



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 :

**Fatima BENNADJI**

**Insaf BELKHIATI**

Pour obtenir le diplôme de

***Master***

Spécialité: Chimie des Polymères

Thème

**Synthèse, Caractérisation, et Modification de Polymères  
Hydrosoluble à Base d'Acrylamide pour Applications  
dans le Secteur Pétrolier**

Mercredi 10 Juin 2015, à 08 :30

Devant le jury:

**Mme S. SOUALMI**

**Mme H. MEBRAK**

**Mme. SEBTI**

**Mr. A. BOUAZIZ**

**MCB**

**MAA**

**MAB**

**MAA**

**Présidente**

**Examinatrice**

**Examinatrice**

**Encadreur**

# *Dédicace*

*A mes chers parents*

*A mes sœurs*

*A mes frères*

*A mes collègues et amis*

*A toute la famille*

# ***Remerciements***

*Nos remercions 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 au sein du Laboratoire de la graduation de la faculté des  
sciences de la matière l'Université d'Ibn khaldoun-Tiaret.*

*Nos remercions 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 mémoire.*

*Nous adressons nos remerciements aux membres du jury qui nous ont fait l'honneur  
d'évaluer ce travail : Mme Sbti, Mme Soualmi Mme Mabrak.....,*

*Un grand merci à tous les membres du département science de la matière, sont  
vivement remerciés après toutes ces années d'études. On tient aussi à remercier les  
techniciens du laboratoire pour leur aide : Mme Babour, Melle Kouadria.*

*Mes remerciements vont également à tous nos amis qui nous ont soutenu moralement  
le long de ce travail et particulièrement : Houaria, Omechikhe, Hanane, Remaissa,  
Djihane, Khadija, Sahari , Wessam , Chahinez, Malak.*

# SOMMAIRE

---

## *SOMMAIRE :*

<i>INTRODUCTION GENERALE.....</i>	<i>01.</i>
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</i>	<i>05</i>

<p style="text-align: center;"><b><i>Chapitre I</i></b> <b><i>LA CHEMIE DE POLYMERISATION DE PAM</i></b></p>
--

<b>I.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>07</b>
<b>II.</b>	<b>Rappel sur polyacrylamide.....</b>	<b>07</b>
II.1.	Rappel sur l'acrylamide.....	07
II.2	Rappel sur le system redox.....	08
II.2.1.	les initiateurs redox de polymérisation radicalaire.....	09
II.2.2	Mécanisme de réaction de polymérisation radicalaire....	09
II.3	Historique de polymérisation radicalaire de acrylamide.....	10
II.3.1	Polymérisation anionique de l'acrylamide.....	11
II.3.1.1	Etape de amorçage.....	12
II.3.1.2	Etape de propagation .....	13
II.3.2.3	Etape de terminaison.....	13
<b>III.</b>	<b>Utilisation de polyacrylamide dans le domaine pétrolier .....</b>	<b>14</b>
III.1	Mécanisme physique lie à récupération tertiaire de pétrole.....	16

# SOMMAIRE

---

III.2 EOR chimique, injection des polymères (polymeres flooding)...18

III.2.1 Les polymère utilisé comme des polymer flooding .....19

## ***CHAPITRE II***

### ***HYDROLYSE DE POLYACRYLAMIDE***

I. Introduction.....22

II. Rappel sur le polyacrylamide partiellement hydrolysé(HPAM).....22

III. Rappelle sur l'hydrolyse de polyacrylamide.....23

III.1 Paramètres influencent sur la vitesse de l'hydrolyse basique du PAM..23

## ***CHAPITRE III***

### ***PARETIE EXPERIMENTALE***

I. **Les méthode utilisée** .....27

I.1. Infrarouge.....27

I.2. Potentiométrie .....27

II. **Synthèse de polyacrylamide**.....28

II.1 Introduction .....28

II.2 Les produits et matérielles utilisés.....28

II.3 Mode opératoire.....29

# SOMMAIRE

---

II.3.1 Purification des réactifs.....	29
II.3.2 Préparation des solutions.....	29
II.3.3 La polymérisation de l'acrylamide en solution aqueuse.....	29
II .3.3.1 L'étape de gel et dégel .....	30
II.3.3.2 La polymérisation .....	31
III Hydrolyse de polyacrylamide .....	32
III.1 Introduction .....	32
III.2 Produits utilisés.....	32
III.3 Mode opératoire.....	32
III.3.1 Hydrolyse basique de PAM.....	32
IV. Le dosage basique de PHPAM.....	33
IV.1 Produits utilisé.....	33
IV.2 Mode opératoire.....	33
Liste des graphes .....	38
Liste des figures.....	42

# SOMMAIRE

---





## Liste des tableaux :

**Tableau 1:** description des essais de l'hydrolyse basique PAAm<sub>1</sub>, PAAm<sub>2</sub>.

**Tableau 2 :** description de dosage de PHPAm<sub>1</sub>.

**Tableau3:** Le rendement de polymérisation.

**Tableau 4 :** Les résultats des masses de PHPAAm<sub>1</sub> d'hydrolyse.

**Tableau 5:** Attribution des différentes bandes de vibration du polyacrylamide non hydrolysé

**Tableau 6:** Attribution des différentes bandes de vibration du polyacrylamide hydrolysé.

**Tableau7 :** dosage de PHPAAm1 et la variation de Ph en fonction de  $V_{NaOH}$  dans la concentration n°01.

**Tableau8 :** dosage de PHPAAm1 et la variation de Ph en fonction de  $V_{NaOH}$  dans la concentration n°02.

**Tableau9 :** dosage de PHPAAm1 et la variation de Ph en fonction de  $V_{NaOH}$  dans la concentration n°03.

**Tableau10 :** variation de DH a concentration n°01.

**Tableau11 :** variation de DH a concentration n°02.

**Tableau12 :** variation de DH a concentration n°03.

## Listes des abreviation

<b>I</b>	Initiateur.
<b>R·</b>	Radicale libre.
<b>AAm:</b>	Acrylamide.
<b>PAAm :</b>	Polyacrylamide.
<b>T :</b>	Température.
<b>APS:</b>	Persulfate d'ammonium.
<b>RUV:</b>	Rayons ultraviolets.
<b>Tg:</b>	Température de transition vitreuse.
<b>ppm :</b>	Partie par milieu.
<b>PHPAAm :</b>	Polyacrylamide partiellement hydrolysé.
<b>Kd :</b>	La constante de vitesse de dissociation homolytique de l'initiateur.
<b>k1:</b>	La constante de vitesse de l'attaque du R· sur le premier monomère.
<b>kp</b>	La constante de vitesse de propagation
<b>ktc:</b>	La constante de vitesse de terminaison par combinaison
<b>Ktd :</b>	La constante de vitesse de terminaison par dismutation
<b>RAH</b>	Récupération assistée de l'hydrocarbure.
<b>HEC :</b>	L'hydroxyéthylcellulose.
<b>EOR :</b>	
<b>IOR :</b>	Improved Oil Recovery.
<b>OOIP :</b>	Original Oil in Place ou l'huile présente initialement dans le gisement).
<b>OH<sup>-</sup></b>	Ions Hydroxydes.
<b>PAA</b>	Poly (acide acrylique).
<b>V :</b>	volume de dosage de polymère hydrolyse PHPAAm.
<b>V<sub>0</sub> :</b>	volume de dosage de polymère neutre PAAm.

**m** : la concentration de NaOH.

**M** : point moléculaire de monomère.

**W** : masse de polymère hydrolyse PHPAAm.

# **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.

-Le polyacrylamide est un polymère soluble dans l'eau ou dans des solvants de polarité au moins égale à celle de l'eau et leur comportement en solution diluée a fait l'objet d'un grand nombre de travaux <sup>[1]</sup>.

-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, floculants pour le traitement des eaux <sup>[2-5]</sup>, agents de traitement de sol <sup>[6-19]</sup>, et dans les procédés de récupération assistée des hydrocarbures.

-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 <sup>[10,11]</sup>, mais la Polymérisation radicalaire en solution aqueuse de l'acrylamide reste la méthode la plus utilisée pour préparer des polymères de grandes masses moléculaires.

-La polymérisation radicalaire 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 et le temps 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 poly électrolyte.

-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.

## Introduction générale :

---

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 <sup>[12]</sup>.

-Néanmoins, leur viscosité et leurs stabilités 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 <sup>[13-14]</sup> d'autant qu'ils constituent des modèles intéressants de poly électrolytes à densité variable de charge.

-Le travail que nous présentons ici concerne différents aspects du comportement de polymères hydrosolubles ; non chargés et poly électrolytes 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 sur la chimie de la polymérisation de l'acrylamide et les applications de polyacrylamide dans le domaine pétrolier.

✓ Dans le deuxième chapitre, on présente un rappel théorique sur l'hydrolyse basique de polyacrylamide et les facteurs influençant sur sa vitesse réactionnelle.

✓ Dans le troisième chapitre de ce manuscrit :

- la première partie propose sur les principes et les détails pratiques des techniques expérimentales utilisées dans ce travail.

-La deuxième partie de ce chapitre est consacrée, expérimentalement, pour la synthèse des polyacrylamides préparés en solution aqueuse.

-La troisième partie sera consacrée à la modification de polymère poly (acrylamide) avec l'hydrolyse en milieu basique

✓ Enfin, dans le quatrième chapitre rassemble les résultats de l'étude physico-chimique de ces polymères en solutions aqueuses réalisée par différentes méthodes (potentiométrique, infra rouge).

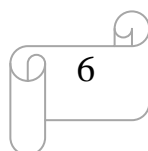
***Références bibliographiques***

- [1] W.M. Kulicke, R. Kniewske, J. Klein, Prog. Polym. Sci., 1982, 8, 1982
- [2] Perman CA. U.S. Patent 5, 071,587, 1991.
- [3] MacWilliams DC. In: Yocum RH, Nyquist EB, editors. Functional Monomers: Their Preparation, Polymerization, and Application. New York: M. Dekker; 1973.
- [4] Zhu H, Smith DW, Zhou H, Stanley SJ. Water Res; 30 (1): 103 (1996).
- [5] Gagneja M, Singh P. Indian J Chem Technol; 2 (2) : 74 (1995).
- [6] Seybold CA. Commun Soil Sci Plant Anal; 25(11–12):2171 (1994).
- [7] Lentz RD, Shainberg I, Sojka RE, Carter DL. Soil Sci Am J; 56: 1926 (1992).
- [8] Shainberg I, Levy GJ. Soil Sci;158 (4):267 (1994).
- [9] Azzam RAI. Commun Soil Sci Plant Anal; 11(8):767 (1980).
- [10] 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).
- [11] Bruno Grassl, Gérald Clisson, Abdel Khoukh, Laurent Billon. European Polymer Journal 44 : 50–58 (2008)
- [12] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières. Polymer Bulletin 61, 771–777 (2008).
- [13] Mandel M, Odijk T, Ann Rev Phys Chem ; 35 :75 (1984).
- [14] Saha SK. J of Polym 2007.

# **Chapitre I**

## **La chimie de polymérisation**

### **De PAAm**





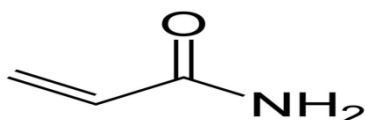
## I. Introduction:

Polyacrylamides présentent des grandes importances technique, Le terme polyacrylamide est réservé pour les homopolymères non ioniques de l'acrylamide ; 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 <sup>[1,2]</sup>.

## II. La chimie de polymérisation de AAm:

### II.1. L'acrylamide (AAm) :

L'acrylamide est le nom usuel du 2-propénamide (amide acrylique) de formule brute  $C_3H_5NO$ . c'est un produit de synthèse, toxique et cancérigène, Il est notamment utilisé dans l'industrie des plastiques, il possède des 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).



**Figure1** : La structure de l'acrylamide.

L'acrylamide peut également réagir dangereusement avec les agents oxydants ou réducteurs, les acides ou les bases. il se décompose au-dessus de  $175^{\circ}C$  en donnant naissance à de l'oxyde et du dioxyde de carbone, de l'ammoniac et/ou des oxydes d'azote <sup>[3]</sup>.

L'acrylamide se présente sous la forme des cristaux blancs pailletés, inodores, qui se subliment lentement à la température ambiante <sup>[4]</sup>.

Il est très soluble dans l'eau (215,5 g / 100 ml à  $30^{\circ}C$ ) 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 :  $84,5^{\circ}C$ .
- Point d'ébullition :  $125^{\circ}C$  sous 3,33 kPa.
- Densité : 1,122
- Point d'éclair :  $138^{\circ}C$ .

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

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

## II.2. Le system redox <sup>[5-7]</sup> :

De nombreuses réactions d'oxydo-réduction produisent des radicaux qui peuvent être utilisés pour initier polymérisation. Ce type d'ouverture est désigné par initiation redox, un catalyseur d'oxydo-réduction ou redox activation. Un avantage principal de l'initiation redox est que la production de radicaux se produit à des taux raisonnables sur une très large plage de températures, selon le redox particulier système, y compris l'initiation à des températures modérées de 0-500°C et même inférieure. Ceci permet une plus grande liberté de choix de la température de polymérisation que l'on peut avec hémolyses thermique d'initiateurs.

- Les particularités des polymérisations redox sont:

**a)** une période d'induction très courte.

**b)** une activation d'énergie relativement faible (10 à 20 kcal / mole), par rapport 30 Kcal / mol pour l'initiation thermique. Ceci permet à la polymérisation à être mis en œuvre à basse température, diminuant ainsi la possibilité de réactions secondaires qui peuvent modifier la cinétique de réaction et les propriétés du polymère résultant.

**c)** la réaction de polymérisation est contrôlée par la facilité à basse température et les polymères relativement à haut poids moléculaire avec des rendements élevés peuvent être obtenus dans une très peu de temps.

**d)** les polymérisations redox fournissent une preuve expérimentale directe de l'existence d'intermédiaires radicalaires transitoires générés dans les réactions redox, et permet l'identification de ces radicaux que les groupes de polymères finaux jetant une nouvelle lumière sur le mécanisme de la réaction d'oxydoréduction.

Polymérisations redox sont généralement effectuées dans une solution aqueuse, une suspension, ou émulsion et rarement dans des solvants organiques. Leur importance particulière est qu'ils procèdent à des taux élevés à des températures relativement basses, ce par quoi on obtient des poids moléculaires élevés. Par ailleurs, transfèrent et réactions de ramification sont moins importants. Une grande variété de réactions d'oxydoréduction, y compris les composants organiques et inorganiques, en totalité ou en partie, peuvent être employés à cette fin. Parce que la plupart d'entre eux sont de nature ionique, ils ont lieu dans un système aqueux et se produisent assez rapidement, même à des températures relativement basses. Lorsque l'eau est utilisée en tant que solvant, il existe certains avantages par rapport aux solvants organiques. L'eau est un pas cher,

propre et solvant respectueux de l'environnement et de transfert de chaîne pour solvant n'est pas présent.

### II.2.1. Les initiateurs redox de polymérisation radicalaire :

La composition d'une variété d'agents réducteurs inorganiques, oxydants inorganiques et initie la polymérisation radicalaire, par exemple:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  : peroxydisulfate d'ammonium(APS)

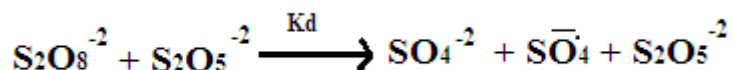
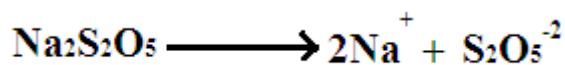
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  : métabisulfite de sodium

Autres systèmes redox comprennent réducteurs tels que  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  en combinaison avec des oxydants tels que  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{ClO}^{3-}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### II.2.2. Mécanisme de réaction de polymérisation radicalaire :

De nombreuses réactions redox génèrent des radicaux libres qui sont adaptés pour initier les polymérisations. En particulier, organique ou inorganique per-composés sont utilisés comme agents oxydants, tandis que les ions métalliques soit de faible valence ou des composés non métalliques qui sont facilement oxydé (par exemple : des composés du soufre) servent comme agents réducteurs.

Puis mai radicaux libres réagissent avec un monomère:



### II.3. la polymérisation de l'acrylamide :

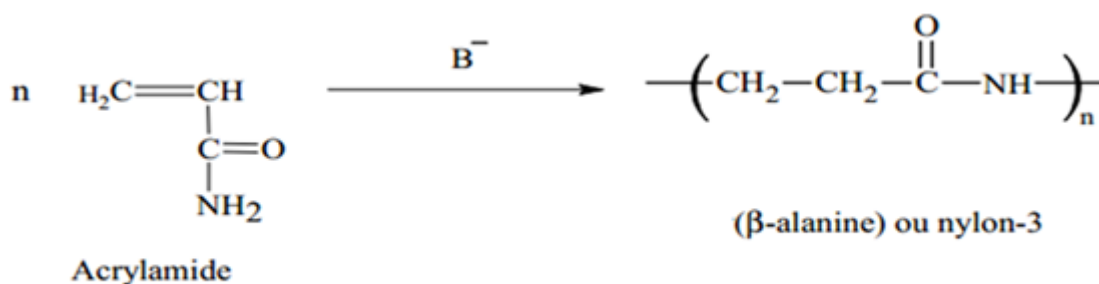
Le polyacrylamide se prépare par la polymérisation d'acrylamide dans certaines conditions, comme l'exposition à l'humidité, sous l'action de la chaleur ou des rayons ultraviolets(UV), des ultrasons et en présence d'initiateurs même sous forme de traces, comme les peroxydes et les persulfates. La réaction est exothermique et peut devenir dangereuse [8].

la polymérisation de l'acrylamide en solution aqueuse en utilisant le couple redox, peroxydisulfate d'ammonium- métabisulfite de sodium, Comme un système d'initiation. L'intérêt d'utiliser ce couple redox est d'avoir effectué la polymérisation à basse température [5-6] à un temps court et avec une conversion supérieure à celle dans le cas d'utiliser le peroxydisulfate d'ammonium 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. L'avantage de couple redox (peroxydisulfate d'ammonium- métabisulfite de sodium) 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.

### II.3.1 Polymérisation anionique

Cette méthode a pour avantage de donner des chaînes de tailles bien spécifiques et très mono dispersés, 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 (b-alanine) ou nylon-3 [9].



**Figure 2 :** Polymérisation anionique de l'acrylamide.

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

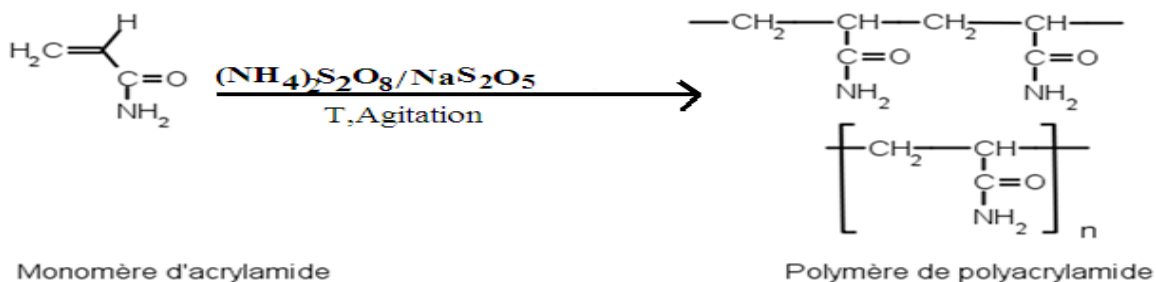
### II.3.2 Polymérisation radicalaire :

Cette réaction est extrêmement simple, qui donne généralement des chaînes de très grandes masses (3 à 8 millions)

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  $R^\cdot$  produite à partir d'un composé I appelé initiateur:  $I (2R^\cdot)$  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.



**Figure 3 :** la réaction de polymérisation radicalaire de l'acrylamide.

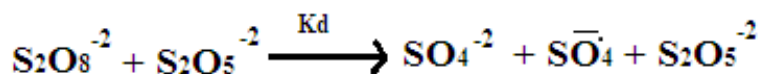
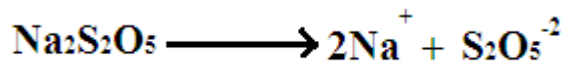
La polymérisation radicalaire de polyacrylamide comporte trois étapes classiques: l'amorçage, la propagation et la terminaison [10].

### II.3.2.1 Etape d'amorçage :

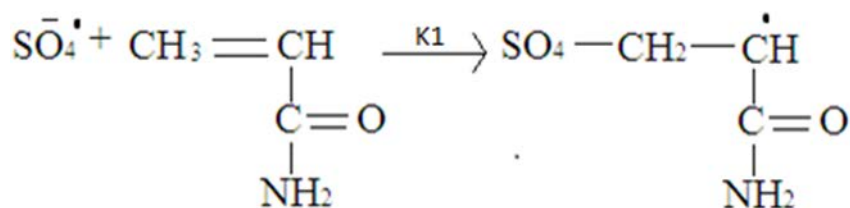
Dans cette étape initiale, nous assistons à la formation du radical par dissociation de l'initiateur et l'attaque de ces radicaux sur le premier monomère. Ces deux étapes sont estimées par les deux constantes de vitesse  $k_d$  et  $k_1$  respectivement.

Les étapes de la réaction de l'amorçage de polyacrylamide:

1-La formation des radicaux libres



2-l'attaque de radical sur le premier monomère



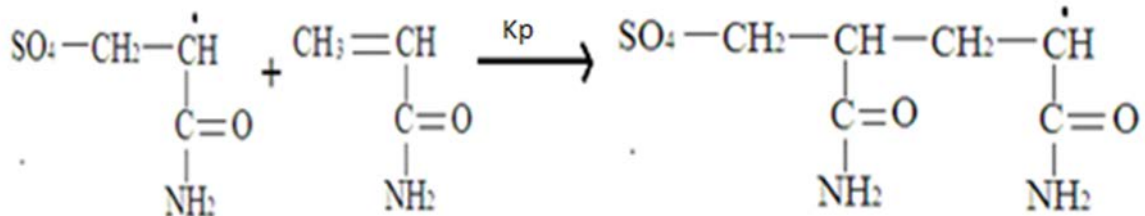
**Figure 4 :** l'attaque de radicaux sur le monomère d'acrylamide.

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

**$k_1$** : constante de vitesse de l'attaque du  $\text{R}\cdot$  sur le premier monomère.

### II.3.2.2 Etape de propagation :

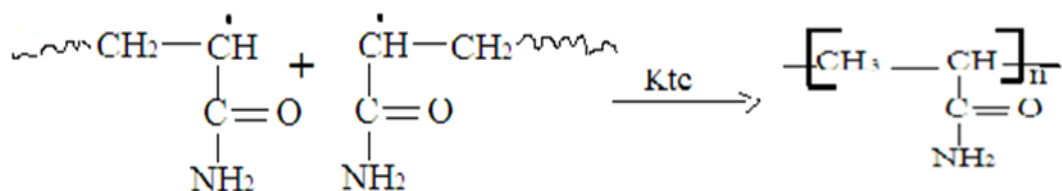
La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères. Chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère en plus, il est comme suivant :



Où :  $k_p$  : est la constante de vitesse de propagation.

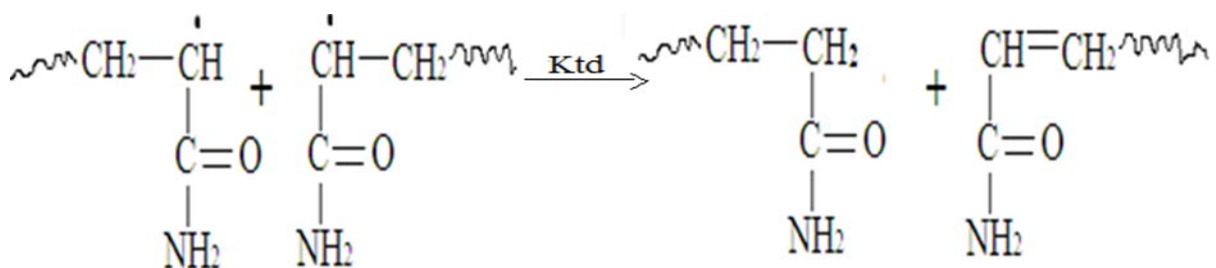
### II.3.2.3 Etape de terminaison

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 b du centre radicalaire sur un autre radical. Ceci engendre la formation de deux molécules de polymère, l'une saturée et l'autre portant une instauration terminale :



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

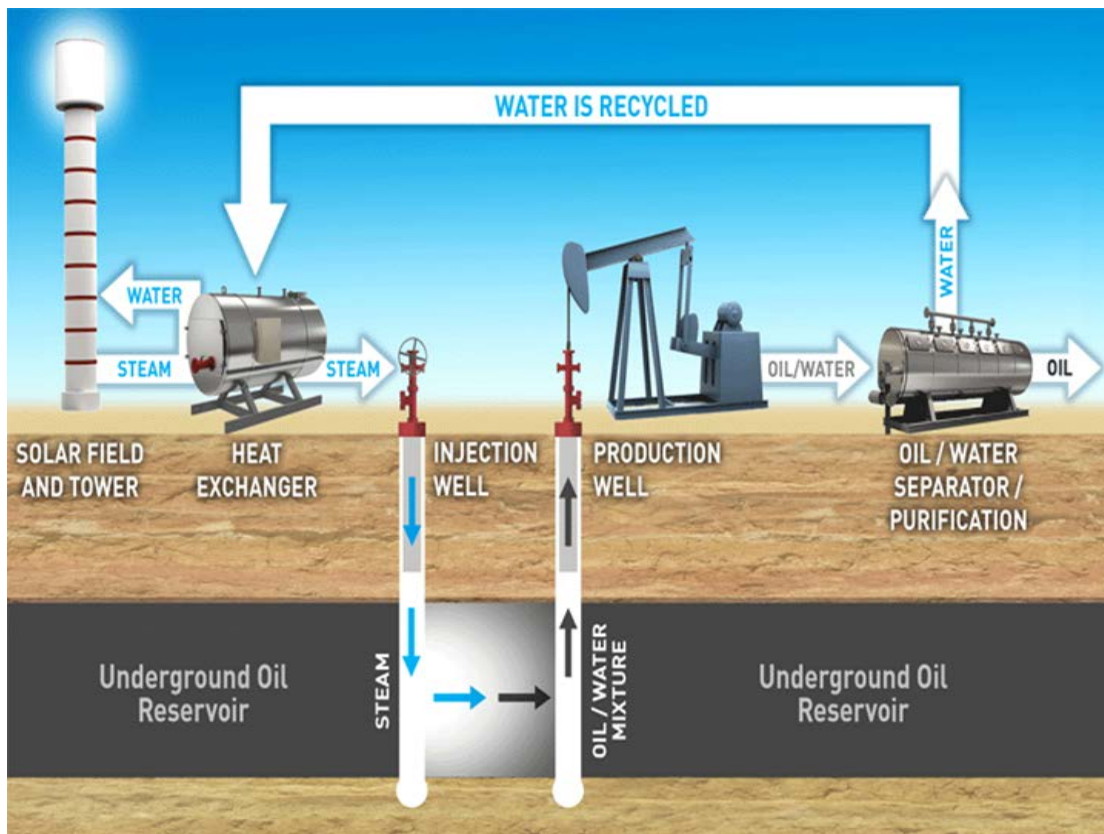
### III. L'utilisation de polyacrylamide dans le domaine pétrolier :

La production d'un gisement pétrolier se déroule généralement en trois étapes, dont les deux premières permettent de récupérer en moyenne 30 % des réserves d'hydrocarbures <sup>[1]</sup>. Ces réserves se trouvent enfouies à plusieurs kilomètres à des températures et des pressions parfois extrêmes.

La première étape de production (ou récupération primaire) consiste à générer au fond des puits de pétrole ou de gaz une pression inférieure à la pression du réservoir. Ainsi sous l'effet de la différence de pression, les hydrocarbures vont se diriger vers le puits et remonter à la surface. Au bout d'un certain temps, la pression du gisement diminue et la différence de pression ne suffit plus à la remontée. Le taux de récupération primaire se situe autour de 5 % OOIP (OOIP pour Original Oil in Place ou l'huile présente initialement dans le gisement) pour les bruts lourds et peut atteindre 25% OOIP sur certains gisements de pétrole léger, très fluide.

On entre alors dans une seconde étape, la récupération secondaire ou IOR (Improved Oil Recovery), ce fait avec une pompe immergée en fond de puits (chevaux de pompe), avec l'injection de l'eau ou du gaz à la base du gisement pour balayer le plus de surface possible et pousser l'huile vers les puits de production tout en maintenant la pression dans le réservoir. L'IOR devient insuffisant lorsque le rapport eau injectée/pétrole produit est trop important. La récupération moyenne après cette étape se situe autour de 30 % OOIP. Pour améliorer les capacités de production, les compagnies pétrolières développent de nouvelles techniques, regroupées sous le terme de récupération tertiaire ou récupération assistée des hydrocarbures (RAH) (Enhanced Oil Recovery : EOR). Parmi elles, l'injection de solution de polymères (communément appelée polymère flooding) est employée dans l'objectif de viscosité entre la solution et l'huile. Ceci permet alors de diminuer le rapport de mobilité. Les digitations visqueuses (observées avec l'injection d'eau) et d'améliorer l'efficacité de balayage. L'efficacité de cette méthode est ainsi reliée aux propriétés rhéologiques des solutions de polymère employé (Sorbie 1991).

Les solutions utilisées sont préparées principalement à partir de polymères naturels (le polyacrylamide, le xanthane, les guar, l'hydroxyéthylcellulose (HEC)) (Needham et al., 1987).



**Figure 4 :** Le schéma de récupération tertiaire

### III.1 Mécanismes physiques liés à la récupération tertiaire de pétrole :

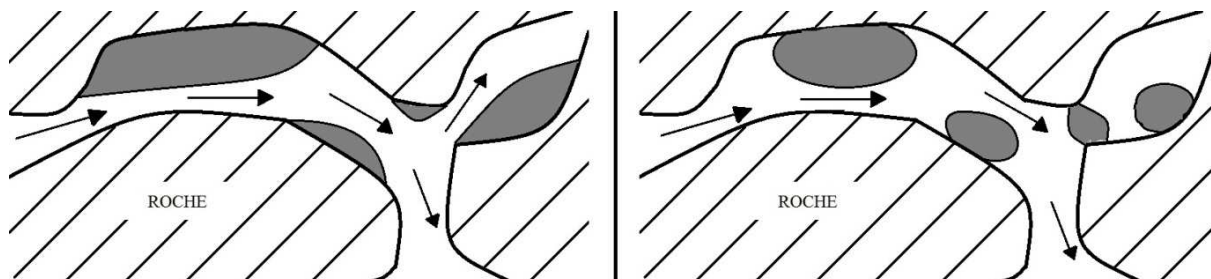
Avec la récupération primaire ou spontanée, on induit un écoulement successif ou simultané d'huile, de gaz et d'eau salée du gisement vers les puits producteurs et la surface. Mais dès que la pression du gisement devient insuffisante, la production diminue et le pétrole résiduel reste piégé dans le gisement. Des méthodes de récupération secondaire entrent alors en jeu, comme l'injection d'eau ou de gaz pour maintenir la pression et déplacer l'huile, ce qui permet d'accroître la production et donc de diminuer la fraction d'huile restant dans le gisement. Toutefois, à un moment donné, cette deuxième étape atteindra un palier et une quantité d'huile résiduelle restera piégée dans le puits.

Outre le pétrole, des quantités importantes d'eau et même de gaz restent piégées. La nature de la roche-réservoir peut avoir une affinité avec le pétrole (dite hydrophobe) ou avec l'eau qui l'accompagne (dite hydrophile) ; cette affinité est plus ou moins marquée selon la composition de la roche. Dans ces conditions, la rétention du pétrole dans la roche est liée aux forces capillaires ; la mobilisation de cette huile résiduelle, implique généralement l'injection de fluides complexes pour vaincre les forces capillaires.

Une représentation simplifiée de cette situation implique au moins une surface solide (la roche) et deux fluides immiscibles (pétrole et eau) dont les quantités sont non négligeables.



En condition d'équilibre, une goutte de pétrole reste piégée par l'eau qui est autour d'elle par l'effet de la capillarité. Cependant, comme le montre la Figure (5), les conditions de piégeage sont différentes selon la nature de la roche et dépendent des tensions interfaciales entre les trois phases qui coexistent.



**Figure 5:** Schéma des portions de roche partiellement remplies d'eau et de gouttes de pétrole. À gauche, dans une roche qui a une affinité au pétrole. À droite, dans une roche qui a une affinité à l'eau. L'eau injectée (de gauche à droite) trouve des conditions plus ou moins favorables pour déplacer le pétrole piégé selon cette affinité.

Pour récupérer le pétrole qui est piégé dans la roche, il est nécessaire de mettre le système en mouvement (Figure 5). Initialement il existe dans la roche une fraction de chaque fluide définie comme la saturation, qui va diminuer au fur et à mesure de l'injection d'un fluide extérieur (par exemple de l'eau). L'injection d'eau ou de gaz lors de la récupération secondaire et de formulations chimiques au cours de la récupération tertiaire modifie considérablement les équilibres entre ces fluides à différentes échelles, de même que les propriétés des écoulements.

Chaque roche se comporte d'une façon différente lors du passage des fluides et sa résistance à l'écoulement est inversement proportionnelle à une caractéristique qui est la perméabilité. Chaque fluide a de même une capacité à s'écouler lors du passage à travers la roche qui est représentée par la mobilité. Dans une situation idéale, un système avec une haute perméabilité, ou avec une mobilité de la phase huile (pétrole) élevée, conduira à une réduction significative de sa saturation dans la roche.

Pour mesurer l'efficacité liée à ces processus de déplacement de l'huile par une phase aqueuse (avec ou sans additifs) en extraction pétrolière, différentes échelles peuvent être considérées. À l'échelle macroscopique, les facteurs qui affectent le déplacement dépendent des caractéristiques de la roche (composition, porosité, hétérogénéités, etc.) ainsi que du

rapport de mobilité entre le fluide qui déplace et le fluide qui est déplacé. À l'échelle du pore, plusieurs facteurs interviennent, dont la mouillabilité de la roche, les forces visqueuses et les forces capillaires.

En conclusion, après la récupération secondaire, une quantité d'huile (saturation résiduelle) reste piégée dans le réservoir. Certaines quantités d'huile restent sur la paroi des pores, d'autres bloquent certains pores – complètement ou partiellement – avec l'apparition de chemins préférentiels. La récupération tertiaire peut intervenir au niveau de l'échelle du pore sur les équilibres entre la mouillabilité de la roche, les forces capillaires (dépendant des tensions inter faciales entre les phases) qui tendent à piéger l'huile, et les forces visqueuses qui contribuent à la mobiliser afin de diminuer cette saturation résiduelle. La compréhension des phénomènes de piégeage et d'écoulement diphasique dans un milieu poreux est nécessaire pour optimiser les processus de récupération améliorée du pétrole.

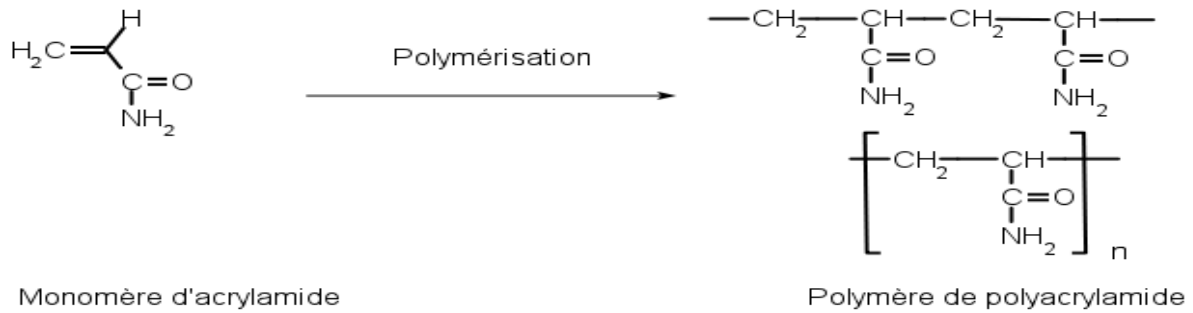
### III.2 EOR Chimique, injection des polymères (*polymère flooding*) :

L'EOE chimique, utilisé principalement dans les gisements de bruts légers, consiste en l'utilisation de formulations qui permettent de déplacer l'huile en diminuant le rapport de mobilité (échelle macroscopique), et/ou en diminuant la tension interfaciale pour réduire les forces capillaires qui piègent l'huile résiduelle (échelle microscopique). Des formulations très diverses peuvent être utilisées : des polymères, des tensioactifs, des solutions micellaires, des alcalins et des mélanges entre ces composants, comme les formulations ASP (injection successive d'alcalins, de surfactants et de polymères).

Un des procédés les plus simples est l'addition de polymères pour augmenter la viscosité de l'eau à injecter, procédé connu comme le « *polymère flooding* ». L'injection d'un mélange eau-polymères va simplement augmenter la viscosité de l'eau d'injection (*water flooding*) afin d'améliorer le rapport de mobilité par une augmentation des forces visqueuses, même si l'efficacité au niveau microscopique (mobilisation de l'huile piégée) n'est théoriquement pas modifiée. En effet, l'augmentation de viscosité n'est théoriquement pas suffisante à elle seule pour contrebalancer les forces capillaires et contribuer au dépiégeage.

#### III.2.1 Les polymères utilisés comme un polymère flooding :

Les polymères le plus utilisés pour augmenter la viscosité de la phase aqueuse sont les polyacrylamides (Figure 10) et les polysaccharides. Les polyacrylamides (CH<sub>2</sub>CHCONH<sub>2</sub>-) sont des polymères synthétiques (polymérisation de l'acrylamide) solubles en phase aqueuse, qui peuvent être linéaires ou réticulés, avec des masses moléculaires comprises généralement entre quelques milliers et 20 10<sup>6</sup> g/mol.



**Figure 6:** Monomère d'acrylamide et molécule de polyacrylamide

Au niveau des polyacrylamides, en solution aqueuse, une fraction de l'acrylamide peut-être hydrolysée pour produire de l'acide acrylique ; cela se traduit par une augmentation de son pouvoir viscosifiant dans l'eau sans électrolytes, mais sa viscosité diminue d'une manière abrupte dans l'eau salée. En effet, les polyacrylamides sont susceptibles de voir leurs caractéristiques rhéologiques modifiées si les concentrations de sel sont élevées (plus de 1 % de sel, comme c'est le cas dans les saumures) mais aussi par dégradation mécanique due aux cisaillements importants (passage au travers d'une valve ou au travers des pores de la roche). Par ailleurs, sur une même concentration par effet du sel, de pH et de la température ; cependant, ils sont plus sujets à la dégradation.

**Référence :**

- [1] Kapoor, J. N., and Mathur, D. P. Fert. News, 28(4): 40 (1983).
- [2] Pfefferkorn, E. J. Colloid Interface Sci., 216(2): 197 (1999).
- [3] Kirk Othmer- Encyclopedia of chemical technology, 3ème éd., vol1. New-york. John wiley, 1979.
- [4] Acrylamide poudre et solutions aqueuses-Fiches de données de sécurité. Rungis, Cyanamid SA, 1991.
- [5] Odian, G., (1993). Principes de polymérisation Polymérisation, 3e édition, John Wiley & Sons, Inc.
- [6] Misra, G.S., Bajpai, U.D.N., (1982). Redox polymérisation (critique), Prog. Poly. Sci., 8, 61-131.
- [7] Braun, D., Cherdron, H., Kern, W., (1972). Techniques of Polymer Synthesis, John Wiley & Sons, Inc.
- [8] S. Rey, P. Lalanne, F. Cansell, T. Tassaing, Marcel Besnard. The Journal of Supercritical Fluids, Volume 19, Issue 2, 199-207 (2001).
- [9] Morgenstern, U., and Berger, W. Makromol. Chem., 193(10): 2561 (1992).
- [10] Société Francophone de biomatériaux dentaires P.WEISS, support de cours (version Jorge Antonio Avendano Benavides., Viscoelasticite et recuperation amelieoree du petroleon 10 May 2012

# **Chapitre II**

## **Hydrolyse de polyacrylamide**

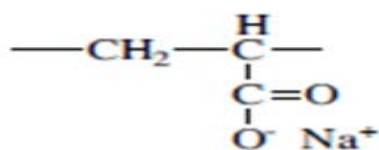
## I. Introduction :

La deuxième partie de l'étude expérimentale qui a été effectuée dans notre laboratoire, consiste dans la modification chimique de polymères synthétiques. Cette technique est un volet important de la chimie macromoléculaire pour obtenir des structures nouvelles, complexes et variables. Cependant la réactivité d'un groupement fonctionnel présent dans un polymère peut être très modifiée par rapport à ce qu'elle est dans une molécule simple ce qui conduit souvent à des taux de conversions plus faibles bien que l'on ait décrit des exemples contraires. Les facteurs pouvant affecter cette réactivité sont nombreux.

## II. le polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPAAm) :

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés peuvent être obtenus soit par hydrolyse basique du polyacrylamide neutre, soit par copolymérisation de l'acrylamide et l'acide acrylique. 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 parmi les polymères synthétiques, le plus utilisé dans le domaine pétrolier comme agent viscosifiant (Gogarty, 1967, Pye, 1964). C'est un polymère linéaire anionique de masse molaire élevée, dont certaines fonctions amide ont été hydrolysées, par ailleurs, bien évident que les interactions avec les contreions, pour un poly ion 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<sup>[1]</sup>. Leurs structures sont illustrées dans la figure suivante :



**Figure7:** Structure du polyacrylamide partiellement hydrolysé.

## III. l'hydrolyse de polyacrylamide :

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés 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<sup>-</sup>)

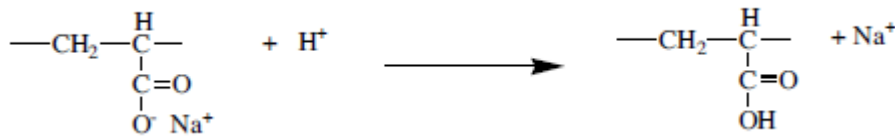
sur les groupements NH<sub>2</sub> les plus proches. Cette méthode ne permet pas d'obtenir des forts taux de charge (supérieurs à 67%).

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 :



**Figure8** : Hydrolyse basique du polyacrylamide.

Si le ionisé (paire d'ions) est neutralisé par un acide, par exemple HCl, la libre, non ionisé carboxyle est produit, de sorte que le poly (acide acrylique), l'PAA est produit dont la unité répétition est.



**Figure9** : la neutralisation de PHPAAM avec HCL

Étendue des liaisons hydrogène entre les groupes carboxyle ou polymère voisine chaînes résultats dans les liens comme .L'eau est plus efficace comme un solvant pour le polymère en présence de ce complexe fortement H-lié.

### III.1. Paramètres influencent sur 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],

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  $\text{OH}^-$  est rapide à cause de l'absence des répulsions avec les acrylates <sup>[7]</sup>.

La vitesse diminue avec l'augmentation de la conversion, cela est dû à l'augmentation de la répulsion électrostatique entre les groupes  $\text{OH}^-$  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 enrichit 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  $\text{KJ.mol}^{-1}$  pour des taux d'hydrolyse 2, 8, 12, 19%, respectivement <sup>[8]</sup>. La même variation de l'énergie d'activation en fonction de la conversion a été observée dans l'étude <sup>[9]</sup>. La diminution de la concentration en polymère fait augmenter la vitesse initiale de l'hydrolyse à cause de l'augmentation du rapport  $[\text{PAM}]/[\text{NaOH}]$ . L'hydrolyse est intensifiée par de la température et  $[\text{NaOH}]$ .

L'hydrolyse de polyacrylamide en solution aqueuse à base températures est favorisée pour préparer des copolymères de taux d'hydrolyse contrôlé



**Référence :**

- [1] N.D. Truong, J.C. Galin, J. François, Q.T. Pham, *Polymer*, 27, 459 (1986).
- [2] Kevin C. Taylor, Hisham A. Nasr-E1-Din. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 12 9-23 (1994).
- [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).

# **Chapitre III**

## **Partie expérimentale**

## **I. Les méthodes utilisées :**

### **I.1 La spectroscopie INFRA- ROUGE :**

#### **I.1.1 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.

Le domaine infrarouge s'étend de  $0,8\mu\text{m}$  à  $1000\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ( $0,8$  à  $2,5\mu\text{m}$ ) soit ( $2500$ - $4000\text{ cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge ( $2,5$  à  $25\mu\text{m}$  soit  $4000$ - $400\text{ cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge ( $25$  à  $1000\mu\text{m}$  soit  $400$ - $10\text{ cm}^{-1}$ )

#### **I.1.2 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...

### **I.2 Potentiométrie :**

#### **I.2.1 Définition :**

Méthode d'analyse physico-chimique, commode, rapide et précise, la potentiométrie reste la méthode électrochimique la plus rencontrée. Puis que permettant de mesurer les activités d'espèces réelles en solution, La mise à disposition des laboratoires de la mesure instrumentale du pH par potentiométrie a ainsi constitué.

#### **I.2.2 Principes de potentiomètre :**

Les relations entre activités et concentrations seront d'abord rappelées, dans la mesure où la potentiométrie permet d'accéder aux activités alors que la concentration est la grandeur que

souhaite mesurer l'expérimentateur. Une mesure potentiométrique s'effectue dans une cellule électrochimique.



Figure 10 : pH-mètre

## II. Synthèse de polyacrylamide :

La première partie de l'étude expérimentale consacrée sur la synthèse des polyacrylamides en milieu inerte.

Nous avons utilisé même quantités de produits de départ et même concentration des solvants et réactifs mais elles sont polymérisées à différentes températures l'un à 40 °C et l'autre à 30°C.

### II.1 Les produits et matériels utilisés :

#### II.1.1 Le produit utilisé :

- Le monomère utilisé est l'acrylamide. Sa masse molaire est de 71,08 g/mol.
- Le peroxydisulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$  est utilisé comme initiateur. Sa masse molaire est de 228,2 g/mol. Il est très soluble dans l'eau froide, c'est un agent oxydant très puissant, utilisé pour catalyser la polymérisation de l'acrylamide.
- Le métabisulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ou pyrosulfite de sodium est un, antioxydant soluble dans l'eau.
- L'acétone est utilisé comme non solvant pour le polymère.

-L'eau distillé

-HCl et NaOH pour l'hydrolyse et le dosage.

#### II.1.2 Le matériel utilisé :

- cryostat
- la pompe à vide
- Ballon tris colle
- Robinet

- Coude
- Plaque chauffante.
- 30 tubes à essais
- des erlenmeyers
- dessiccateur+ Robinet
- Burat (U)
- les fioles
- balan mono colle

## II.2 Le mode opératoire :

### II.2.1 La purification des réactifs :

#### a. Le monomère :

Le monomère d'acrylamide se présente sous forme des cristaux blancs dont le point de fusion est de 84.5°C. Il est soluble dans l'eau, dans le méthanol et dans l'acétone.

L'acrylamide a été purifié par cristallisation et recristallisation dans le méthanol. Les cristaux ont été séparés par filtration et en suite séchés sous vide à 30°C.

#### b. L'initiateur :

Le peroxydisulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$  a été purifié dans la même manière et dans les mêmes conditions que le monomère.

### II.2.2 Préparation des solutions :

- ✓ Solution A d'acrylamide: dans un balan peser et dissoudre 3g d'acrylamide dans 58.5 ml de l'eau distillé
- ✓ Solution B de persulfate d'ammonium: dans un erlenmeyer peser et dissoudre 1,25 g de persulfate d'ammonium, puis verser dans un jaugé de 50 ml et porter au trait de jauge
- ✓ Solution C de métabisulfite de sodium: dans un erlenmeyer de 50 ml, peser et dissoudre 1.25g de Le métabisulfite de sodium( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), puis verser dans un jaugé de 50 ml et porter au trait de jauge

### II.2.3 La polymérisation de l'acrylamide d'après schlenk :

Dans la réaction de polymérisation on a réalisé la méthode de schlenk, elle est comme suivent :

On a introduit dans un ballon tricolles de 3g d'acrylamide dissoudre dans 58.5 ml d'eau distillé avec 0.4ml de Le métabisulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (1.25g dans 50ml d'eau distillée), l'un du sortie du ballon on introduit 1.67ml l'initiateur Le peroxydisulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2$

$S_2O_8$  (1.25g dans 50ml d'eau distillée), et dans le deuxième colbe on introduit un tube schlenk pour l'évacuation de l'oxygène par la méthode de gel et dégel. Cette réaction passe par deux étapes :

### II.2.3.1 L'étape de gel et dégel :

La formation de gel de Polyacrylamide c'est dans le JULABO Ultra Cryostat, procède par radicaux libres. Donc la réaction est inhibée par toute l'élément ou composé qui sert de piège à radicaux libres. L'oxygène est un tel inhibiteur. L'oxygène, présent dans l'air, dissous dans des solutions de gel, ou adsorbé à les surfaces de plastique, le caoutchouc, etc., vont inhiber, et dans l'extrême empêchent cas, la polymérisation de l'acrylamide. le dégazage correct est essentiel pour la reproductibilité. Par conséquent, l'un des plus des étapes importantes dans la préparation de Polyacrylamide est l'évacuation, ou "dégazage" des solutions de gel immédiatement avant de couler le gel. Ceci est réalisé en plaçant notre solution dans un ballon équipé par un tube de Schlenk. Pour dégazé on suit les étapes les méthodes suivent :



Figure 11 : JULABO Ultra cryostat

#### a. congélation de mélange (gel) :

Pour la congélation de notre produit dans le JULABO Ultra Cryostat il faut qu'il utilise une solution à température de coagulation au moins ( $-24^{\circ}C$ ), pour notre expérience on utilise le éthylène glycole ce dernier ou éthane-1,2-diol est le plus simple composé chimique toxique de la famille des glycols. L'éthylène glycol est fréquemment employé en tant qu'antigel, dans le liquide de refroidissement des automobiles. À température ambiante, c'est un liquide visqueux incolore et sans odeur, avec un goût sucré.

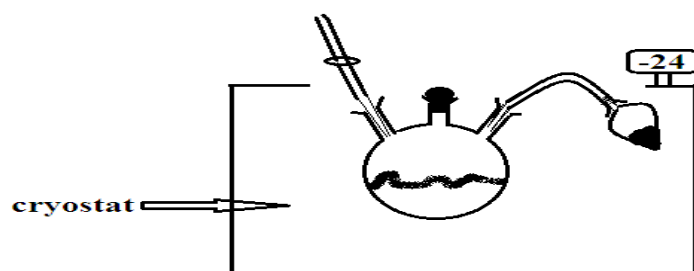


Figure12 : étape de gel

**b. Étape dégel :**

Introduit le gel dans une chambre sous vide ou sous une forte aspiration (pompe à vide) pour l'évacuation de oxygène.

On répète Le processus de dégazage jusqu' on élimine toute les trace de l'oxygène

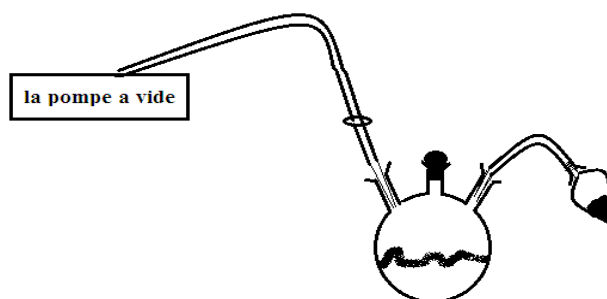


Figure13 : étape dégel

**II.2.3.2 La polymérisation :**

Apris le dégazage de l'oxygène on introduit réducteur (utilisé pour augmenter la solubilité de l'oxydant et pour empêcher l'hydrolyse du l'oxydant)

Plongé le ballon dans un bain thermostat à 30C° et d'autre à 40C°, La réaction de polymérisation a été maintenue à température constante durant 1 heure sous atmosphère inerte avec Une agitation.

La réaction polymérique obtenue, en suite précipité dans l'acétone (le rapport volumique étant de 1/5), le but d'éliminer toute trace d'initiateur et de monomère et les impuretés qui n'ont pas réagi. Il est ensuite filtré sur bochner, séché sous atmosphère inerte dans un dessiccateur sous vide à 25°C, ceci en cassant le vide à chaque fois

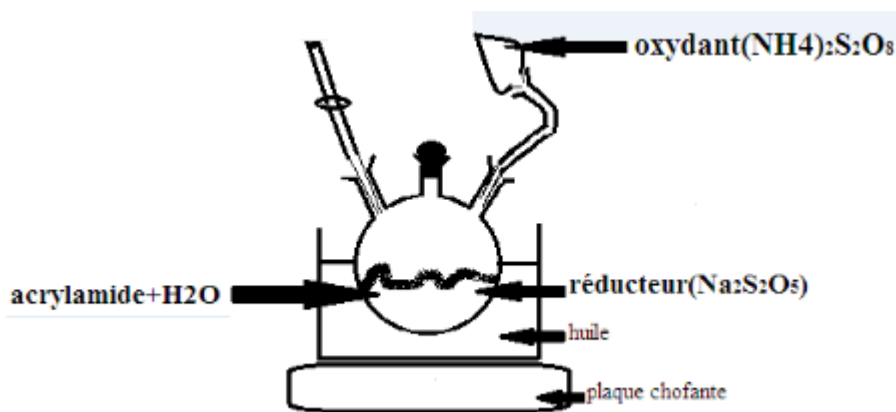


Figure14 : la polymérisation de l'acrylamide

### III. l'hydrolyse:

La deuxième partie de l'étude expérimentale est consacrée sur La modification chimique de polymères synthétiques dans la première partie de l'étude expérimentale consiste l'hydrolyse en milieu basique de polyacrylamide.

Partiellement polyacrylamide hydrolysé (PHPAAm) est un copolymère composé d'acrylamide et d'acrylate de sodium. Dans l'eau neutre, il se comporte comme un poly électrolyte anionique, avec un fort ionique.

#### III.1 Produits utilisés :

- Le polyacrylamide utilisé dans cette étude est le PAAm<sub>1</sub> et PAAm<sub>2</sub>, synthétisé par la méthode décrite dans la première partie de chapitre II.
- L'agent hydrolysant utilisé est (NaOH).
- l'eau distillée, son pH est d'environ 6,60.

#### III.2 Mode opératoire :

L'hydrolyse basique du PAAm<sub>1</sub> (0.002g+3ml d'eau distillé) a été effectuée en solution aqueuse à différent : concentrations de NaOH (m1=0.008g , m2= 0.013g, m3=0.017g ), températures (60,70C°) et le temps de hydrolyse (15, 30, 45, 60,75min) dans 30 tubes a essais.

##### III. 2.1 Hydrolyse basique du PAAm:

A un temps t=0 min, verser la masse de NaOH (m1=0.008g ) dans la solution du polymère (0.02g+3ml d'eau distillé) à une température de (60°C) ...ext pour chaque tube avec les conditions demandé sur un bai marie , et appliquer une forte agitation. Arrêter chaque réaction sous les conditions demandé et précipiter la solution obtenue dans l'acétone, effectuer deux lavages pour



bien purifier le produit et sécher on obtient un produit sous forme des grains blancs très solides, le séchage se fait dans un dessiccateur pendant 24 heures.

Préparer les solutions d'hydrolyse selon le tableau suivant :

C1										
T=	60°C					70°C				
t(min)	15	30	45	60	75	15	30	45	60	75
m=										
C2										
T=	60°C					70°C				
t(min)	15	30	45	60	75	15	30	45	60	75
m=										
C3										
T=	60°C					70°C				
t(min)	15	30	45	60	75	15	30	45	60	75
m=										

**Tableau 01** : d'expression des essais hydrolyse basique du PAAm<sub>1</sub> et PAAm<sub>2</sub>

#### IV. Le dosage de polyacrylamide partiellement hydrolyse :

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 basiques de ces produits afin de pouvoir faire une comparaison entre nos produits et une autre entité totalement neutre

Il est suffisant de doser un seul produit, le produit dosé dans cette étude est le PAAm<sub>1</sub>.

##### IV.1 Produit utilisé :

-Le polyacrylamide utilisé dans cette étude est le PAAm<sub>1</sub> synthétisé par la méthode décrite dans la première partie de chapitre III..

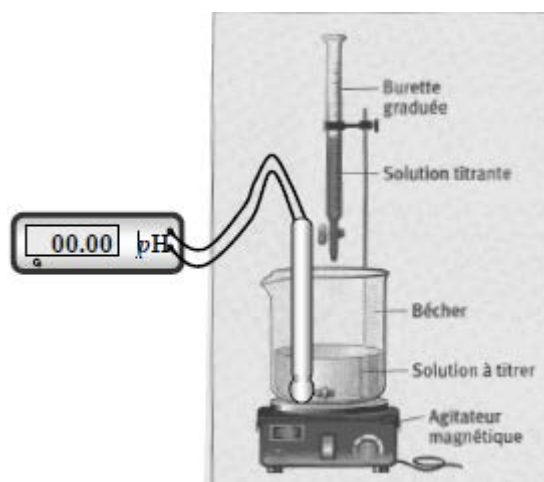
- NaOH.

- l'eau distillée, son pH est d'environ 6,60.

-HCL

### IV.2 Mode opératoire :

Pour déterminer le degré d'hydrolyse, une pesée partie de l'échantillon ( phpam ) est dissous dans de l'eau (0.005g de phpam dans 5ml d'eau distille ) et la solution résultante a été acidifiée avec de HCl ( 0,1 N) acide à un pH = 2.3. La solution acidifiée a été titré avec 0,1 N solution standard de l'hydroxyde de sodium jusqu'à pH = 12, en utilisant un pH électronique. Appareil de mesure d'un indicateur. Le nombre d'équivalents de la base requise amener la solution de polymère à partir de PH = 2.3 à pH = 12 est égal au nombre de équivalents de groupes carboxylate de sodium.



**Figure15** : montage de titrages PH-métrique

Préparer les solutions de dosage selon le tableau suivant :

PHPAAm1	C1									
T=	60°C					70°C				
T (min)	15	30	45	60	75	15	30	45	60	70
m=	0.01	0.011	0.017	0.19	0.022	0.017	0.019	0.022	0.023	0.024
V <sub>H2O</sub> (ml)	10	11	17	19	22	17	19	22	23	24
PHPAAm1	C1									
T=	60°C					70°C				
T (min)	15	30	45	60	75	15	30	45	60	70
m=	0.02	0.023	0.024	0.024	0.025	0.024	0.025	0.026	0.027	0.028
V <sub>H2O</sub> (ml)	20	23	24	24	25	24	25	26	27	28
PHPAAm1	C1									
T=	60°C					70°C				

T (min)	15	30	45	60	75	15	30	45	60	70
m=	0.02	0.024	0.025	0.028	0.029	0.024	0.025	0.028	0.029	0.032
V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (ml)	20	24	25	28	29	24	25	28	29	32

**Tableau 02** : Description dosage de PHPAAm<sub>1</sub>

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussion**

**Résulta et dissection:****I. Polymérisation de l'acrylamide :**

L'objectif de cette expérience est de préparer des homopolymères (polyacrylamide) par polymérisation radicalaire de l'acrylamide dans un milieu inerte. Le but est d'avoir des polymères de haut poids moléculaire. Cela est relié à la température, pour que le polymère obtenu possède une grande masse moléculaire.

**I.1 Le rendement de polymérisation :**

	AAm	PAAm	Rendement
T=40°C	3g	1g	0.33%
T=30°C	3g	2.9g	0.96%

**Tableau3** : Le rendement de polymérisation

L'augmentation de la température lors de la polymérisation réaction conduit à une augmentation du poids moléculaire de polymère et une légère diminution du rendement en polymère.

**II. Hydrolyse de polyacrylamide :**

Évolution de Taux conversion l'hydrolyse basique le PAAm<sub>1</sub> et PAAm<sub>2</sub>.

PHPAAm1	C1									
T=	60°C					70°C				
T (min)	15	30	45	60	75	15	30	45	60	70
m=	0.01	0.011	0.017	0.19	0.022	0.017	0.019	0.022	0.023	0.024
PHPAAm1	C1									
T=	60°C					70°C				
T (min)	15	30	45	60	75	15	30	45	60	70
m=	0.02	0.023	0.024	0.024	0.025	0.024	0.025	0.026	0.027	0.028
PHPAAm1	C1									
T=	60°C					70°C				
T (min)	15	30	45	60	75	15	30	45	60	70
m=	0.02	0.024	0.025	0.028	0.029	0.024	0.025	0.028	0.029	0.032

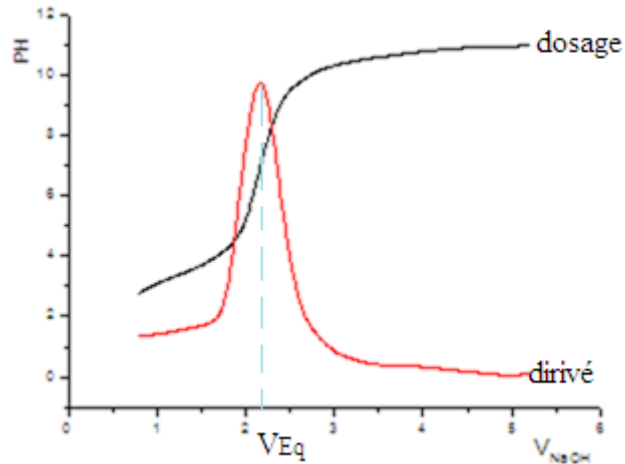
**Tableau 4** : Les résultats des masses de PHPAAm<sub>1</sub> d'hydrolyse,

Leur rendement de PHPAAm<sub>2</sub> est très petit, il est insuffisant pour le dosage.

### III. Dosage :

Nous avons présenté les courbes de dosage de solution (PHPAAm1+H<sub>2</sub>O) par NaOH 0.1M à T=25°C

Exemple dans la figure suivante :



**Figure 16** : Le dosage de PHPAAm1 a concentration  $n^{\circ}=03$  dans 60°C à 15 min

#### III.1. détermination de degré d'hydrolyse (DH):

$$DH = (V - V_0) m \cdot M / 1000 \cdot W$$

$$DH = (2.912 - 0.3847) 0.1 * 71.08 / 1000 * 0.022$$

$$DH = 0.351 \text{ ml}$$

Avec :

**V** : volume de dosage de polymère hydrolyse PHPAAm.

**V<sub>0</sub>** : volume de dosage de polymère neutre PAAm.

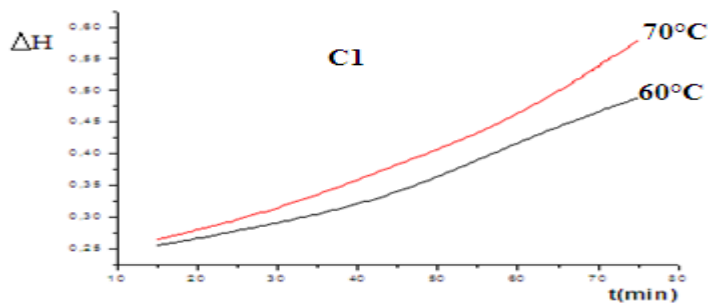
**m** : la concentration de NaOH.

**M** : point moléculaire de monomère.

**W** : masse de polymère hydrolyse PHPAAm.

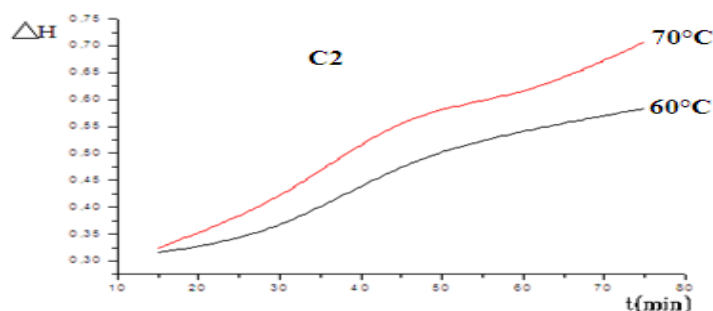
### III.2. Les courbes de degré d'hydrolyse :

#### III.2.1 concentration N°01 :



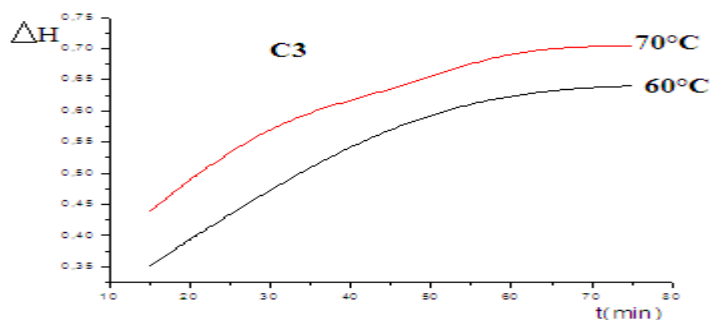
**Figure 17:** Courbes de dosage par NaOH 0.1M à T=25°C pour concentration n°01 ( $m_{\text{NaOH}}=0.007\text{g}$ )

#### III.2.2 concentration N°02 :



**Figure 18:** Courbes de dosage par NaOH 0.1M à T=25°C pour concentration n°02 ( $m_{\text{NaOH}}=0.013\text{g}$ )

#### III.2.3 concentration N°03 :



**Figure 19:** Courbes de dosage par NaOH 0.1M à T=25°C pour concentration n°03 ( $m_{\text{NaOH}}=0.017\text{g}$ )

Les deux courbes sont similaires dans chaque figure, elles augmentent de la même façon en fonction du temps, les valeurs de pH du polymère sont élevées à cause de sa basicité,

#### IV. Caractérisation dans Spectroscopie IR :

##### IV.1 caractérisation de PAAm dans Spectroscopie IR :

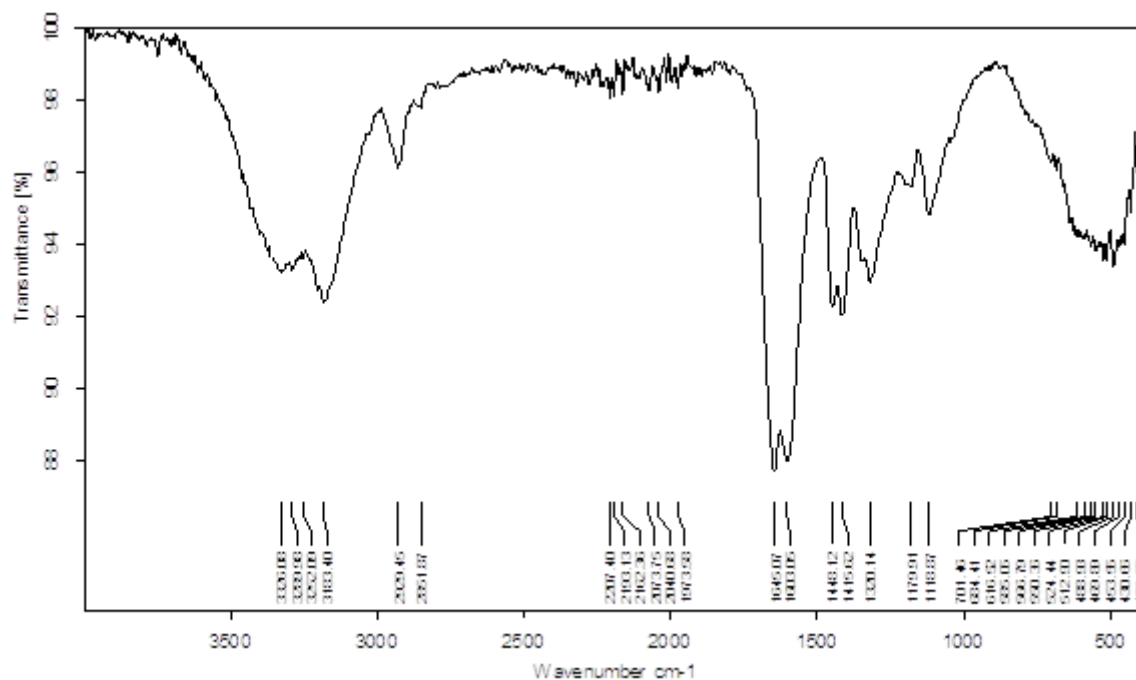


Figure20 :le spectre IR de polyacrylamide non hydrolyse

Les valeurs expérimentales	Les groupements fonctionnels	Type de vibration	Fréquences théoriques
3183.40	N—H	élongation	3070-3350
2929.45	—(CH <sub>2</sub> )—	élongation	2850-2950
1645.07	C=O	élongation	1630-1680
1603.05	N—H	déformation	1515-1650
1448.12	C—N	élongation	1200-1500
1118.87	C—C	élongation	900-1300

Tableau 5: Attribution des différentes bandes de vibration du polyacrylamide non hydrolysé



## IV.2 caractérisation de PHPAAm dans Spectroscopie IR :

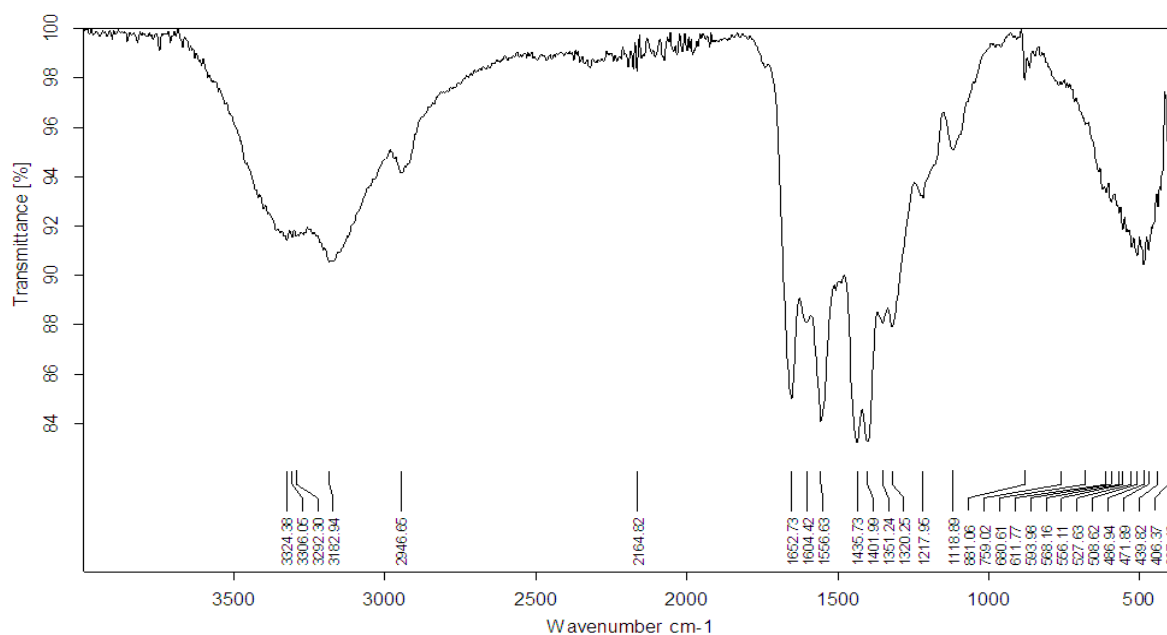


Figure 21: le spectre IR de polyacrylamide hydrolyse

Les valeurs expérimentales	Les groupements fonctionnels	Type de vibration	Fréquences théoriques
3182.94	N—H	élongation	3070-3350
2946.86	—(CH <sub>2</sub> )—	élongation	2850-2950
1652.73	C=O	élongation	1630-1680
1586.6	N—H	déformation	1515-1650
1448.12	C—O	élongation	1200-1500
1118.83	C—C	élongation	900-1300

Tableau 6: Attribution des différentes bandes de vibration du polyacrylamide hydrolysé.

L'intensité des bande qui se situe à  $\nu=1448 \text{ cm}^{-1}$  augmente signifie la présence des deux groupements C—N et C—O et confirme le phénomène d'hydrolyse.

# **Conclusion**

## **Générale**

## Conclusion générale :

---

La polymérisation radicalaire de l'acrylamide en solution aqueuse en milieu inerte, en utilisant le système redox ( peroxydisulfate d'ammonium, mètabisulfite de sodium) comme initiateur.

Cette technique de polymérisation nous a permis d'obtenir des polymères de très grande point 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 spectroscopie Infra-Rouge.
- potentiométrie.

La spectroscopie Infra-Rouge confirme la présence des groupes acrylamides sur les chaînes polymériques, et la potentiomètre assurent l'absence des charges sur le squelette macromoléculaire.

La réaction d'hydrolyse basique du polyacrylamide en solution aqueuse, par la soude à température été étudiée, la cinétique de cette réaction a été suivie potentiométriquement pour différents rapports molaires agent hydrolysant/polymère. Cette cinétique confirme qu'il s'agit bien d'une réaction autoretardée en fonction de la conversion des groupes acrylamides aux groupes acrylates.

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

## I. Les listes des tableau :

C1	60°C					70°C				
	15min	30min	45min	60min	75min	15min	30min	45min	60min	75min
V <sub>NaOH</sub> 0,2	2,3	2,53	2,43	2,43	2,31	2,41	2,51	2,41	2,4	2,4
0,4	2,75	2,9	2,5	2,43	2,41	2,54	2,6	2,51	2,68	2,53
0,6	3,06	3,45	2,95	2,58	2,46	2,83	2,73	2,55	2,88	2,55
0,8	3,26	4,08	3,61	2,8	2,57	3,3	3,01	2,65	3,1	2,6
1	8,91	7,43	4,63	3,21	2,63	4,12	3,45	2,74	3,55	2,77
1,2	10,98	9,35	8,54	3,88	2,78	4,95	4,12	2,87	4,57	3
1,4	11,13	10,12	10,23	7,21	3,12	5,79	5,12	3,12	8,67	3,07
1,6	11,27	10,65	10,63	9,4	3,8	10,2	8,8	3,48	9,4	3,13
1,8	11,3	10,85	10,95	10,48	4,8	10,64	10,17	4,13	9,99	3,42
2	11,5	10,96	11,26	10,7	9,8	10,88	10,6	5,11	10,23	3,5
2,2	11,56	11,1	11,36	10,84	10,5	10,93	10,69	6,46	10,42	3,95
2,4	11,62	11,2	11,37	10,91	10,69	11,08	10,8	9,5	10,44	4,75
2,6	11,65	11,3	11,49	11,03	10,73	11,19	11,11	10,08	10,56	5,45
2,8	11,68	11,4	11,58	11,11	10,88	11,28	11,27	10,34	10,73	6,8
3	11,83	11,5	11,67	11,17	10,91	11,36	11,28	10,52	10,81	9,88
3,2	11,83	11,56	11,73	11,24	11,01	11,5	11,3	10,7	10,88	10,15
3,4	11,83	11,56	11,78	11,4	11,12	11,51	11,36	10,88	11,01	10,45
3,6		11,57	11,78	11,56	11,28	11,51	11,42	10,91	11,03	10,52
3,8		11,6	11,78	11,59	11,34	11,51	11,45	11,01	11,09	10,85
4		11,6		11,59	11,38		11,45	11,09	11,11	11,05
4,2					11,4			11,11	11,12	11,09
4,4					11,4			11,11	11,12	11,09
4,6								11,11	11,12	11,09

**Tableau7** : dosage de PHPAAm1 et la variation de Ph en fonction de V<sub>NaOH</sub> dans la concentration n°01.

C2	60°C					70°C				
	V <sub>NaOH</sub>	15min	30min	45min	60min	75min	15min	30min	45min	60min
0,2	2,53	2,26	2,45	2,4	2,3	2,41	2,41	2,3	2,35	2,41
0,4	2,83	2,32	2,55	2,45	2,42	2,45	2,45	2,35	2,52	2,5
0,6	2,97	2,43	2,78	2,68	2,5	2,52	2,52	2,69	2,72	2,57
0,8	3,14	2,53	2,82	2,86	2,64	2,58	2,69	3,05	2,8	2,73
1	3,65	2,66	3	2,96	2,7	2,66	2,85	3,37	3,25	2,96
1,2	3,95	2,84	3,72	3,35	2,75	2,75	3,03	3,84	3,47	3,68
1,4	4,24	3,01	4,1	3,81	2,94	2,92	3,3	4,63	3,67	4,76
1,6	4,99	3,5	5,07	5,82	3,48	3,24	4,11	5,43	4,41	5,65
1,8	5,64	4,2	10,1	6,01	3,99	3,67	4,82	6,3	5,1	7,68
2	9,85	5,19	10,37	6,68	4,77	4,9	5,41	9,49	6	9,5
2,2	10,25	6,06	10,45	7,39	5,8	5,82	5,72	10,01	6,64	10,09
2,4	10,55	9,05	10,54	8	7	7,31	9,58	10,34	8,3	10,3
2,6	10,79	9,5	10,7	9,1	9,8	9,72	9,93	10,52	9,78	10,43
2,8	10,83	10,08	10,87	9,5	10,34	10,23	10,26	10,65	10,23	10,56
3	10,96	10,48	10,94	9,68	10,55	10,45	10,36	10,7	10,41	10,75
3,2	11,06	10,66	11,03	9,95	10,72	10,59	10,5	10,78	10,6	10,82
3,4	11,15	10,77	11,13	10,06	10,76	10,75	10,55	10,83	10,73	10,86
3,6	11,17	10,86	11,21	10,19	10,87	10,77	10,75	10,9	10,78	10,96
3,8	11,23	10,97	11,25	10,35	10,88	10,87	10,8	10,95	10,85	11,02
4	11,29	11,01	11,25	10,46	10,95	10,92	10,9	11,01	10,9	11,05
4,2		11,15		10,56	11,01	11,01	11	11,06	10,96	11,09
4,4		11,23		10,66	11,09	11,19	11,07	11,11	10,99	11,1
4,6				10,84	11,15	11,23	11,13	11,15	11,01	11,11
4,8				10,94	11,17	11,23	11,21	11,19	11,03	11,11
5				11,06	11,26	11,36	11,28	11,2	11,05	
5,2				11,13	11,3	11,42	11,32			
5,4				11,21	11,36	11,42	11,33			
5,6				11,37	11,45		11,35			

**Tableau8** : dosage de PHPAAm1 et la variation de Ph en fonction de V<sub>NaOH</sub> dans la concentration n°02.

C3	60°C					70°C				
	VNaOH	15min	30min	45min	60min	75min	15min	30min	45min	60min
0,2	2,33	2,52	2,35	2,35	2,35	2,34	2,45	2,35	2,34	2,45
0,4	2,35	2,64	2,4	2,43	2,43	2,4	2,55	2,43	2,4	2,53
0,6	2,55	2,74	2,47	2,49	2,51	2,79	2,6	2,51	2,79	2,84
0,8	2,77	2,77	2,56	2,55	2,55	2,9	2,82	2,55	2,9	2,95
1	3,1	2,91	2,62	2,66	2,61	3,23	2,96	2,61	3,23	3,09
1,2	3,33	3,18	2,83	2,78	2,68	3,36	3,07	2,68	3,36	3,24
1,4	3,55	3,18	2,91	2,82	2,87	3,85	3,24	2,87	3,85	4
1,6	3,84	3,43	2,99	2,9	2,93	4,32	3,48	2,93	4,32	4,8
1,8	4,25	3,89	3,42	3	3,05	5,6	3,8	3,05	5,6	5,18
2	4,87	4,22	3,55	3,19	3,15	9,26	4,5	3,15	9,26	5,65
2,2	7,53	4,85	3,67	3,58	3,3	10,05	5,05	3,3	10,05	6,71
2,4	9,27	5,88	5,1	4,02	3,56	10,33	5,63	3,56	10,33	8,95
2,6	9,75	8,48	7,69	5,44	4,93	10,51	6,25	4,93	10,51	9,44
2,8	10,13	9,91	8,1	6,31	4,99	10,89	9,01	4,99	10,89	10,58
3	10,31	10,13	9,84	8,48	5,48	10,96	9,5	5,48	10,96	10,86
3,2	10,44	10,23	10,1	9,5	6,78	11,01	9,84	6,78	11,01	10,91
3,4	10,55	10,44	10,27	10,18	9,53	11,05	10,04	9,53	11,05	10,98
3,6	10,61	10,58	10,59	10,43	10,15	11,8	10,1	10,15	11,8	11
3,8	10,7	10,65	10,69	10,48	10,33	11,1	10,39	10,33	11,1	11,04
4	10,77	10,8	10,8	10,64	10,51	11,1	10,47	10,51	11,1	0,08
4,2	10,83	10,87	10,84	10,71	10,74		10,52	10,74		11,26
4,4	10,88	10,96	10,86	10,78	10,78		10,79	10,78		11,1
4,6	10,91	11,01	10,86	10,9	10,84		10,84	10,84		11,26
4,8	10,94	11,02	10,88	10,97	10,86		10,88	10,86		11,45
5	10,94	11,05	10,88	11,01	11,01		10,91	11,01		
5,2	10,96						10,95			
5,4							10,97			
5,6							11,01			
5,8							11,08			

**Tableau9** : dosage de PHPAAm1 et la variation de Ph en fonction de  $V_{NaOH}$  dans la concentration n°03.

C1	60°C	70°C
----	------	------

t(min)	15	30	45	60	75	15	30	45	60	75
m <sub>PHPAAm1</sub>	0.01	0.011	0.017	0.019	0.022	0.017	0.019	0.022	0.023	0.024
V <sub>H2O</sub>	10	11	17	19	22	17	19	22	23	24
V <sub>Eq</sub> NaoH	0.821	0.834	1.018	1.248	1.791	1.387	1.408	2.181	1.21	2.776
DH	0.255	0.290	0.323	0.419	0.490	0.265	0.310	0.383	0.454	0.580

**Tableau10** :variation de DH a concentration n°01.

C2	60°C					70°C				
t(min)	15	30	45	60	75	15	30	45	60	75
m <sub>PHPAAm1</sub>	0.022	0.023	0.024	0.024	0.025	0.024	0.025	0.026	0.027	0.028
V <sub>H2O</sub>	22	23	24	24	25	24	25	26	27	28
V <sub>Eq</sub> NaoH	1.901	2.264	1.483	1.45	2.44	2.42	2.96	1.876	2.238	1.769
DH	0.315	0.351	0.488	0.543	0.584	0.325	0.407	0.581	0.602	0.708

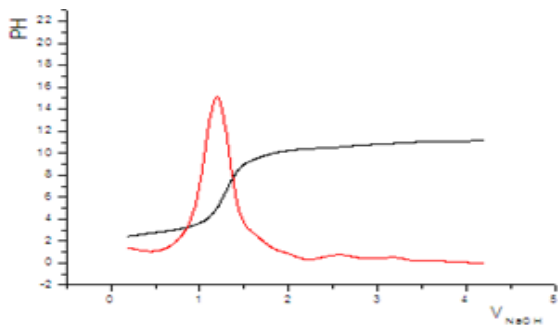
**Tableau11** :variation de DH a concentration n°02.

C3	60°C					70°C				
t(min)	15	30	45	60	75	15	30	45	60	75
m <sub>PHPAAm1</sub>	0.022	0.024	0.025	0.028	0.029	0.024	0.025	0.028	0.029	0.032
V <sub>H2O</sub>	22	24	25	28	29	24	25	28	29	28
V <sub>Eq</sub> NaoH	2.17	2.52	2.45	2.912	3.257	1.878	2.60	2.912	3.257	2.53
DH	0.351	0.477	0.577	0.630	0.641	0.440	0.587	0.630	0.702	0.704

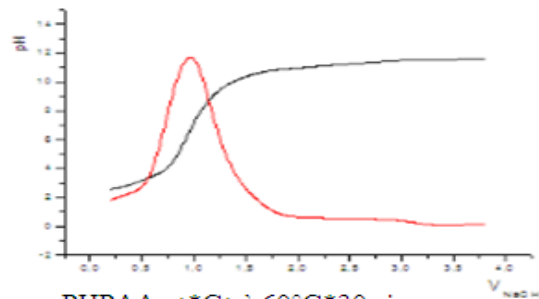
**Tableau12** :variation de DH a concentration n°03.

## II. Les courbes de dosage :

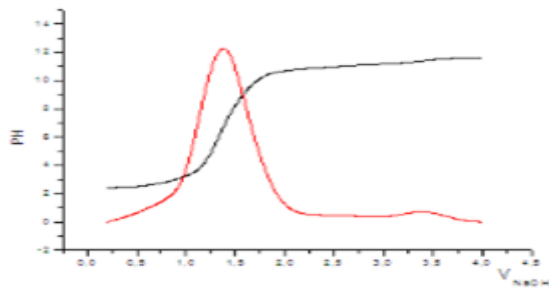
### II.1 Le dosage de PHPAAm1 a concentration $n^{\circ}=01$ dans $60^{\circ}\text{C}$ :



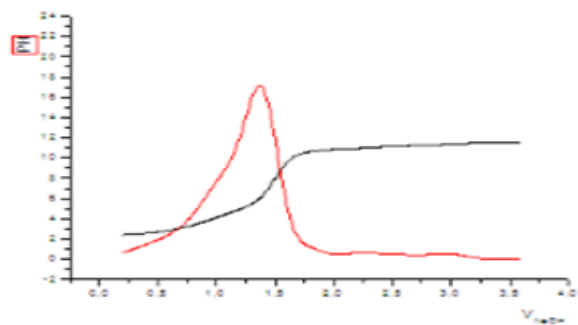
PHPAAm1-C1 à  $60^{\circ}\text{C}$ -15min



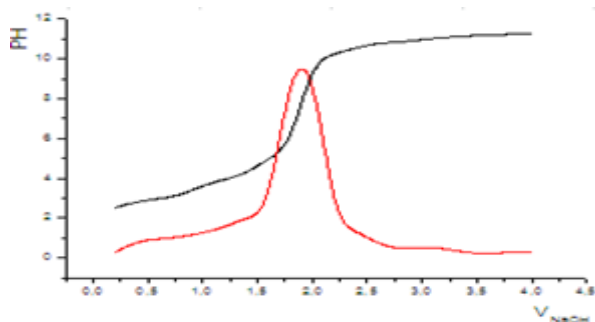
PHPAAm1\*C1 à  $60^{\circ}\text{C}$ \*30min



PHPAAm1\*c1 à  $60^{\circ}\text{C}$ \*45min

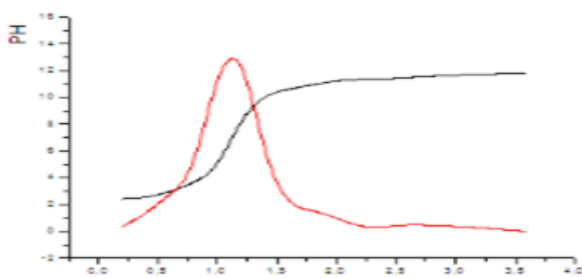


PHPAAm1\*C1 à  $60^{\circ}\text{C}$ \*60min

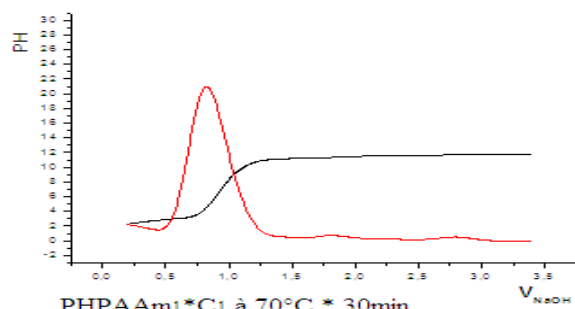


PHPAAm1\*C1 à  $60^{\circ}\text{C}$ \* 75min

### II.2 Le dosage de PHPAAm1 a concentration $n^{\circ}=01$ dans $70^{\circ}\text{C}$ :

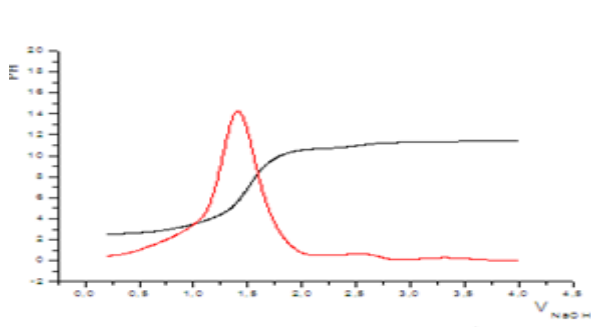


PHPAAm1\*C1 à  $70^{\circ}\text{C}$  \* 15 min

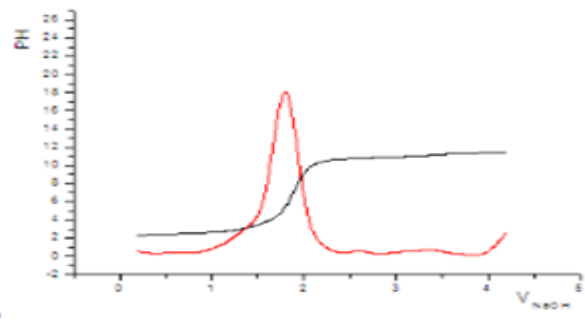


PHPAAm1\*C1 à  $70^{\circ}\text{C}$  \* 30min

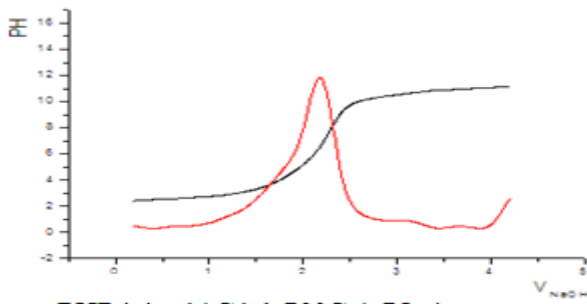




PHPAAm1\*C1 à 70°C \* 45min

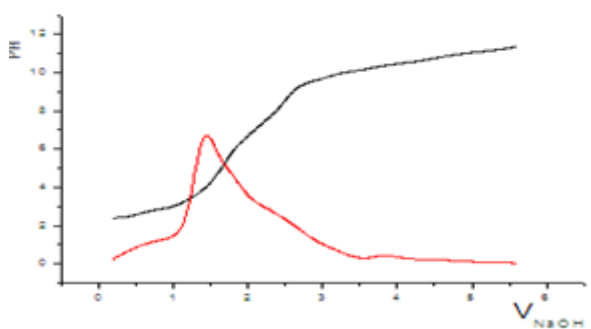


PHPAAm1\*C1 à 70°C \* 60min

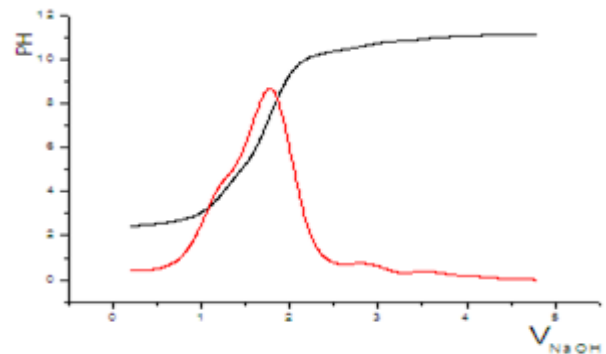


PHPAAm1\*C1 à 70°C \* 75min

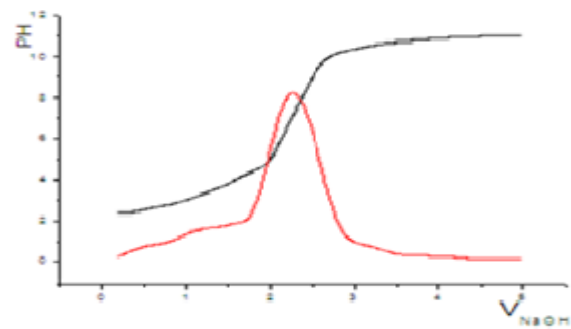
### II.3 Le dosage de PHPAAm1 a concentration n°=02 dans 60°C :



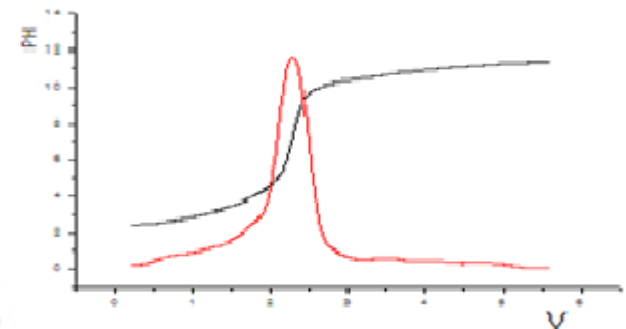
PHPAAm1\*C2 à 60°C \* 15min



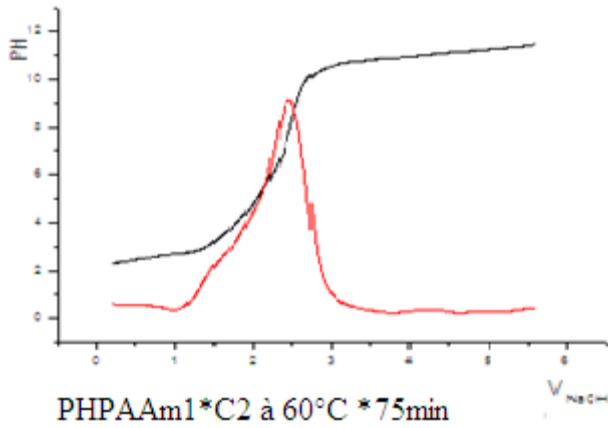
PHPAAm1\*C2 à 60°C \* 30min



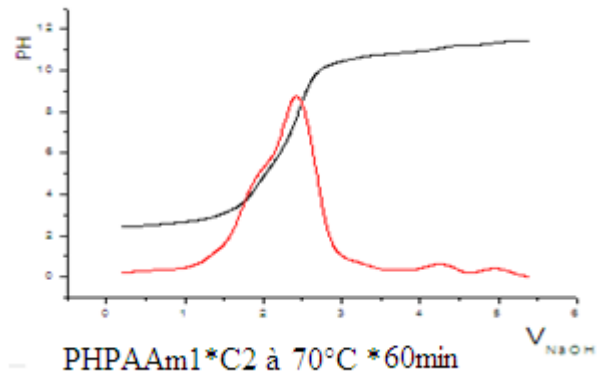
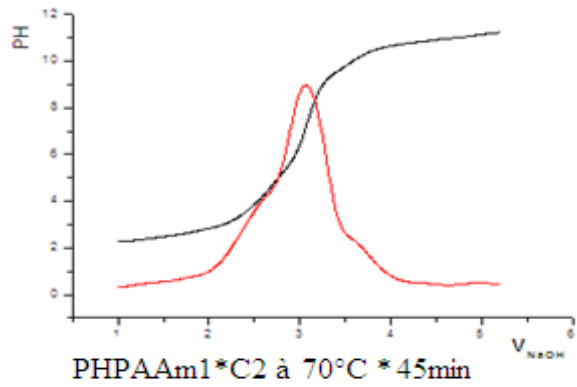
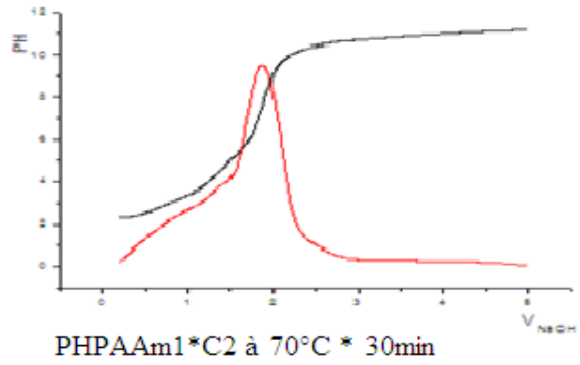
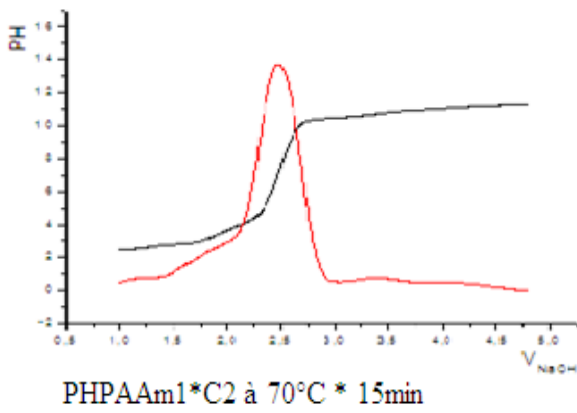
PHPAAm1\*C2 à 60°C \* 45min

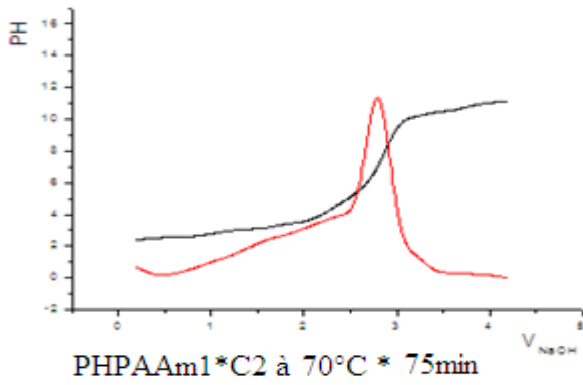


PHPAAm1\*C2 à 60°C \* 60min

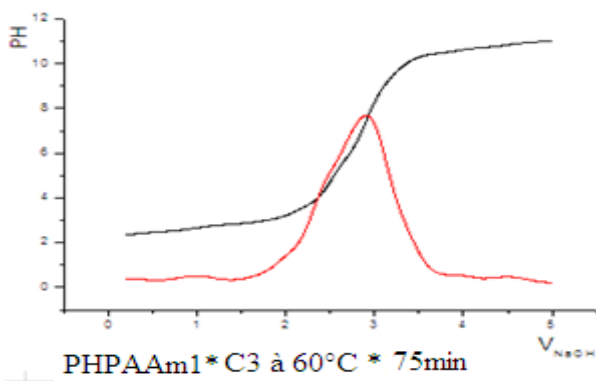
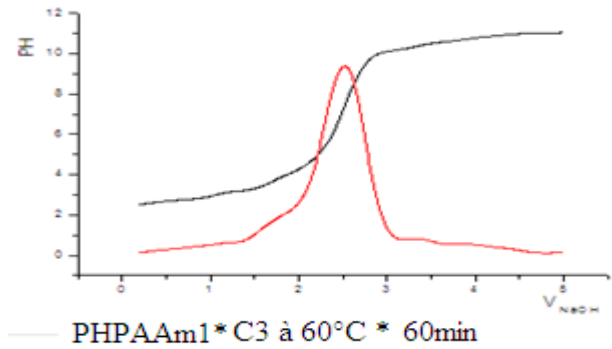
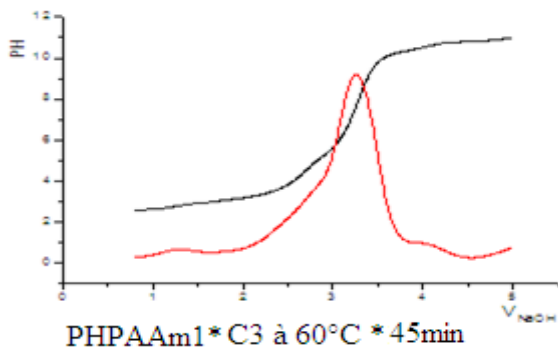
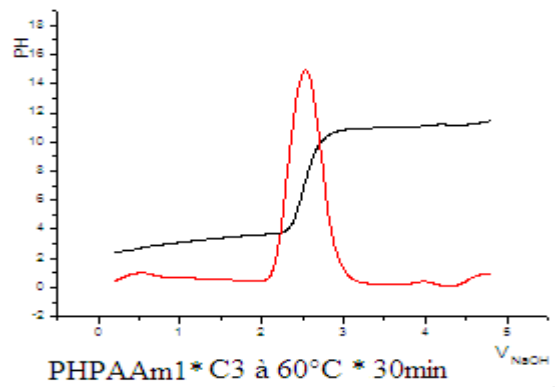
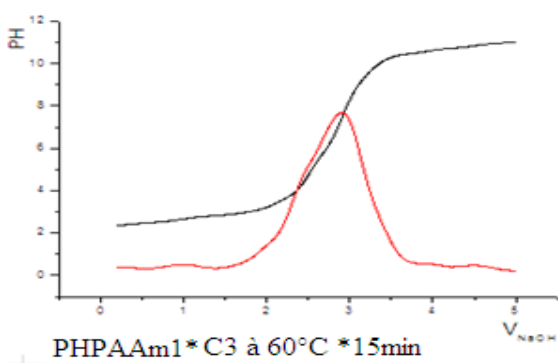


**II.4 Le dosage de PHPAAm1 a concentration n°=02 dans 70°C :**

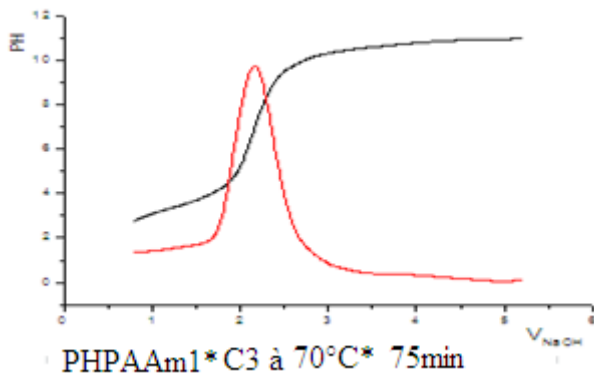
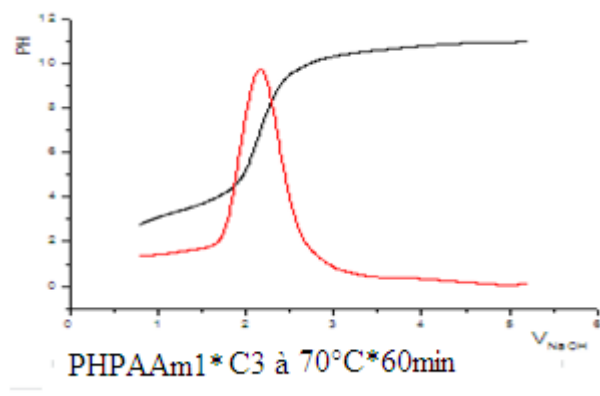
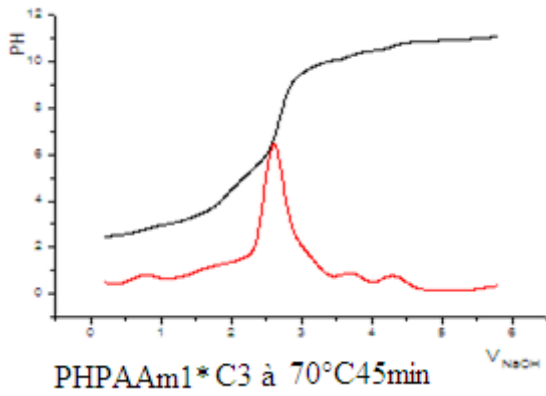
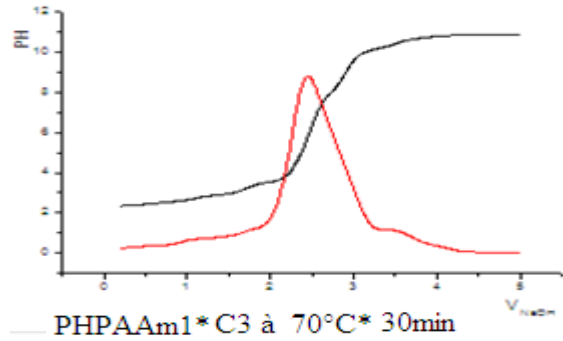
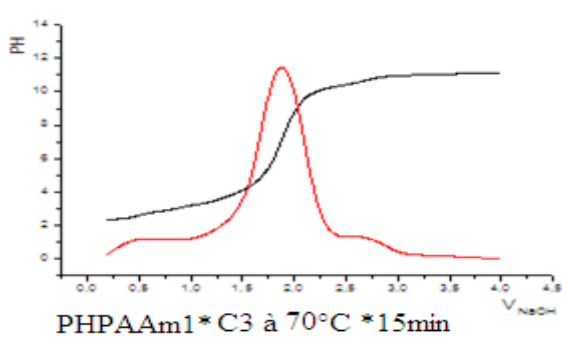




**II.5 Le dosage de PHPAAm1 a concentration n°=03 dans 60°C :**



II.6 Le dosage de PHPAAm1 a concentration  $n^{\circ}=03$  dans  $70^{\circ}\text{C}$  :



## Résumé :

Notre travail porte sur la synthèse du polyacrylamide en solution aqueuse dans un milieu inerte, l'étude de ses propriétés en solution aqueuse, son hydrolyse basique par NaOH à différentes températures et après leur dosage basique.

Après une recherche bibliographique sur la synthèse du PAAm, son comportement à l'état neutre, son hydrolyse basique en milieux aqueux, on a effectué la polymérisation radicalaire de l'acrylamide de façon à optimiser ses conditions et on a étudié le comportement des polymères. Après avoir étudié le polyacrylamide neutre, on a basculé vers sa forme anionique par hydrolyse basique partielle par NaOH à température ambiante. On a étudié cette réaction qualitativement : études cinétiques potentiométrique, et infrarouge quantitativement : préparation de deux polymères à des conditions différentes. Après avoir déterminé leurs taux d'hydrolyse, on a trouvé que leur comportement est totalement différent de celui du PAAm neutre de départ.

## Summary:

Our work focuses on the synthesis of polyacrylamide in aqueous solution in an inert medium, studying its properties in aqueous solution, its basic hydrolysis by NaOH at different temperature and after basic determination.

After a bibliographic research on the synthesis of PAAm, his behavior in the neutral state, its basic hydrolysis in aqueous media, was carried out radical polymerization of acrylamide to optimize its conditions and studied the behavior of polymers. After studying the neutral polyacrylamide was switched to its anionic form by partial alkaline hydrolysis with NaOH at room temperature. This reaction was investigated qualitatively: potentiometric kinetic studies, and infrared quantitatively: preparing two polymers different conditions. After determining their degree of hydrolysis, it was found that their behavior is totally different from the neutral starting PAAm.

يركز عملنا على تركيب بولي أكريلاميد في وسط خامل، ودراسة خصائصه في محلول ماء و تحلله في وسط قاعدي باستعمال هيدروكسيد الصوديوم في درجات حرارة مختلفة، وبعد تقرير الأساسي ، وسلوكه في دولة محايدة، التحلل الأساسي في الأوساط المائية، وقد نفذت البلمرة PAAm بعد البحث الببليوغرافي على توليف بعد دراسة بولي أكريلاميد محايد وتحولت إلى شكله الراديكالية من مادة الأكريلاميد لتحسين شروطها ودراسة سلوك البوليمرات تم التحقيق هذا التفاعل نوعياً: دراسات انيوني من قبل التحلل القلوية جزئي مع هيدروكسيد الصوديوم في درجة حرارة الغرفة بعد تحديد درجة من التحلل، فقد وجد الحركية فرق الجهد، والأشعة تحت الحمراء الكمية: إعداد اثنين من البوليمرات ظروف مختلفة انطلاق محايدة PAAm أن سلوكهم هو مختلف تماما عن