
T°C	30°C	30°C	30°C
Temps	1h	1h	1h

Tableau 1 : les quantités des produits pour la synthèse de polymérisation.

Les essais	1	2	3	4	5
AAC(liquide)	3,75 dans 25ml	3,75 dans 25ml	3,75 dans 25ml	3,75 g dans 25ml	3,75 dans 25ml
MAh(solide)	0	0,5 g	1 g	1,5 g	2 g
AC (solide)	0	0,5g	1g	1,5g	2g
Réducteur (solide) Na ₂ S ₂ O ₈	0	0,25g dans 5ml	0,25g dans 5ml	0,25g dans 5ml	0,25g dans 5ml
Oxydant (solide) NH ₄ S ₂ O ₈	0	0,5g dans 10ml	0,5g dans 10ml	0,5g dans 10ml	0,5g dans 10ml
T°C	0	30°C	30°C	30°C	30°C
temps	0	1h	1h	1h	1h

Tableau2 : Description des essais de la polymérisation

Les composés	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
La masse	3.9659	0.1468	1.8735	12.19	0.578	0.2602	0.53

Tableau3 : les quantités des manières pour préparer l'eau lais

Les Tableaux

Volume (ml)	M1= (0,22*10 ⁻⁴)*10 ³	M2= (0,65*10 ⁻⁴)*10 ³	M3= (0,11*10 ⁻³)*10 ³
0	1,7	1,6	2,5
0,2	4	2,6	3,7
0,4	4,2	3,9	6,2
0,6	5,1	4,5	7,4
0,8	5,6	5,5	7,9
1	6,3	6,2	8,6
1,2	7,1	7,1	9,2
1,4	7,8	7,8	10
1,6	8,5	8,7	10,4
1,8	9	9,3	12
2	9,8	10	14
2,2	12	11,6	15
2,4	10	12	13
2,6	13	13	13
2,8	14	11	17
3	16	13	19
3,2		16	19
Point max	12	13	15

Tableau 4: polyacide acrylique1 à masse d'oxydant m=0,5g

Volume(ml)	M1=(0,22*10 ⁻⁴)*10 ³	M2=(0,65*10 ⁻⁴)*10 ³	M3=(0,11*10 ⁻³)*10 ³
0	0,9	1,7	1,5
0,2	1,2	2,1	2,7
0,4	1,4	3,2	3,1
0,6	1,6	4,4	3,7
0,8	3,3	5,6	4,6
1	4,5	6,4	5
1,2	5,6	6,9	6,1
1,4	7,4	7,9	6,8
1,6	8,8	8,3	7,5
1,8	19	21	8,3
2	10	13	15
2,2	13	16	10
2,4	14	25	15
2,6	2,8		15
2,8			15
Point max	19	21	15

Tableau5 : polyacide acrylique1 à masse d'oxydant m=0,41g

Les Tableaux

Volume (ml)	M1= (0,22*10 ⁻⁴) *10 ³	M2= (0,65*10 ⁻⁴) *10 ³	M3= (0,11*10 ⁻³) *10 ³
0	2	1,9	2,2
0,2	3	2,2	2,5
0,4	3,7	3	4,8
0,6	4,5	3,1	5,6
0,8	5,6	4,2	6,1
1	6,2	5	6,8
1,2	7	6,1	7,5
1,4	8,1	7,8	6,2
1,6	6,2	4,6	7
1,8	9	7,2	7,8
2	9,1	8	8,5
2,2	9,6	9	9,1
2,4	10	9,4	9,6
Point max	8.1	7.8	7.5

Tableau6 : copolymère (acide acrylique et acide cinnamique1g)

Volume (ml)	M1= (0,22*10 ⁻⁴) *10 ³	M2= (0,65*10 ⁻⁴) *10 ³	M3= (0,11*10 ⁻³) *10 ³
0	1,4	1,9	1,7
0,2	2,4	2,5	2,4
0,4	3	2,9	2,9
0,6	3,5	3,4	3,5
0,8	4,4	4,2	4,1
1	5,7	4,6	4,5
1,2	6,2	5,7	4,8
1,4	5,5	4,8	5,2
1,6	5,7	5,6	5,8
1,8	6,5	6,2	5,3
2		7,2	6,7
2,2			7,8
Point max	6.2	5.7	5.8

Tableau7 : copolymère (acide acrylique et acide cinnamique0, 5g)

Les Tableaux

Volume (ml)	M1= (0 ,22*10 ⁻⁴) *10 ³	M2= (0 ,65*10 ⁻⁴) *10 ³	M3= (0 ,11*10 ⁻³) *10 ³
0	6,1	1,5	1,4
0,2	6,8	2,2	2,1
0,4	7,6	2,6	2,4
0,6	8,5	2,9	2,8
0,8	9	3,6	3,5
1	11	3,9	3,8
1,2	15	4,5	4,7
1,4	10	5,2	5,9
1,6	12	4,6	4,6
1 ,8	14	5,3	5,6
2		5,9	5,9
2,2		6,5	6,7
Point max	15	5.2	5.9

Tableau8 : copolymère (acide acrylique et acide cinnamique1, 5g)

Volume (ml)	M1= (0 ,22*10 ⁻⁴) *10 ³	M2= (0 ,65*10 ⁻⁴) *10 ³	M3= (0 ,11*10 ⁻³) *10 ³
0	1,6	2	1,6
0,2	2	2,8	2,1
0,4	2,8	3,2	2,5
0,6	3,5	4	3,1
0,8	4,2	5	4,2
1	4,7	5,5	5,6
1,2	5,2	6	6,1
1,4	5,9	6,2	7
1,6	6,8	6,9	7,8
1 ,8	7,5	5,4	6,9
2	6,2	6,1	7,3
2,2	7,2	7,5	8,4
2,4	8,1	7,8	
Point max	7.5	6.9	7.8

Tableau 9: copolymère (acide acrylique et anhydride malique 1g)

Les Tableaux

Volume (ml)	M1= (0 ,22*10 ⁻⁴) *10 ³	M2= (0 ,65*10 ⁻⁴) *10 ³	M3= (0 ,11*10 ⁻³) *10 ³
0	1,8	1,3	2,2
0,2	2,3	2,1	2,4
0,4	3,2	2,5	3,6
0,6	4,6	5	4,5
0,8	5,1	5,9	5
1	5,6	6,5	5,5
1,2	6,3	5,9	5,9
1,4	6,5	6,4	6,5
1,6	4,6	6,6	5,2
1 ,8	5	7,2	6,1
2	5,4	8,2	7,2
2,2	5,9	8,7	8
Point max	6.5	6.5	6.5

Tableau10 : copolymère (acide acrylique et anhydride malique 0,5g)

Volume (ml)	M1= (0 ,22*10 ⁻⁴) *10 ³	M2= (0 ,65*10 ⁻⁴) *10 ³	M3= (0 ,11*10 ⁻³) *10 ³
0	1,6	1,9	1,9
0,2	2,5	2,4	2,2
0,4	2,8	3,3	2,7
0,6	3,5	4,4	3,9
0,8	5,6	5,5	5,4
1	6,9	4,5	5,9
1,2	7,2	5,1	4,6
1,4	6 ,2	6,4	5,5
1,6	8,2	7	6,8
1 ,8	9,1	7,2	7,9
Point max	7.2	5.5	5.9

Tableau11 : copolymère (polyacide acrylique et anhydride malique 1,5g)

Les Tableaux

Préparation de la solution avec l'eau de robinier : l'eau lais

Volume (ml)	M1= (0 ,22*10 ⁻⁴) *10 ³	M2= (0 ,65*10 ⁻⁴) *10 ³	M3= (0 ,11*10 ⁻³) *10 ³
0	11	15	13
0,2	15	16	13,5
0,4	17	19	15
0,6	19	21	16
0,8	18	12	17
1	14	16	15,5
1,2	16	19	17
1,4	19	20	18
1,6	19		18,5
Point max	18	21	17

Tableau 12: Acide polyacrylique de masse 0,5g de l'oxydant

Volume(ml)	M1=(0 ,22*10 ⁻⁴) *10 ³	M2=(0 ,65*10 ⁻⁴) *10 ³	M3=(0 ,11*10 ⁻³) *10 ³
0	14	13,5	12,5
0,2	14,5	15	14,5
0,4	16	15,5	15
0,6	17	16	16,5
0,8	17,5	16,5	15
1	16,5	14	16
1,2	17	15,5	16,5
1,4	17,5	16,5	17
1,6	18	17,5	18
1 ,8	19	18,5	
2		18,5	
Point max	17.5	16.5	16.5

Tableau13 : acide poly acrylique de masse 0,41g d'oxydant

Les Tableaux

Volume (ml)	M1= (0 ,22*10 ⁻⁴) *10 ³	M2= (0 ,65*10 ⁻⁴) *10 ³	M3= (0 ,11*10 ⁻³) *10 ³
0	12,5	14	13,5
0,2	13	15	14,5
0,4	14,5	15,5	15
0,6	15	16	16,5
0,8	15,5	17,5	14,5
1	16,5	15,5	15,5
1,2	15	16,5	16
1,4	14	18	17,5
1,6	17	18,5	18
1 ,8	18,5	19	20
Point max	16.5	17.5	16.5

Tableau14: copolymère (acide acrylique et acide cinnamique1g)

Volume (ml)	M1= (0 ,22*10 ⁻⁴) *10 ³	M2= (0 ,65*10 ⁻⁴) *10 ³	M3= (0 ,11*10 ⁻³) *10 ³
0	12,5	11,5	13,5
0,2	13,5	13,5	14
0,4	14,5	14,5	14,5
0,6	15	15	15
0,8	16,5	15,5	15,5
1	17,5	17	16
1,2	18,5	17,5	19,5
1,4	19	18	15,5
1,6	18	18,5	15,5
1 ,8	19,5	20	16,5
2	20,5	19	18
2,2	22	21,5	
2,4	23,5	22,5	
2,6	24		
Point max	19	20	19.5

Tableau15 : copolymère (polyacide acrylique et anhydride malique1g)

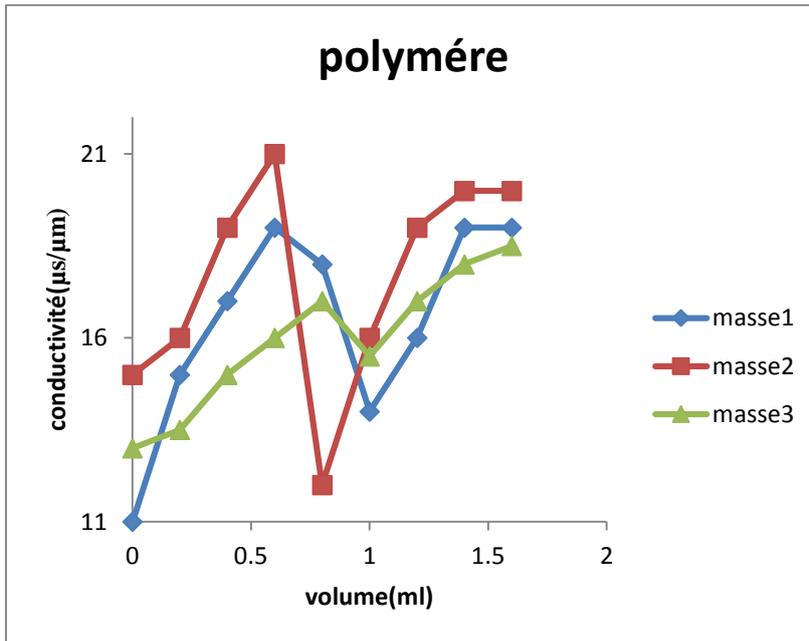


Figure11 : acide acrylique de 0,5g d'oxydent dans l'eau lais

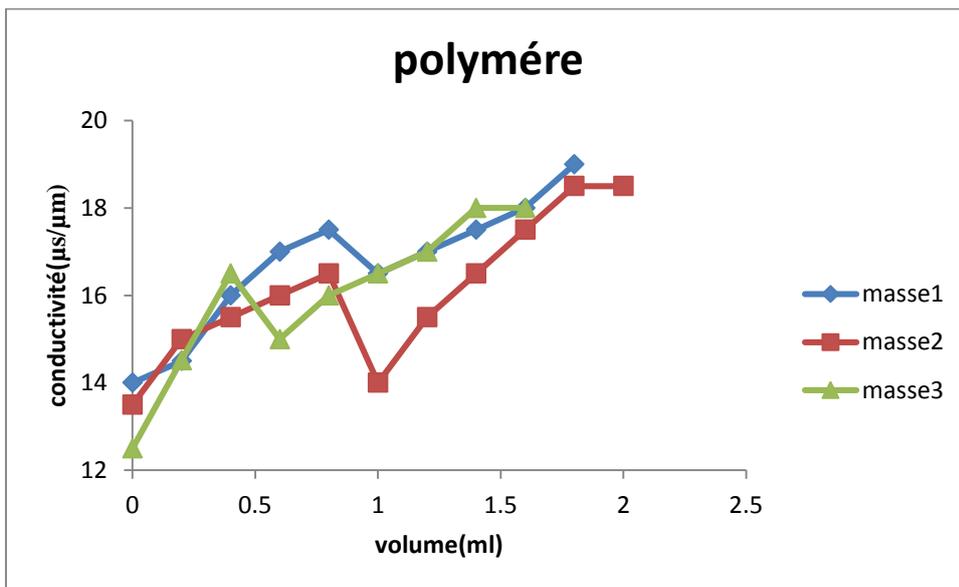


Figure12 : acide acrylique de 0,41g d'oxydent dans l'eau lais

Les Graphes

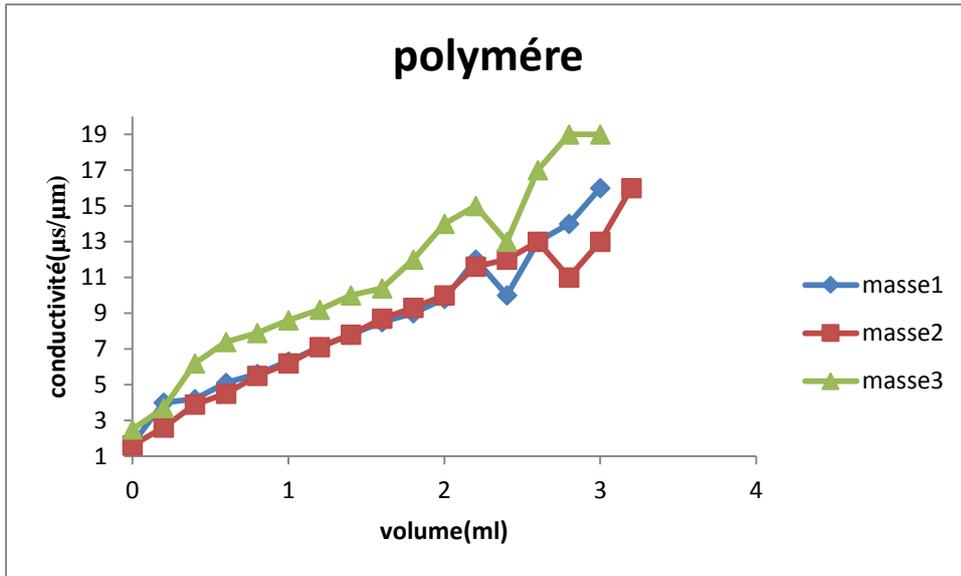


Figure13 : acide acrylique de 0,5g d'oxydant dans l'eau distillé

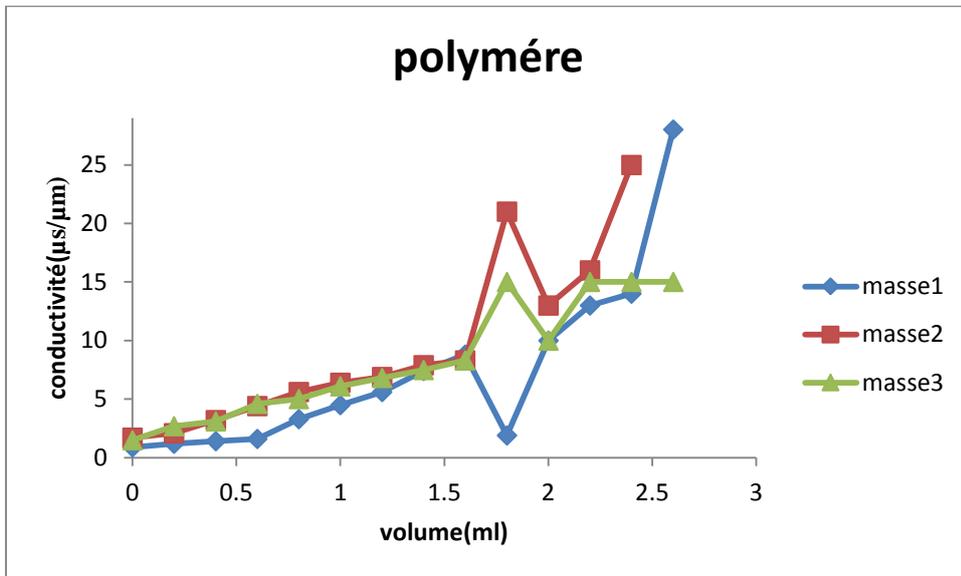


Figure14 : acide acrylique de 0,41g d'oxydant dans l'eau distillé

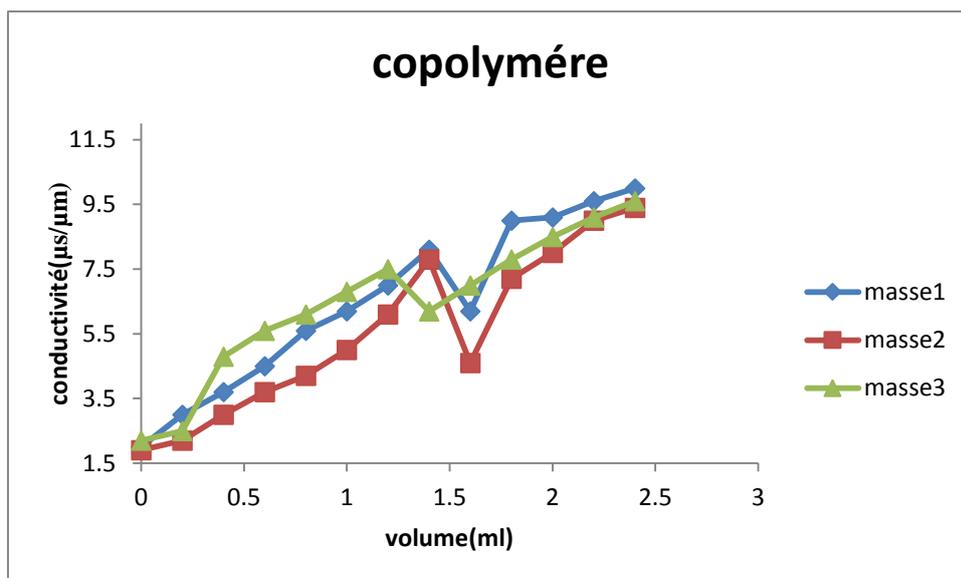


Figure15 : copolymérisation (acide acrylique et acide cinnamique 1g) dans l'eau distillée

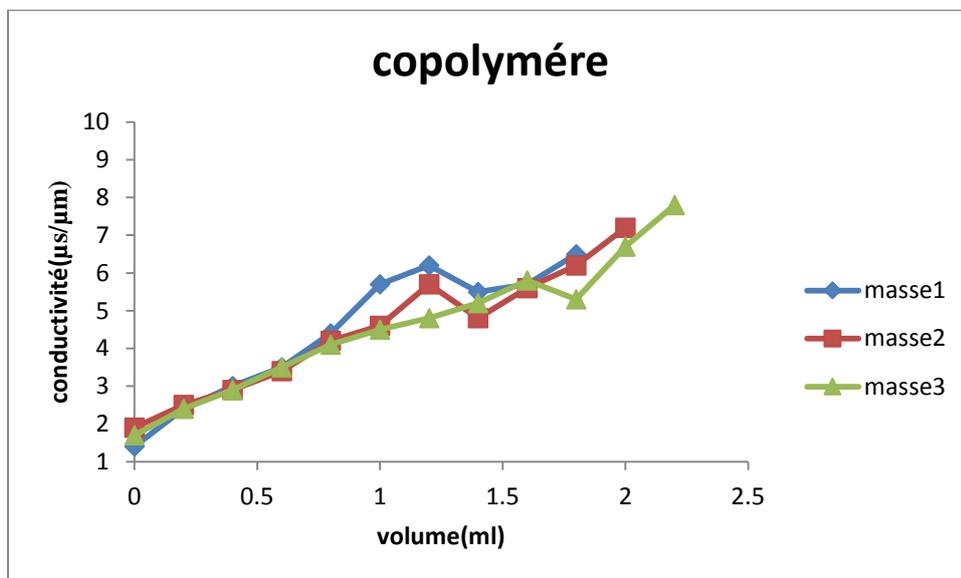


Figure16 : copolymérisation (acide acrylique et acide cinnamique 0,5g) dans l'eau distillée

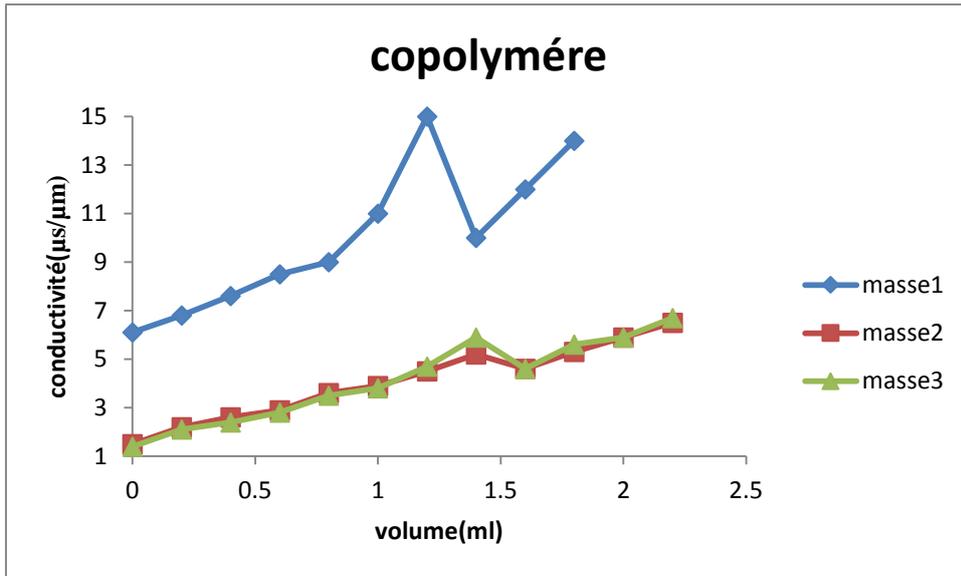


Figure17 : copolymérisation (acide acrylique et acide cinnamique 1, 5g) dans l'eau distillée

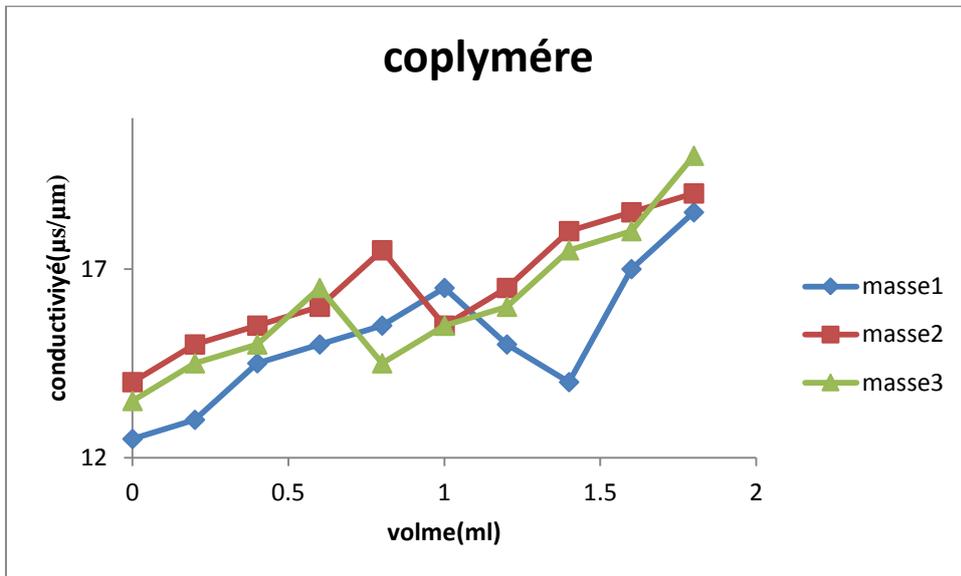


Figure18 : copolymérisation (acide acrylique et acide cinnamique 1g) dans l'eau lais

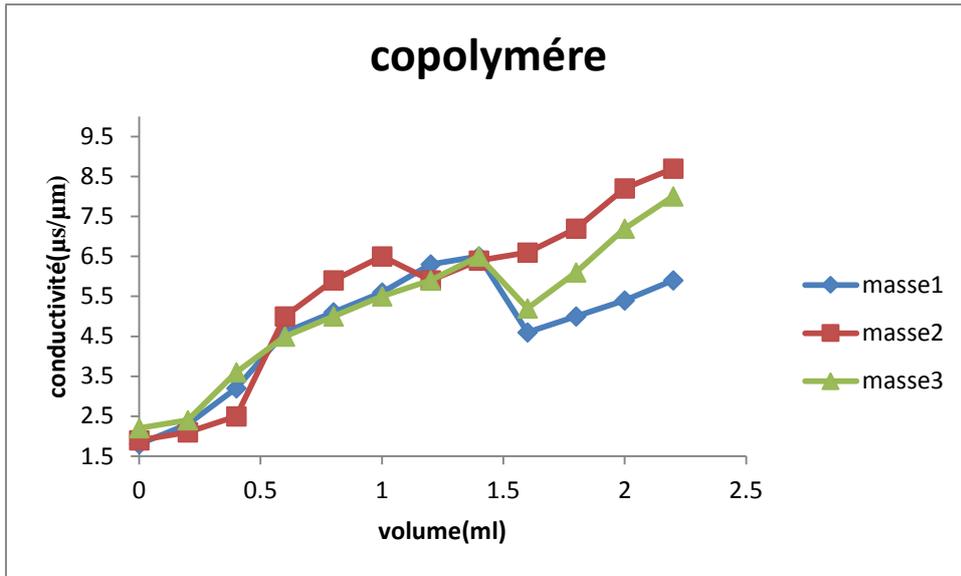


Figure19 : copolymérisation (acide acrylique et anhydride maléique 0,5) dans l'eau distillée

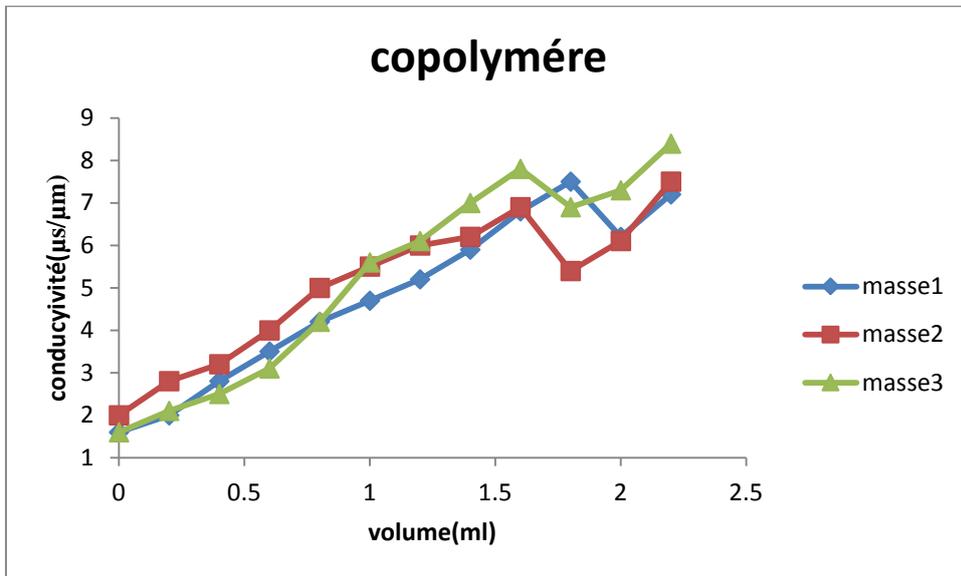


Figure20 : copolymérisation (acide acrylique et anhydride maléique 1g) dans l'eau distillé

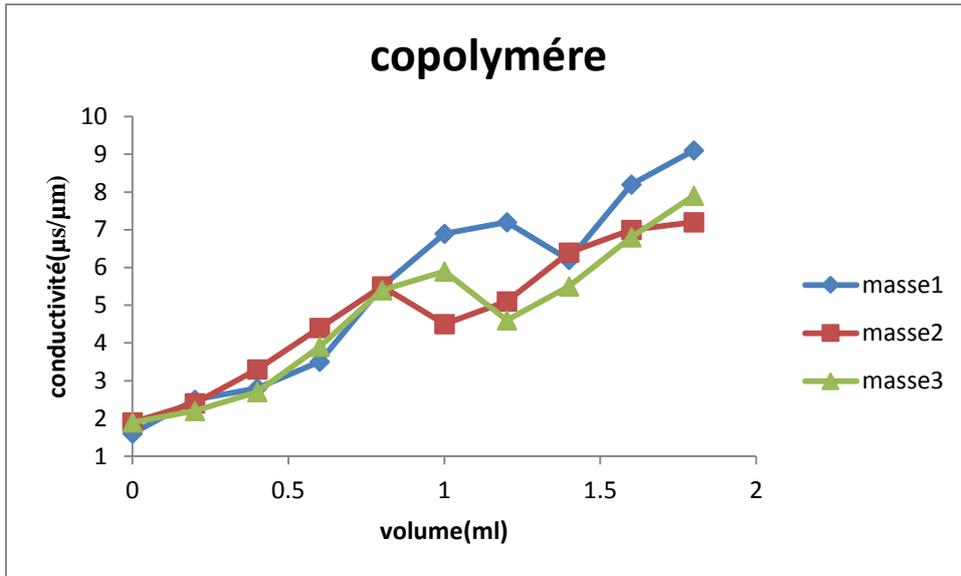


Figure21 : copolymérisation (acide acrylique et anhydride malique 1,5g) dans l'eau distillé

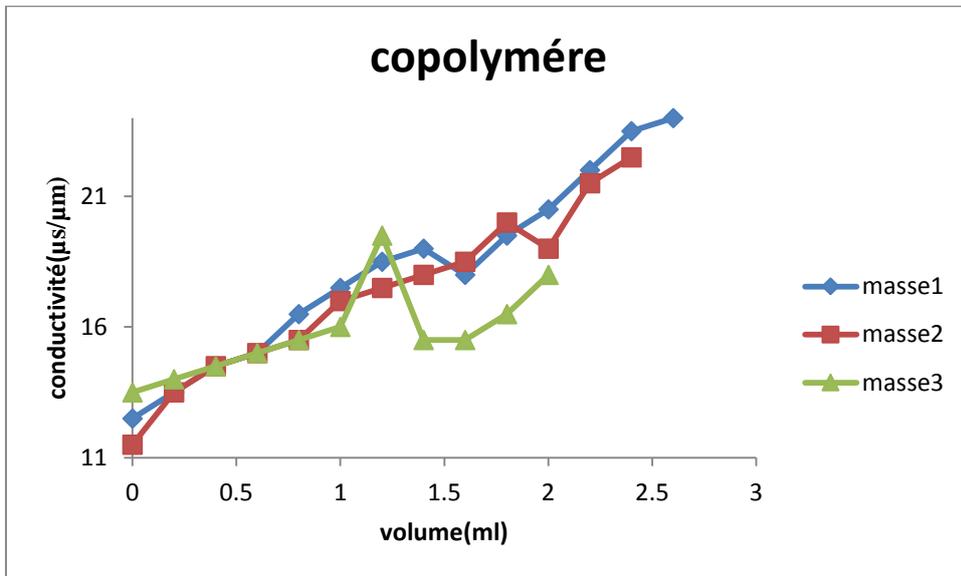
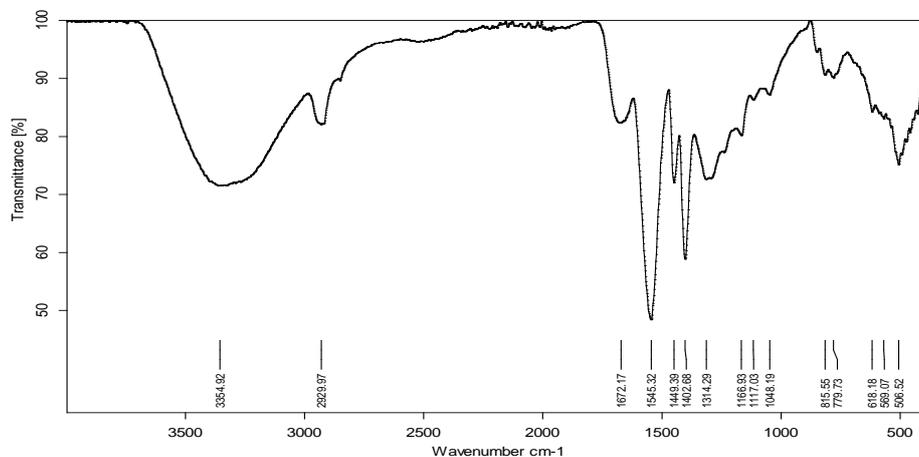


Figure 22: copolymérisation (acide acrylique et anhydride malique 1g) dans l'eau lais

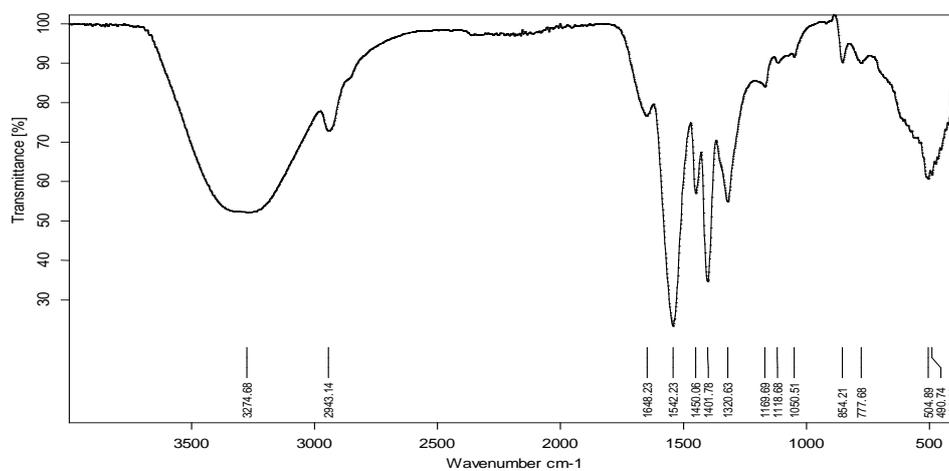
Les Spectres Infra Rouges (FT-IR)



C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\ADMINISTRATEUR\BUREAU\MAMEN\MEAS\PAAC.0 PAAC Instrument type and / or accessory 27/05/2015

Seite 1 von 1

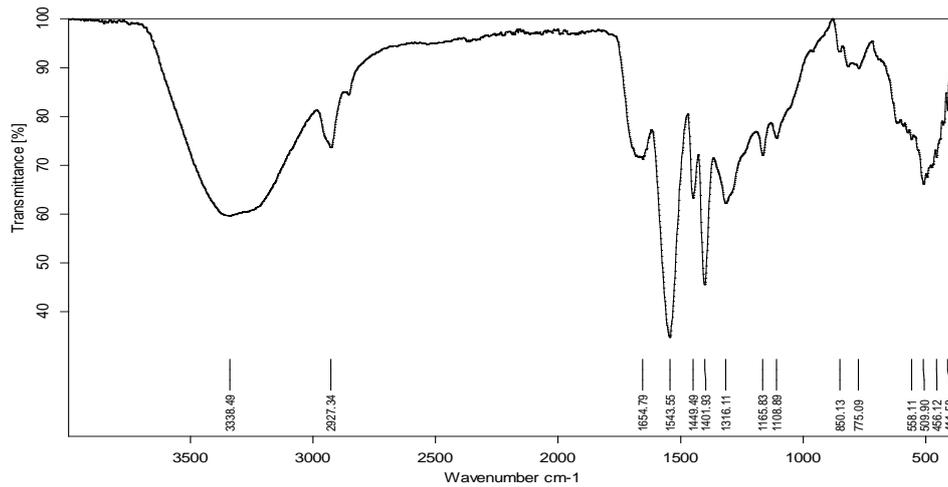
Groupe	Bonde d'absorption (cm ⁻¹)
OH	3100 et 3500
CH=CH	1500
C=O	1570
CH	1483



C:\Program Files\OPUS_65\adras&Tiares\AAC-AC (2).0 AAC-AC (2) Instrument type and / or accessory 13/05/2015

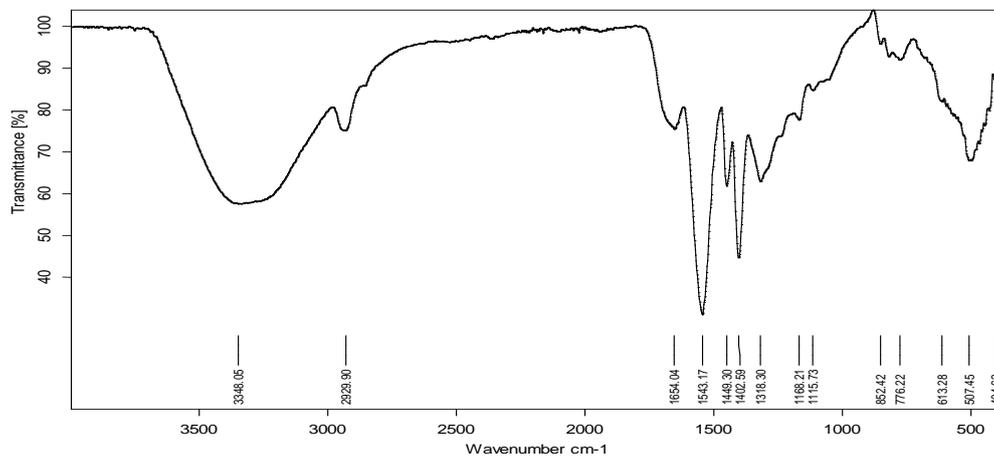
Seite 1 von 1

Les Spectres Infra Rouges (FT-IR)



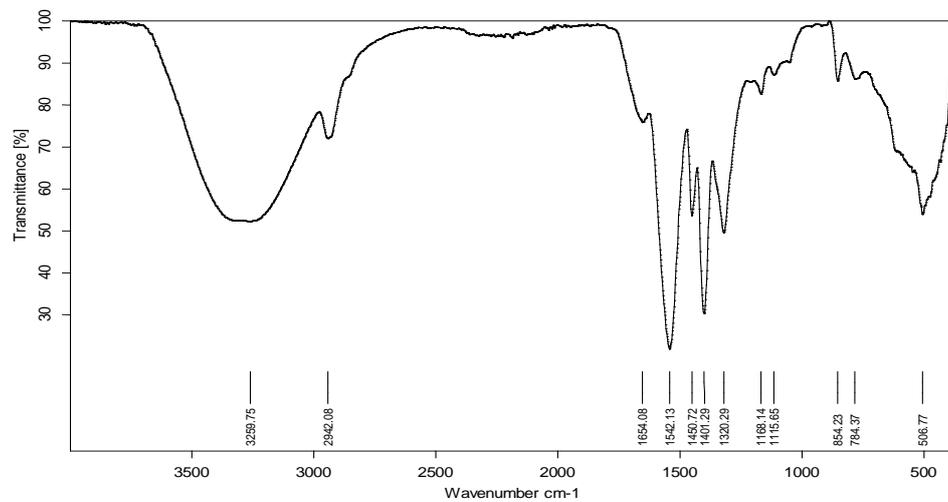
C:\Program Files\OPUS_65\adrrar&Tiaet\AAC-AC (3).0 AAC-AC (3) Instrument type and / or accessory 13/05/2015

Seite 1 von 1



C:\Program Files\OPUS_65\adrrar&Tiaet\AAC-AC (4).0 AAC-AC (4) Instrument type and / or accessory 13/05/2015

Seite 1 von 1

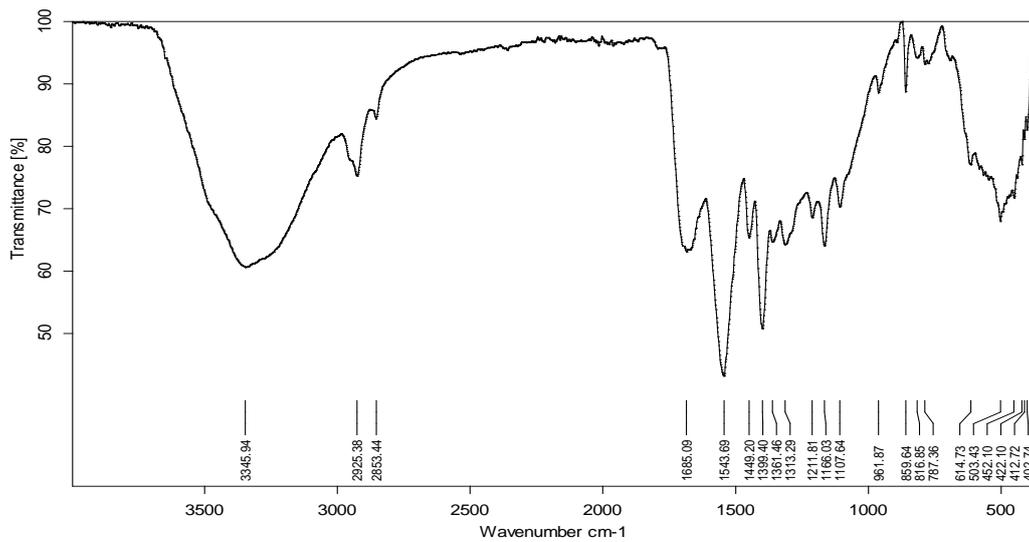


C:\Program Files\OPUS_65\adrrar&Tiaet\AAC-AC (5).0 AAC-AC (5) Instrument type and / or accessory 13/05/2015

Seite 1 von 1

Les Spectres Infra Rouges (FT-IR)

Groupe	Bonde d'absorption (cm ⁻¹)
OH	3100 et 3500
CH=CH	1500
C=O	1570
CH	1483

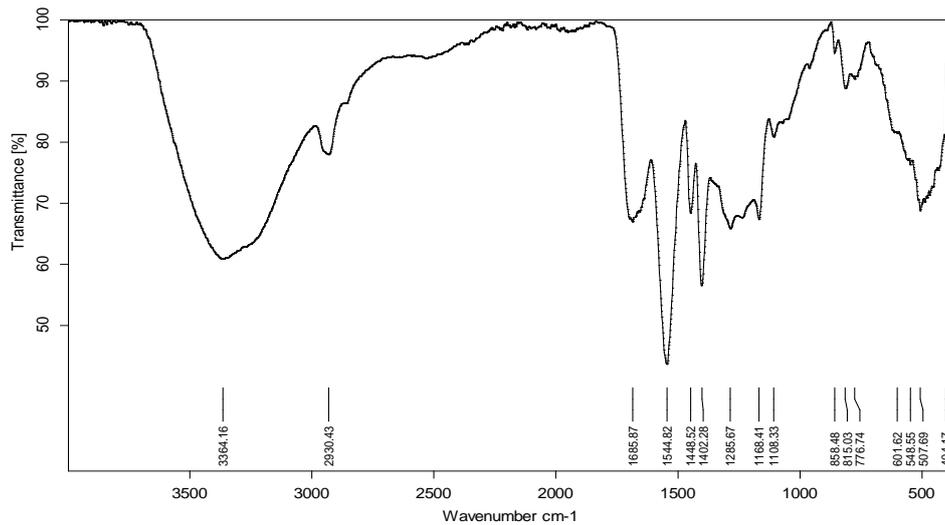


C:\Program Files\OPUS_65\adrr&Tiaet\AAC-Mah (3).0	AAC-Mah (3)	Instrument type and / or accessory	13/05/2015
---	-------------	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

Groupe	Bonde d'absorption (cm ⁻¹)
OH	3100 et 3500
CH=CH	1500
C=O	1570
CH	1483

Les Spectres Infra Rouges (FT-IR)



C:\Program Files\OPUS_65\adrrar&Tiaet\AAC-Mah (5).0

AAC-Mah (5)

Instrument type and / or accessory

13/05/2015

Seite 1 von 1

Groupe	Bonde d'absorption (cm ⁻¹)
OH	3100 et 3500
CH=CH	1500
C=O	1570
CH	1483

Conclusion

Conclusion :

Le travail, ici présent consiste en la préparation du polyacide acrylique, et les copolymères a partir du polyacide acrylique et acide cinnamique et

L'application majeur du polymère PAAC est le polymère anti dépôt , il a été testé de cette étude l' activité anti dépôt par conductimétrie, les résultats obtenus ont révélé que , le polyacide acrylique a différentes masse, a montré une augmentation de la

qui a été démontré dans l'eau distillée et l'eau préparée à base ,de sels minéraux ,la variation la plus importante a été notée pour le polymère et le copolymère.....

D' après l' étude comparative , nous avons conclue que la copolymérisation n' a aucun effet sur l' activité anti dépôt en les comparant Avec le polymère PAAC

La seule différence notable est celle, des copolymères entre eux .

L'analyse infra rouge a confirmé les résultats obtenus.

L'ensemble des résultats obtenus nous mène a testée une autre application très importante dans le domaine biomedical

Références

Les Références

Les Références :

- [1] MARECHAL (E.). – Synthèse des polymères, J5830, sept. 1988.
- [2] GESCHE (P.). – Polycondensation des polyesters saturés, J5850, mars 1989.
- [3] ARLAUD (P.). – Polycondensation des polyesters insaturés, J5860, mars 1994.
- [4] LEVRESSE (B.). – Polyéthylène basse densité, J6539, juin 1993.
- [5] QUET (J.-P.). – Polyéthylènes linéaires, J6540, déc. 1992.
- [6] BARRAN (B.). – Polystyrène, J6550, sept. 1993.
- [7] GESCHE (P.). – Poly (téréphtalate d'éthylène), J6020-2151, juin 1989.
- [8] POYET (J.). – PVDC et copolymères du chlorure de vinylidène, J6020-2183, juin 1992.
- [9] FLORY (P.J.). – Principles of polymer chemistry. Chapitre IX, p. 347, Cornell University Press, 14 e édition (1990).
- [10] SINN (H.) et KAMINSKY (W.). – Adv. Organomet. Chem., 18, p. 99 (1980).
- [11] WEBSTER (O.W.), HERTLER (W.R.), SOGAH (D.Y.), FARNHAM (W.B.) et RAJANBABU (T.V.). – J. Am. Chem. Soc., 105, p. 5 706
- [12] MÜLLER (A.H.E.). – Makromol. Chem., Makromol. Symp., 32, p. 87-104 (1990).
- [13] KLEIN (K.J.). – Olefin metathesis. Academic Press (1983).
- [14] WAGENER (K.B.), BONCELLA (J.M.) et NEL (J.G.). – Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization. Macromolecules 24 (10) p. 2 649 (1991).
- [15] Novolen process for propylene. Oil Gas J.(USA) 68 n o 47, p. 64 (1970).
- [16] Borsali R. Macromol Chem Phys; 197: 3947 (1996).
- [17] Akio Yuchi *, Yasumasa Gotoh, Shinsuke Itoh Nagoya Institute of Technology, Graduate School of Engineering, Gokiso, Showa, Nagoya 466-8555, Japan Received 11 September 2006; received in revised form 25 May 2007; accepted 26 May 2007 Available online 31 May 2007
- [18] Declan M. Devine a,1, Sinead M. Devery b,2, John G. Lyons a,3, Luke M. Geever a,4, James E. Kennedy a,4, Clement L. Higginbotham a,*a Centre for Biopolymer and Biomolecular Research, Athlone Institute of Technology, Dublin Road, Athlone, Co. Westmeath, Ireland b Department of Toxicology, Athlone Institute of Technology, Dublin Road, Athlone, Co. Westmeath, Ireland Received 15 May 2006; received in revised form 30 June 2006; accepted 4 July 2006 Available online 11 July 2006
- [19] Xuan Tuan Le*, Pascal Viel, Antoine Sorin, Pascale Jegou, Serge Palacin Laboratory of Chemistry of Surfaces and Interfaces, Commissariat à l'Energie Atomique, CEA-Saclay, IRAMIS/SPCSI, F-91191, Gif-sur-Yvette Cedex, France