



HAL
open science

Polyélectrolytes associatifs: Synthèse, Caractérisation, Propriétés en Ecoulement et Application pétrolière

Sabrina Paillet

► **To cite this version:**

Sabrina Paillet. Polyélectrolytes associatifs: Synthèse, Caractérisation, Propriétés en Ecoulement et Application pétrolière. Matériaux. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2009. Français. NNT: . tel-00419736

HAL Id: tel-00419736

<https://theses.hal.science/tel-00419736>

Submitted on 24 Sep 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de PAU et des Pays de l'Adour
UFR Sciences et Techniques

THÈSE

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Discipline : Chimie-Physique
Option : Chimie et Physico-chimie des polymères

par

Sabrina PAILLET

Polyélectrolytes associatifs
Synthèse, Caractérisation, Propriétés en
Écoulement et Application pétrolière

Soutenue le 20 Février 2009 à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

devant la commission d'examen :

M. A. DURAND	(rapporteur)
M. J. SELB	(rapporteur)
M. L. PICTON	(président)
M. D. ROUSSEAU	(examineur))
M. J. DESBRIERES	(directeur de thèse)
M. B. GRASSL	(directeur de thèse)

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour au sein de l'Equipe de Physique et Chimie des Polymères (IPREM/EPCP) sous la direction de Jacques Desbrières et Bruno Grassl.

Je remercie tout d'abord Jacques Desbrières pour m'avoir encadré lors de ces 3 années de thèse et pour m'avoir initié aux polymères naturels.

Je tiens tout particulièrement à remercier Bruno Grassl pour m'avoir fait découvrir le « monde des polymères ». Je le remercie de m'avoir donné la chance d'effectuer mon stage de Maitrise Chimie-Physique dans le domaine de la « matière molle ». Ce stage m'a permis de trouver ma voie ; celle de la recherche et des polymères. Je le remercie aussi d'avoir continué à me faire confiance en me proposant un sujet de DEA, puis une thèse dans le domaine des polymères associatifs. Merci de m'avoir initié et formé à la chimie des polymères, pour le temps que tu m'as consacré, ainsi que pour avoir toujours répondu présent.

Je remercie René Tabary, David Rousseau et Jean-François Argillier pour m'avoir accueilli et encadré lors de mon stage de 2 mois à l'Institut Français du Pétrole (France, Rueil-Malmaison). Je remercie également David pour sa participation à mon jury.

Je remercie Martine Arroyo et Jean-Pierre Montfort pour m'avoir permis de participer au Programme de Coopération Post-Gradué Post-Andins. Je remercie particulièrement Martine pour le temps qu'elle m'a consacré à me faire découvrir le Venezuela.

Je remercie Alejandro Müller, Miguel Torres et Laura Gouveia pour m'avoir accueilli et encadré lors de mon stage de 2 mois à l'Université Simon Bolivar (Venezuela, Caracas)

Je tiens à adresser mes remerciements à Alain Durand et Joseph Selb pour avoir accepté de juger mon travail, ainsi qu'à Monsieur Luc Picton pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Merci pour vos remarques constructives sur mon travail.

Je remercie toute l'Equipe de Physique et Chimie des Polymères (IPREM-EPCP) pour m'avoir aidé à mener à bien mon travail de thèse. Je remercie plus particulièrement Abdel Khoukhi pour sa précieuse aide en RMN,, Gérald Clisson pour son aide dans de nombreux domaines ainsi que pour sa grande disponibilité, ainsi que Stéphanie Reynaud pour la traque aux fautes d'orthographe !

Merci à tous les étudiants du laboratoire que j'ai côtoyés au quotidien pour l'ambiance agréable qui a toujours régné. Un grand merci tout d'abord aux Rois de la Coinche : Pierre (dit P.M) et Damien (dit D.T), pour leur écoute, leur aide et leur bonne humeur au quotidien. Merci à ma Partnair' de Coinche, de Yoga et d'Aquagym : Laurence (dit L.D ou Lilou) pour avoir été présente lors des moments de doute et pour avoir su trouver les mots justes... Je remercie aussi Caroline (dit C.P) et Myriam (dit Mymi) pour leur amitié et pour tous les bons moments passés ensemble et les futurs aussi !! Je remercie aussi Julien pour sa gentillesse et pour son aide. Merci aussi à Jérémie (dit Papy GG) et son 'Nan jplaisante', à Charles (dit C.D), à Mario (Notre Belge préféré !), Pierre-André, Sokha, Benoit, Redha, Guillaume, Sylvain, Hussein, Anne-Claude, Nicolas et Armelle. Merci aussi à Nadia et Nabila pour leur gentillesse et leur sympathie, ainsi qu'à Mihaela et Radoslava que j'ai eu la chance de rencontrer lors de leur passage au laboratoire. Je ne pourrais oublier les anciens qui ont su m'intégrer à leur groupe dès mon arrivée : Caroline, Nicolas, Guillaume, Julien, Gaël, Farid, Leila et Khaled. Merci aussi aux gens que j'ai rencontré lors de mes stages : Laurent et Matthieu de l'IFP - Jésus, Leonardo, Victor, Lucie, Tomas, Miké, et Ramses de l'USB !

Je remercie aussi Patrick (dit Pat), Monica (et son éternel 'Mais Pat !!!') et Johanna pour leur amitié. Merci de m'avoir toujours soutenu et d'avoir toujours été présent pour moi.

Je remercie ma tite sœur Mimi, mon frerot MiKa et ma maman, pour avoir toujours cru en moi, m'avoir soutenu et réconforté lorsque j'en avais besoin. Merci aussi à Jeannot, qui a toujours été là pour moi et sans qui je ne serais pas là où j'en suis...

Laurent, merci pour ta présence, ton soutien, ta patience (surtout en fin de thèse), ta bonne humeur et aussi pour ta positiv' attitude!!! Je tiens aussi à remercier toute la famille de Laurent pour tout ce qu'ils ont fait pour moi ainsi que d'avoir répondu présent le jour de ma soutenance.

Merci à mon ordi, qui a tenu jusqu'au bout !!!

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
1. Introduction	9
2. Type de polymère associatif à base de PAA	12
2.1. PAA associatifs alkyles hydrogénés.....	13
2.2. PAA associatifs alkyles fluorés	15
2.3. PAA associatifs avec des oligomères hydrophobes	16
3. Paramètres structuraux et physico-chimiques des PAA associatifs alkylés	17
3.1. Rôle de la concentration en polymère.....	17
3.2. Influence de la microstructure.....	19
3.3. Influence du taux et de la longueur des chaînes alkyle	19
3.4. Influence du gradient de vitesse	21
3.5. Influence de la température	22
3.6. Effet de la force ionique (NaCl).....	23
3.7. Influence des tensioactifs	24
4. Conclusion	26
Bibliographie	28
CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES PAA ASSOCIATIFS.....	33
1. Introduction	35
2. Méthodes.....	36
2.1. Synthèses	36
2.1.1. Réactifs et solvants	36
2.1.2. Synthèse de PAA précurseur	36
2.1.3. Modification chimique des PAA précurseurs.....	37
2.2. Caractérisations	38
2.2.1. Détermination des dimensions macromoléculaires	38
2.2.1.1. SEC-DDL /NaNO ₃ 0,1M	38
2.2.1.2. ACM (voir chapitre 3).....	41
2.2.2. Caractérisation par RMN ¹ H.....	41
2.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV.....	42

3.	Résultats et discussion	43
3.1.	Synthèse et caractérisation des PAA précurseurs	43
3.1.1.	Polymérisation radicalaire de l'acide acrylique en solution aqueuse.....	44
3.1.2.	Caractérisation par RMN ^1H	51
3.2.	Synthèse et caractérisation des PAA mono et bigreffés	54
3.2.1.	Synthèse des PAA associatifs	54
3.2.2.	Caractérisation par RMN ^1H de la teneur en groupements hydrophobes	56
3.2.3.	Etude de la dégradation des PAA dans les conditions de synthèse de la modification chimique.....	60
3.3.	Perspective : modification sous-micro-ondes.....	62
4.	Conclusion	67
	Bibliographie	68
	CHAPITRE 3 : TECHNIQUE ACM.....	71
1.	Introduction.....	73
2.	Rappel théorique sur la diffusion de la lumière et viscosimétrie.....	74
2.1.	Diffusion de la lumière	74
2.2.	Viscosimétrie.....	77
3.	Description de la technique.....	78
3.1.	Appareillage	78
3.2.	Chambre de mélange idéal	79
3.3.	Calibration du réfractomètre différentiel	82
3.4.	Calibration et normalisation du wyatt dawn heleos.....	84
3.4.1.	Calibration	84
3.4.2.	Normalisation.....	85
3.4.3.	Délai inter détecteur	85
3.5.	Les différentes configurations de l'ACM.....	86
3.5.1.	ACM en concentration/dilution	86
3.5.2.	ACM en plateau.....	89
3.5.3.	Considérations de filtration et temps d'acquisition	90
3.5.4.	Exploitation des résultats.....	91
3.5.5.	Comparaison des configurations	98
3.5.6.	Comparaison ACM/SEC.....	99
3.5.7.	Répétabilité/ Reproductibilité.....	100

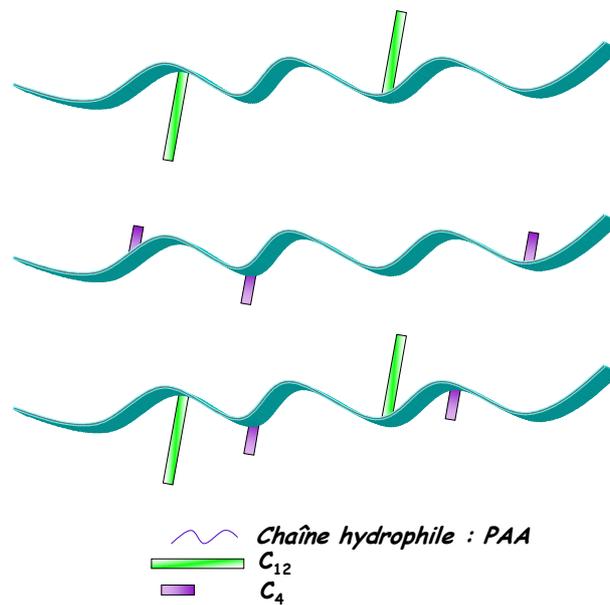
4.	ACM sur les polymères associatifs	102
4.1.	Effet du méthanol	104
4.2.	Effet du cisaillement.....	107
4.3.	Conclusions partielles	110
5.	Conclusion	110
	Bibliographie	113
CHAPITRE 4 : ETUDE EN ECOULEMENT.....		117
1.	Introduction.....	119
2.	Comportement en milieu dilué	120
2.1.	Etude des précurseurs	121
2.1.1.	Effet de la masse molaire.....	121
2.1.2.	Effet de la salinité.....	122
2.2.	Etude des polymères modifiés.....	125
2.2.1.	Effet des groupements hydrophobes	125
2.2.2.	Effet de la salinité. Comparaison précurseur/associatif	127
3.	Comportement en milieu semi-dilué	128
3.1.	Introduction	128
3.2.	Matériel et conditions opératoires	129
3.3.	Comportement au plateau newtonien	131
3.3.1.	Précurseur	131
3.3.2.	Comportement des polymères associatifs mono et bigreffé	132
3.3.3.	Effet de la température/salinité	139
3.4.	Comportement non newtonien	145
3.4.1.	Effet du bigreffage	148
3.4.2.	Effet de la salinité/température	149
3.4.3.	Etude de l'énergie d'activation associée à $\dot{\gamma}_R$ et $\dot{\gamma}_{\max}$	151
4.	Conclusion	154
	Bibliographie	158
CHAPITRE 5: PERSPECTIVE A L'APPLICATION PETROLIERE DES POLYMERES ASSOCIATIFS		161
1.	Introduction.....	163
2.	Etude bibliographique	168

2.1.	Adsorption statique des polymères	168
2.1.1.	Influence du polymère adsorbé	169
2.1.2.	Influence de la surface adsorbante	170
2.2.	Etudes en milieu poreux	171
2.2.1.	Polymères classiques	171
2.2.2.	Polymères associatifs	173
3.	Intérêt des polymères associatifs pour les applications pétrolières	174
3.1.	Intérêt des polymères associatifs pour la RAH	174
3.2.	Intérêt des polymères associatifs pour l'amélioration de la productivité des puits	176
4.	Méthodes expérimentales	177
4.1.	Solutions	177
4.1.1.	Saumure	177
4.1.2.	Mise en solution de polymère	178
4.2.	Montage expérimental	178
4.2.1.	Schéma général	178
4.2.2.	Mesures de pression	179
4.3.	Milieu poreux	180
4.3.1.	Choix du matériau	180
4.3.2.	Propriétés du carbure de silicium	180
4.3.3.	Traitement du SiC	181
4.3.4.	Charges de surface du SiC ^[21]	181
4.3.5.	Caractéristiques des milieux poreux	182
4.3.6.	Préparation des milieux poreux	186
5.	Résultats et discussion	187
5.1.	Etude viscosimétrique	188
5.1.1.	Effet de la fraction volumique	188
5.1.2.	Effet de la salinité	190
5.2.	Injection des polymères en milieu poreux	192
5.3.	Discussion	196
6.	Conclusion	197
	Bibliographie	199
	CONCLUSION GENERALE	203
	ANNEXE 1	209
	ANNEXE 2	213
	LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS	217
	LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX	223

INTRODUCTION GENERALE

Dans la famille des polymères associatifs hydrosolubles (PAH), les systèmes amphiphiles composés d'unités polaires et apolaires, respectivement solubles et insolubles dans l'eau, présentent en milieu aqueux des propriétés rhéologiques originales. Ces propriétés sont à l'origine de nombreuses applications industrielles notamment en pharmacie, agro-alimentaire, cosmétique, peinture et pétrole, où des propriétés particulières comme un effet épaississant, gélifiant ou viscoélastique modulables en fonction de la température et de la présence d'additifs (sels ou tensioactifs) sont recherchées. L'origine des propriétés viscosifiantes des solutions aqueuses est liée principalement aux associations interchaînes des groupements hydrophobes conduisant à une réticulation physique et réversible du milieu.

La majorité des systèmes décrits dans la littérature concerne des PAH monogreffés par des groupements hydrophobes constitués généralement d'une chaîne alkyle unique de 8 à 18 atomes de carbone. Afin d'obtenir des propriétés rhéologiques intéressantes, nous avons cherché à déterminer le rôle joué par la nature du greffage en considérant tout particulièrement un polymère hydrosoluble bigreffé constitué par de courtes (C4) et de longues (C12) chaînes alkyle:



Dans le but de mieux cerner l'effet respectif de chaque greffon sur les propriétés associatives des PAH, nous avons décidé de travailler sur un système modèle où le degré de polymérisation et la distribution de la chaîne principale sont identiques quelque soit le mode de greffage, *i.e.* mono et bigreffé. Pour ces principales raisons, la modification chimique d'un

polymère précurseur a été choisie comme mode de synthèse. Le monogreffage du poly(acide acrylique) (PAA) de faible masse molaire par des chaînes alkyle étant bien décrit dans la littérature, nous avons décidé de choisir ce précurseur et d'adapter ce mode de synthèse à des PAA de fortes masses molaires. Ainsi nous avons pu nous concentrer sur les propriétés d'écoulement en fonction de la salinité et de la température des polymères mono et bigreffés de fortes masses molaires.

Dans une problématique générale d'utilisation des polymères hydrosolubles pour la récupération assistée des hydrocarbures, notre intérêt s'est porté sur la synthèse, la caractérisation structurale, les dimensions macromoléculaires et les propriétés rhéologiques de polymères associatifs bigreffés. Cette nouvelle architecture macromoléculaire a fait appel à des techniques de polymérisation conventionnelle et originale comme la polymérisation assistée par irradiation micro-ondes. Un effort particulier s'est porté sur l'utilisation d'une technique de caractérisation en continu pour répondre à la problématique générale de détermination des masses molaires des polymères associatifs. Ce travail a conduit à différentes collaborations, la première portant sur les propriétés d'écoulement de nos systèmes avec l'Université Simon Bolivar (Caracas-Vénézuéla) dans le cadre du Programme de Coopération Post-gradué (PCP) France/Pays Andins ; et la seconde portant sur l'application pétrolière des PAH avec l'Institut Français du Pétrole (Rueil-Malmaison, France).

Ce manuscrit se compose en cinq chapitres dont la lecture se veut à la fois indépendante et complémentaire. Une bibliographie des PAA associatifs en fonction de la masse molaire, de la nature chimique et de la composition des greffons hydrophobes sera présentée dans le chapitre 1, puis les résultats expérimentaux seront exposés dans les quatre chapitres suivants.

Le chapitre 2 présentera la synthèse et la caractérisation des PAA précurseurs, et le greffage par modification chimique de groupements alkyle linéaires à quatre et douze atomes de carbone (C4 et C12). Il répondra essentiellement à la problématique de caractérisation structurale de cette nouvelle architecture macromoléculaire et de la modification chimique sans dégradation de PAA précurseur, à la fois par méthode conventionnelle basée sur l'utilisation d'un carbodiimide mais aussi par l'utilisation d'une nouvelle technique telle que la synthèse assistée par micro-ondes.

Le chapitre 3 est consacré au développement d'une technique de caractérisation des polymères non associatifs et associatifs dénommée ACM, pour « Analyse Continue de

Mélange ». Ce chapitre essaiera de répondre plus particulièrement à la problématique générale de détermination des dimensions macromoléculaires de polymères associatifs.

Le chapitre 4 présentera une étude en milieu dilué et semi-dilué des PAA et PAA modifiés. Les effets de la concentration en polymère, de la salinité, de la température, du cisaillement et du bigreffage sur les propriétés en écoulement seront présentés. Faisant suite à la synthèse et caractérisation de ces nouveaux polymères associatifs dits bigreffés, ce chapitre répondra plus particulièrement à la question principale du rôle joué par le bigreffage sur les propriétés d'écoulement en solution aqueuse de ces systèmes.

Enfin, le dernier chapitre intitulé « Perspectives » présentera un aperçu des potentialités des PAH en Récupération Assistée des Hydrocarbures ; pour des raisons de confidentialité les structures des polymères non-associatif et associatif étudiés dans ce chapitre ne seront pas présentées dans ce manuscrit.

CHAPITRE 1
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. INTRODUCTION

L'utilisation de polymères dans les applications telles que la RAH (Récupération Assistée des hydrocarbures), la stabilisation d'émulsion (cosmétique) ou les peintures, nécessitent des propriétés particulières comme un effet épaississant, gélifiant ou viscoélastique, une tenue en température et en présence d'additifs (tels que des sels ou tensioactifs), ...

Les polymères les plus adaptés pour répondre à ce cahier des charges appartiennent à la classe des polymères associatifs, qui ont pour particularité de s'auto-associer en solution. De manière très générale, tout polymère présentant des groupements capables de former en solution des interactions physiques de type liaisons hydrogène, hydrophobe, complexant, ionique, et dipolaire (zwitterion) peut rentrer dans la classification « associatif ». Pour plus de précision, nous pouvons définir un polymère associatif comme tout polymère présentant une modification notable de ses propriétés en solution par rapport à son homologue non-associatif, ceci à partir d'une concentration seuil dénommée concentration d'association critique (**cac**).

En solution aqueuse les polymères associatifs les plus étudiés sont les polymères amphiphiles présentant des groupements hydrophiles et hydrophobes. L'architecture macromoléculaire de cette classe de polymères associatifs est très diversifiée mais à la lecture des travaux décrits dans la littérature nous pouvons classer la majorité des polymères associatifs en quatre catégories :

1- Les copolymères à blocs^[1-3] qui sont des polymères composés de blocs hydrophiles et de blocs hydrophobes. (cf 1- sur **figure 1.1**)

2- Les polymères téléchéliques qui sont des polymères constitués d'une chaîne principale hydrophile généralement de faible masse molaire (5000 à 50000 g.mol⁻¹) dont les deux extrémités sont fonctionnalisées par des groupements hydrophobes, constitués de chaînes alkyle de 8 à 18 atomes de carbone ou des groupements aromatiques de type naphthalène ou anthracène. Il s'agit principalement de dérivés du polyoxyéthylène^[4,5] (POE). Ils sont appelés HEUR^[6,7] (Hydrophobically modified Ethoxylated URethane) lorsque la liaison entre la chaîne POE et la partie hydrophobe est une fonction uréthane. La famille des HEUR est la plus étudiée d'un point de vue fondamental (cf 2- sur **figure 1.1**).

3- Les polymères associatifs de type « peigne » sont des polymères sur lesquels les groupements hydrophobes sont greffés et répartis tout au long de la chaîne principale^[8-14]. On parlera également de copolymères greffés. La répartition des chaînons hydrophobes peut être statistique^[9,10] (cf 3-a) sur **figure 1.1**) ou inhomogène (cf 3-b) sur **figure 1.1**), ce qui mène à une structure de type copolymère à blocs^[8,11-14], selon la voie de synthèse choisie. Les masses molaires de cette famille de polymères sont en général plus élevées que celles des polymères de type téléchélique et sont de l'ordre de 10^5 - 10^6 g.mol⁻¹.

4- Les polysavons^[15] sont des polymères dont la viscosité est particulièrement faible à cause d'un volume hydrodynamique faible, ceci dû à des interactions hydrophobes intramoléculaires. Le caractère polysavon résulte de la formation de micelles polymères qui ont la même structure générale que des micelles de tensioactifs dans l'eau. D'un point de vue chimique, le polysavon est obtenu soit par polymérisation d'un tensioactif soit par modification chimique d'un polymère préexistant ; la tête polaire peut être soit placée près de la chaîne principale (cf 4-a) sur **figure 1.1**), au milieu du greffon hydrophobe (cf 4-b) sur **figure 1.1**) ou à l'opposé de la chaîne principale (cf 4- c) sur **figure 1.1**)

Les groupements hydrophobes sont généralement des chaînes carbonées (hydrogénées ou fluorées) sous la forme ramifiée, linéaire, cyclique ou aromatique. Des groupements particuliers tels que des oligomères de polyéther^[16] ou de poly(N-isopropylacrylamide)^[17] (NIPAM) présentent un caractère thermo-associatif, c'est-à-dire qu'en fonction de la température ces polymères s'auto-associent ou non. Les groupements hydrophiles sont des enchaînements d'unités monomères usuellement rencontrées dans la famille des polymères hydrosolubles, ils peuvent avoir un caractère neutre^[18], anionique^[12], ou cationique^[19]. Certains auteurs s'attachent à différencier les polymères hydrosolubles synthétiques^[1-18] des naturels^[9,19-24], mais cette classification n'a pas lieu d'être dans les polymères associatifs car dans tous les cas les produits finaux sont issus d'un procédé de synthèse ou de modification chimique. Les polymères hydrosolubles composés de groupements protéiniques amphiphiles ne sont pas considérés dans ce chapitre car ils intègrent une classe particulière de macromolécules.

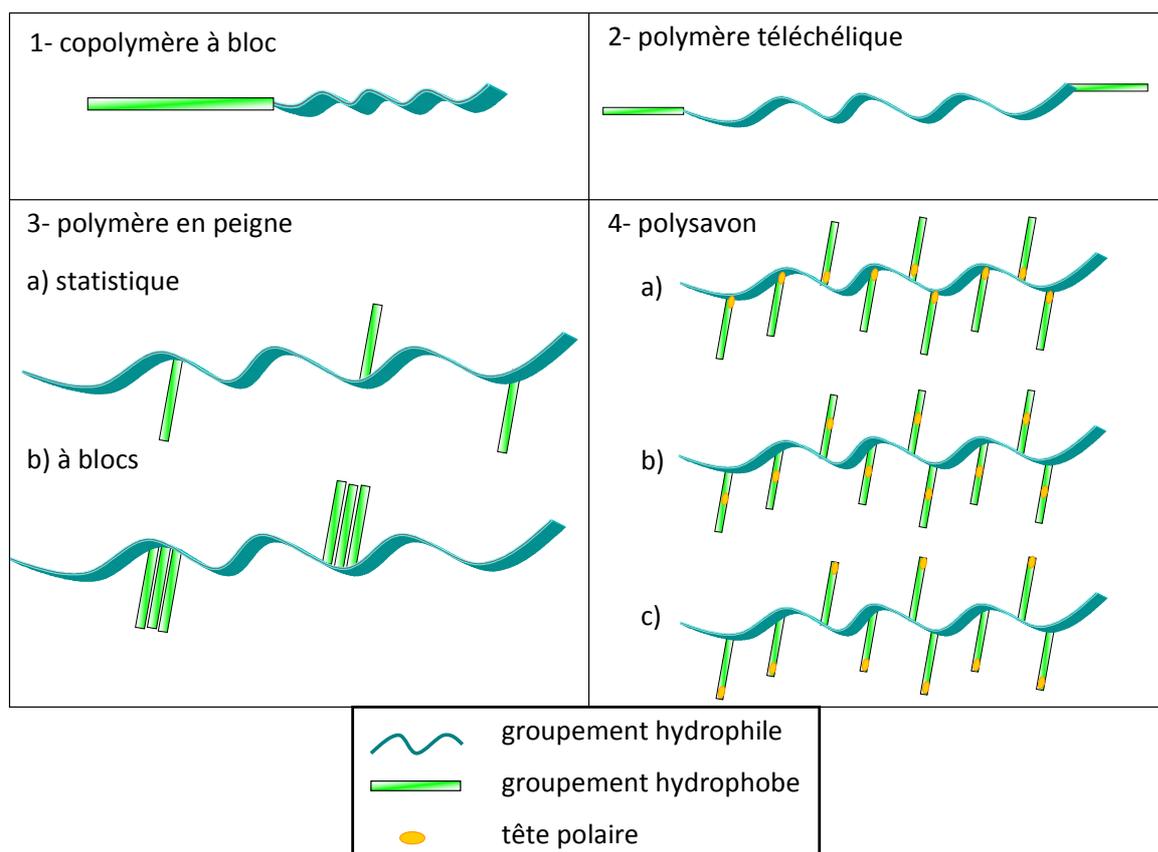


Figure 1.1 : Représentation schématique des différents types de polymères associatifs

Parmi les nombreuses applications industrielles des polymères associatifs, nous nous sommes intéressés à celles provenant de leurs performances rhéologiques. Certains polymères associatifs possèdent en effet d'importantes propriétés viscosifiantes à faible concentration en polymère en raison des associations interchaînes des groupements hydrophobes conduisant à une réticulation réversible du milieu. Ces polymères associatifs sont le plus souvent de type peigne mettant en jeu des greffons qui sont tous de la même nature et mis à part les premiers travaux de Charpentier-Valenza *et al.*^[20] sur des carboxyméthylcelluloses bigreffées d'origine industrielle aucune publication n'a mentionné ou étudié l'effet du greffage de groupements de courtes et longues chaînes carbonées sur les propriétés épaississantes des polymères associatifs.

La chimie des polymères associatifs mono-greffés est bien décrite dans la littérature. En dehors des méthodes basées sur le greffage d'un groupement hydrophobe sur un squelette hydrophile par modification chimique, la copolymérisation radicalaire des deux monomères est la plus couramment employée pour obtenir les polymères associatifs greffés. Le premier type de monomère donne le caractère hydrophile à la chaîne principale et l'autre apporte le caractère

hydrophobe au copolymère synthétisé. Ce second monomère étant le plus souvent insoluble dans l'eau et un procédé de synthèse en milieu hétérogène n'étant pas satisfaisant, deux techniques sont possibles : soit on copolymérise les deux monomères dans un mélange adéquat de solvants, ceci conduisant le plus souvent à des copolymères statistiques^[10] ; soit on réalise une copolymérisation micellaire en présence d'un tensioactif dont les micelles assurent la solubilisation du monomère hydrophobe en leur sein, ceci conduisant à des copolymères de séquentialité variable^[8,11-14].

Pour une comparaison des propriétés rhéologiques de nos systèmes bigreffés, il nous est apparu plus intéressant de réaliser la modification chimique d'un polymère précurseur afin de conserver un degré de polymérisation et une distribution de masses molaires constants entre le polymère précurseur et les polymères modifiés. Au regard des travaux décrits dans la littérature notre choix s'est porté sur le PAA. La première partie de ce chapitre sera ainsi dédiée aux différents types de polymères associatifs à base de PAA, puis nous étudierons les différents paramètres structuraux et physico-chimiques influençant les propriétés viscosifiantes des PAA associatifs contenant des chaînes alkyle hydrogénées.

2. TYPE DE POLYMERE ASSOCIATIF A BASE DE PAA

Au vu des différents travaux décrits dans la littérature 3 familles de groupements hydrophobes se distinguent : les groupements alkyle hydrogénés, les groupements alkyle fluorés, et les oligomères hydrophobes.

On peut aussi noter la présence de greffons particuliers comme la cyclodextrine^[25], des groupements adamanthyle^[26] ou des groupements chromophores^[27-32] utilisés comme sonde.

De récentes études ont aussi montré la possibilité de synthétiser des PAA associatifs par irradiation micro-ondes. Ritter *et al.*^[26-27] ont ainsi pu copolymériser du phényléthylamine^[27] avec de l'acide acrylique en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN) sans solvant. De même, ils ont pu modifier une chaîne de PAA par des groupements adamanthyle^[26] sans solvant, ni agent de couplage.

Magny *et al.*^[28], ont préparé un polymère marqué par un groupe hydrophobe fluorescent (4-(1-pyrénylbutylamine)) et l'ont utilisé pour mettre en évidence l'importance des interactions intramoléculaires même en milieu semi-dilué. En milieu salin, le comportement rhéologique des polymères modifiés ressemble à celui de pelotes en contact sans interpénétration mais avec quelques associations interchaînes.

2.1. PAA ASSOCIATIFS ALKYLE HYDROGENES

Il s'agit de la classe de PAA associatif qui a été la plus étudiée. Dans le **tableau 1.1** sont répertoriées les différentes chaînes alkyle hydrogénées greffées sur la chaîne de PAA ainsi que leur teneur (en pourcentage molaire) en fonction du domaine de masse molaire du précurseur. Le mode de détermination des masses molaires moyennes n'étant pas toujours indiqué ou référencé, nous avons précisé dans les tableaux suivants s'il s'agit de la masse molaire moyenne en nombre (*), en masse (**), viscosimétrique (***) ou un simple ordre de grandeur (****).

On observe que les masses molaires des PAA varient entre 5 000 et 560 000 g/mol. Le nombre d'atomes de carbone des chaînes alkyle hydrogénées est compris entre 4 et 22. Les principaux travaux ont été effectués avec des PAA associatifs portant des chaînes alkyle en C12. C'est le nombre d'atomes de carbone permettant le meilleur compromis entre pouvoir épaississant et solubilité en solvant aqueux.

Thompson *et al.*^[55] ont étudié l'effet de l'ajout, sur la chaîne de PAA, de courtes chaînes en C4 sur la mise en solution dans l'eau de 3 g/L de polymère associatif obtenu. Dans l'eau, pour une teneur (en % molaire) comprise entre 34 et 44 %, le polymère modifié par des groupements alkyle en C4 est soluble, pour une teneur de 53 % il y a une gélification, et au dessus de 77 %, le polymère est insoluble.

M_{PAA} (g/mol)	Greffons alkyle hydrogénés						
	C4	C8	C12	C14	C16	C18	C22
5 000** 5 000****		5 ^[40]	3 à 20 ^[33-39] 3 à 5 ^[40]			3 à 5 ^[33,34,36-39] 5 ^[40]	
20 000****			1 à 30 ^[40]				
50 000** 50 000****		5 à 30 ^[32]	3 à 10 ^[33,35-39] 3 ^[40]		10 ^[32]		
90 000****			3 ^[40]				
140 000**				3 ^[41]			
150 000 ** 150 000****			1 à 10 ^[33-39] 1 à 3 ^[42]			1 à 4 ^[33,34,36-39] 1 à 10 ^[42-49]	
175 000 **			5 à 10 ^[50]				
250 000** 250 000****			3 ^[25] 3 à 6 ^[52]	1 à 3 ^[25,51]		0,6 à 3 ^[25] 3 à 6 ^[52]	
318 000***						2 ^[53]	
375 000**		3 à 35 ^[28,54]	1 à 3 ^[28,54]	3 ^[28,54]			1 à 5 ^[28,54]
450 000**	34 à 98 ^[55]						
500 000** 500 000****			3 ^[35,56] 3 ^[28,48,54]			1 à 3 ^[28,48,54]	
560 000***		0,4 à 5 ^[57]	0,6 à 6,7 ^[57]				

Tableau 1.1 : Récapitulatif des PAA associatifs alkylés hydrogénés
Avec masse molaire moyenne en nombre (*), en masse (), viscosimétrique (***) ou un simple**
ordre de grandeur (**).**

2.2. PAA ASSOCIATIFS ALKYLE FLUORES

Dans le **tableau 1.2** sont répertoriées les différentes chaînes alkyle fluorées greffées sur la chaîne de PAA ainsi que leur teneur (en pourcentage molaire).

Petit *et al.*^[21] ont montré que, comme leurs analogues hydrogénés, les PAA associatifs contenant des groupements fluorés ont un comportement associatif. En raison de la nature plus hydrophobe des groupements fluorés, les propriétés d'association sont accrues. Pour un polymère précurseur de masse molaire moyenne en nombre égale à 150 000 g/mol, la comparaison des propriétés rhéologiques des polymères à greffons fluorés ou hydrogénés leur a permis de conclure qu'une chaîne $\text{CH}_2\text{-C}_7\text{F}_{15}$ (C8) a un caractère hydrophobe équivalent à un groupe $\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$ (C13).

M_{PAA} (g/mol)	Greffons alkyle fluorés				
	C3	C4	C8	C10	C11
5 000**			5 à 12 ^[33,37-39,58]	8 ^[33,37-39,58]	
150 000**			3 à 10 ^[33,37-39]	7 ^[33,37-39]	
431 000***			0,3 à 2 ^[53,59]		
450 000**	59 à 82 ^[55]	51 à 68 ^[55]	20 à 79 ^[55]		
560 000***			0,4 à 1,9 ^[57]		0,3 à 1,6 ^[57]
1 250 000**			3,3 à 35,1 ^[60]		

Tableau 1.2 : Récapitulatif des PAA associatifs alkylés fluorés
Avec masse molaire moyenne en nombre (*), en masse (**), viscosimétrique (***) ou un simple ordre de grandeur (****).

2.3. PAA ASSOCIATIFS AVEC DES OLIGOMÈRES HYDROPHOBES

Dans le **tableau 1.3** sont répertoriés les différents oligomères hydrophobes greffés sur la chaîne de PAA. Le POLYNIPAM^[62] et le Pluronic^[64-66] ont été choisis car ce sont des oligomères thermosensibles, qui subissent donc une transition réversible autour de leur LCST (Low Critical Solution Temperature). Pour ce qui est des oligomères de PNBA (poly(n-butylacrylate)), de PTBA (poly(n-terbutyl)acrylamide), et de PNBMA (poly(n-butylmethacrylate)), c'est leur caractère hautement plus hydrophobe que des chaînes alkyle utilisées usuellement qui ont intéressé Podhajecka *et al.*^[63]. Un autre équipe, Ma *et al.*^[61] s'est intéressée à l'effet de la densité de greffage d'oligomères de PS (polystyrène), la concentration en polymère dans le dioxane et la force ionique en solution aqueuse sur la formation de micelles.

M _{PAA} (g/mol)	Greffons oligomères hydrophobes					
	POLYNIPAM	PNBA	PNBMA	PTBA	PS	Pluronic
28 000** ^[61]					1,6 à 10 (M = 2700)	
37 000* ^[62]	14,5 (M = 5200) 29 (M = 9800)					
175 000** ^[50]	0,4 (M = 6000)					
270 000** ^[63]		0,5 (M = 6800) 2,8 (M = 6300)	1,1 à 2,8 (M = 6100) 1,9 (M = 4500)	4 (M = 4900) 4 (M = 6800)		
3 150 000* ^[64-66] (PAA+ greffons)						43 (M = 12600)

Tableau 1.3 : Récapitulatif des polymères greffés sur une chaîne de PAA
Avec masse molaire moyenne en nombre (*), en masse (**), viscosimétrique (***) ou un simple ordre de grandeur (****). POLYNIPAM : poly(N-isopropylacrylamide), PNBA : poly(n-butylacrylate), PNBMA : poly(n-butylmethacrylate), PTBA : poly((n-terbutyl)acrylamide), PS : polystyrène

3. PARAMETRES STRUCTURAUX ET PHYSICO-CHIMIQUES DES PAA ASSOCIATIFS ALKYLE

De nombreux paramètres structuraux et physico-chimiques permettent de moduler ces interactions. Nous allons nous intéresser plus particulièrement à 7 d'entre eux : la concentration en polymère, la microstructure, la longueur et le taux de chaînes alkyle, le gradient de vitesse, la température, la force ionique, et l'ajout de tensioactif.

3.1. RÔLE DE LA CONCENTRATION EN POLYMÈRE^[25,28,33,37,39,49,50,52]

Le pouvoir épaississant des polymères associatifs dépend de la concentration en polymère dans le milieu. En milieu dilué ($c_{\text{polymère}} < c^*$), des études ont montré que la viscosité intrinsèque d'un polymère modifié peut être inférieure à celle du polymère précurseur ; cela met en évidence que les associations des groupements hydrophobes se font de manière intramoléculaire, c'est-à-dire qu'elles ont lieu au sein d'une même macromolécule. Lorsque la concentration augmente, les interactions hydrophobes se font aussi de manière intermoléculaire, c'est-à-dire qu'elles ont lieu entre différentes chaînes macromoléculaires. Il existe une concentration critique **cac** (concentration d'agrégation critique) pour laquelle la viscosité de la solution de polymère modifié devient beaucoup plus élevée que celle du polymère précurseur. Ce comportement est représenté sur la **figure 1.2**, dans le cas de PAA de masse molaire moyenne en masse égale à 250 000 g/mol, modifié par des chaînes alkyle en C18.

Au dessus de la **cac**, l'association interchaîne des groupements hydrophobes est prépondérante. Ces groupements hydrophobes forment des microdomaines et jouent le rôle de nœuds de réticulation réversibles entre les chaînes. Ce mécanisme est schématisé sur la **figure 1.3**.

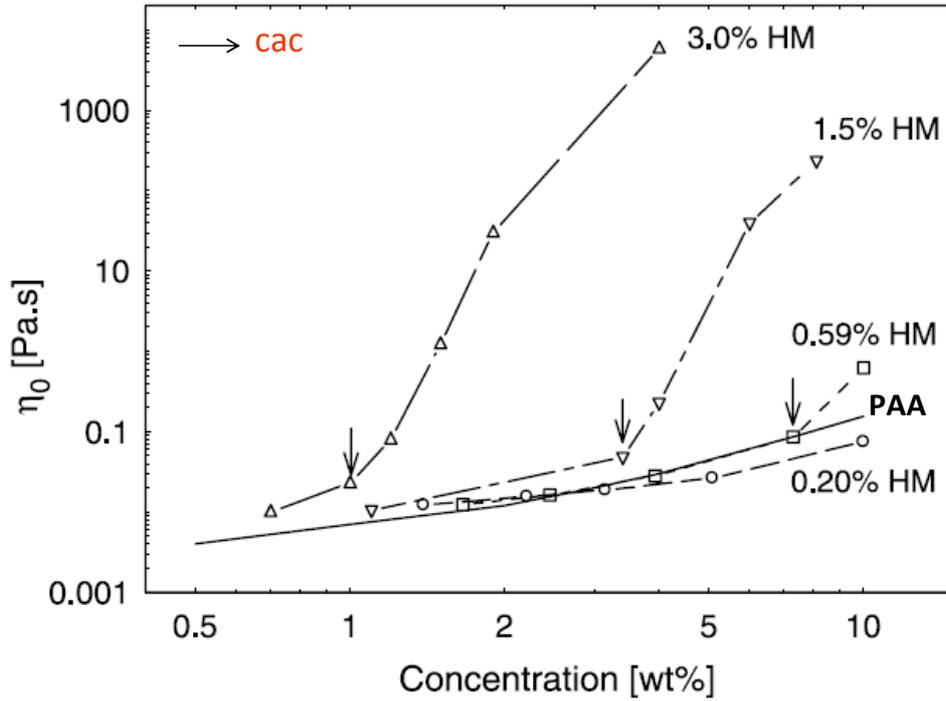


Figure 1.2 : Evolution de la viscosité en fonction de la concentration en polymère, dans une solution de NaCl 0,1M pour un PAA et ses homologues associatifs. $M_w = 250\ 000\ \text{g/mol}$, avec une teneur en C18 comprise entre 0,2 et 3 %^[25].

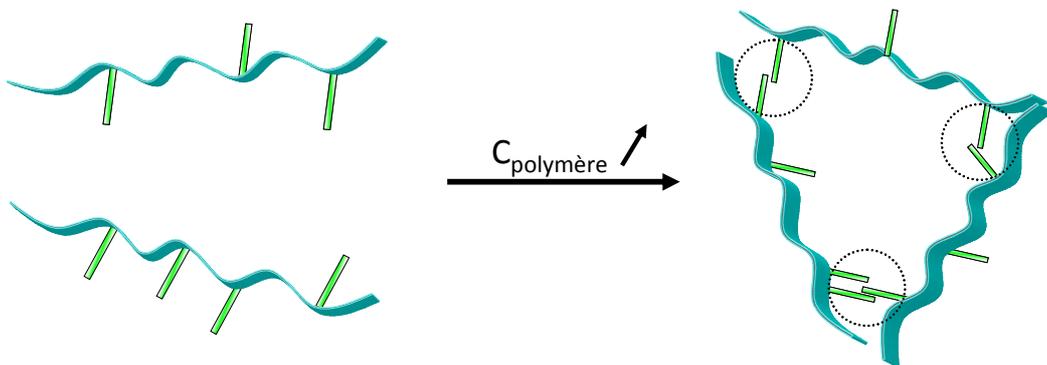


Figure 1.3 : Schématisation des associations interchaînes des groupes hydrophobes.

3.2. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE

La répartition des groupements hydrophobes le long de la chaîne des polymères associatifs de type peigne est un facteur qui influe de façon importante sur la rhéologie. Plusieurs études ont donc été menées afin de corrélérer cette répartition avec les propriétés rhéologiques. Comme il a été précisé lors de l'introduction de ce chapitre, si la synthèse est effectuée par copolymérisation micellaire d'un monomère hydrophile et d'un monomère hydrophobe, la longueur des blocs est gouvernée par le rapport des concentrations en tensioactif et en monomère hydrophobe^[13]. Les polymères obtenus par copolymérisation homogène ont une structure statistique.

Dans le cas des PAA, Magny et al.^[28] ont pour leur part montré par RMN ¹³C que la modification du PAA en milieu organique (synthèse homogène) conduit à une répartition statistique des groupements hydrophobes, alors que la modification menée en milieu aqueux (synthèse microhétérogène) conduit à une répartition par blocs. Cette équipe a montré l'importance de la microstructure des polymères associatifs sur les propriétés rhéologiques. En effet les PAA associatifs synthétisés en milieu aqueux présentent un meilleur effet viscosifiant que ceux synthétisés en milieu organique, mais ils ne sont plus solubles dans l'eau lorsque le taux d'hydrophobe en C12 dépasse 1 % (mol %).

3.3. INFLUENCE DU TAUX ET DE LA LONGUEUR DES CHAÎNES ALKYLE^[25,28,33,39]

La solubilité du polymère dépend du taux de modification et de la longueur de la chaîne hydrophobe greffée. Afin d'obtenir des propriétés viscosifiantes, un taux de modification minimal est nécessaire ; ce taux dépend évidemment de la longueur de la chaîne hydrophobe. En revanche, il existe aussi un taux de modification maximal au-delà duquel le polymère modifié est insoluble dans l'eau. Sur la **figure 1.2**, on peut voir l'influence du taux d'hydrophobe incorporé le long de la chaîne et sur la **figure 1.4** l'influence de la longueur des chaînes alkyle. Pour un même taux de modification, plus la longueur de la chaîne hydrophobe est importante meilleures sont les propriétés viscosifiantes du PAA associatif. Il existe un taux de modification optimal pour

obtenir un effet rhéologique maximal en raison de la compétition entre les associations inter- et intrachânes. On peut noter que la concentration d'agrégation critique diminue lorsque l'hydrophobie augmente (**figure 1.2 et 1.4**).

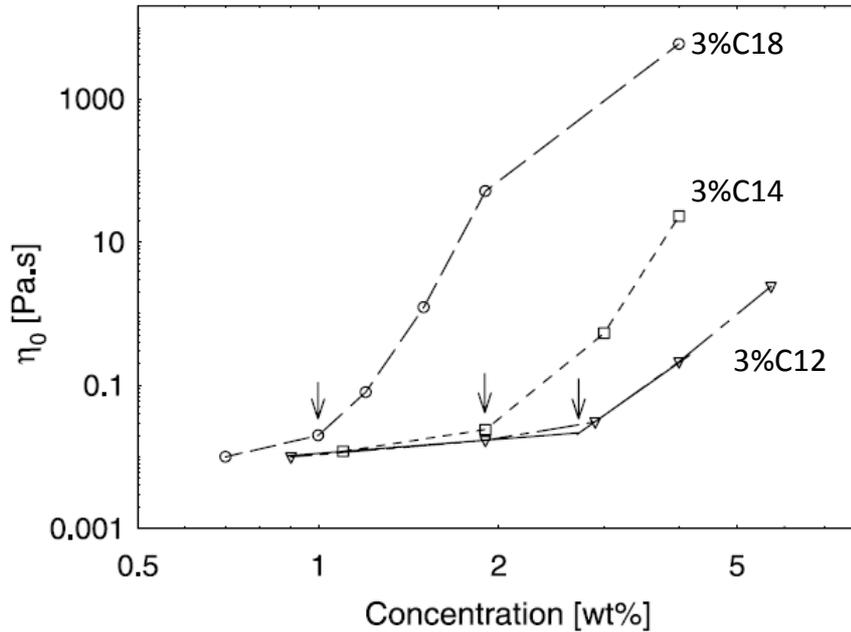


Figure 1.4 : Influence de la longueur des chaînes alkyle sur le comportement rhéologique.

($M_w = 250\,000\text{ g/mol}$, $T = 25^\circ$, $\text{NaCl } 0,1M^{[25]}$)

Dans une solution saline à 0,86 mol/L, Magny *et al.*^[28] ont montré lors de l'étude d'un PAA de $M_w = 375\,000\text{ g/mol}$ et de ses homologues modifiés qu'il était nécessaire d'avoir une longueur de chaîne suffisante afin d'obtenir un effet viscosifiant. L'étude de ce PAA modifié par 3 % de chaînes alkyle soit de 8, de 12 ou de 14 atomes de carbone, a mis en évidence qu'un nombre minimal de 12 atomes de carbone était nécessaire afin d'obtenir un comportement viscosifiant. En effet les courbes rhéologiques représentant la viscosité spécifique du PAA modifié par 3 % de chaînes alkyle en C8 et celle du précurseur en fonction de $c[\eta]$ (c : concentration et $[\eta]$: viscosité intrinsèque) sont superposables. Ce résultat est en accord avec l'étude effectuée en milieu dilué, qui montre que ce polymère ne développe pas d'interaction intrachânes.

3.4. INFLUENCE DU GRADIENT DE VITESSE^[25,28,49]

Lorsque la concentration en polymère associatif est inférieure à la c_{ac} , le comportement du polymère associatif est de type newtonien, c'est-à-dire que sa viscosité est indépendante du gradient de vitesse appliqué.

En revanche, lorsque la concentration en polymère associatif est supérieure à la c_{ac} , la viscosité des solutions n'est plus indépendante du gradient de vitesse. Aux faibles gradients de vitesse, la solution est newtonienne (**zone 1, figure 1.5**), puis pour des valeurs plus élevées le comportement devient fortement rhéofluidifiant (**zone 3, figure 1.5**). Le plateau newtonien est d'autant plus réduit que la valeur de la viscosité au plateau est élevée. Dans certains cas, on observe une zone de rhéoépaississement (**zone 2, figure 1.5**) avant la zone de rhéofluidification, c'est-à-dire que la viscosité augmente lorsque le gradient augmente. Elle est généralement expliquée par une orientation des chaînes de polymère dans l'écoulement et une réorganisation des groupements hydrophobes au sein des agrégats hydrophobes, afin de former davantage d'associations interchaînes. Ces différents comportements sont représentés sur la **figure 1.5**.

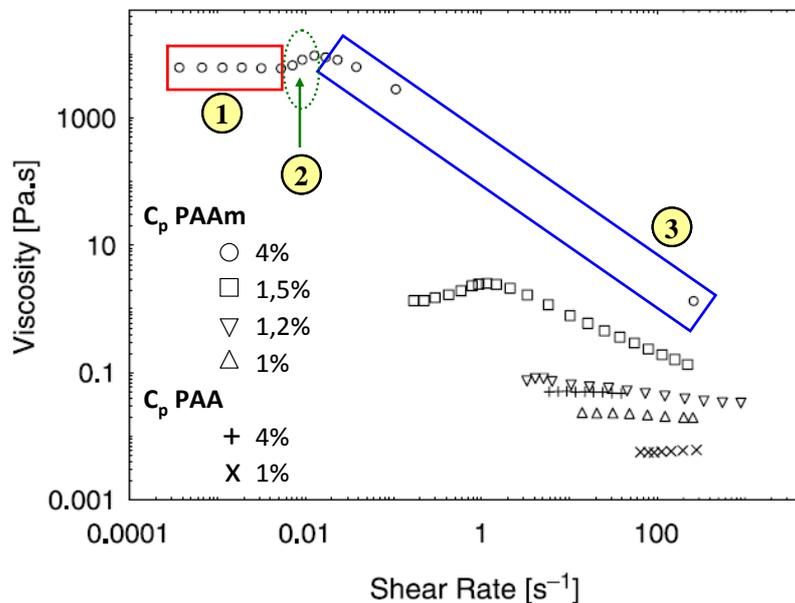


Figure 1.5 : Evolution de la viscosité d'un PAA modifié avec 3 % de chaînes alkyle en C18 en fonction du gradient de vitesse. $M_w = 250\,000\text{ g/mol}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{NaCl } 0,1\text{M}$ ^[25]

3.5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE^[8,22,42,46,50,67-69]

L'effet hydrophobe est un phénomène très complexe et encore controversé à l'heure actuelle. Les contributions enthalpiques / entropiques à ces phénomènes ne sont pas encore établies de façon définitive, ainsi que la contribution du phénomène de structuration / destructuration de l'eau. Les phénomènes dépendent entre-autres de la gamme de température, du type de soluté (purement hydrophobe ou amphiphile, neutre ou ionique) et de la taille de l'hydrophobe (cas des chaînes alkyles). Les études effectuées jusqu'à présent sur le comportement des polymères associatifs en fonction de la température démontrent qu'il y a pratiquement toujours diminution de l'associativité par augmentation de la température^[8,22,46,50,67-69]. Des mesures de fluorescence sur des polyacrylamides alkylés ont confirmé la diminution du nombre de microdomaines d'associations hydrophobes lorsque la température augmente^[64]. Dans le cas des poly(acide acrylique) associatifs on observe aussi une diminution de la viscosité lorsque l'on augmente la température, mettant en évidence la diminution de l'efficacité des associations interchaînes^[37,41,62], comme nous le montre la **figure 1.6**. Les rares cas où la viscosité augmente avec la température sont ceux où il y a des unités formant des liaisons hydrogène avec l'eau, ce qui conduit à un caractère hydrophobe accru par la destruction des liaisons hydrogène avec la température.

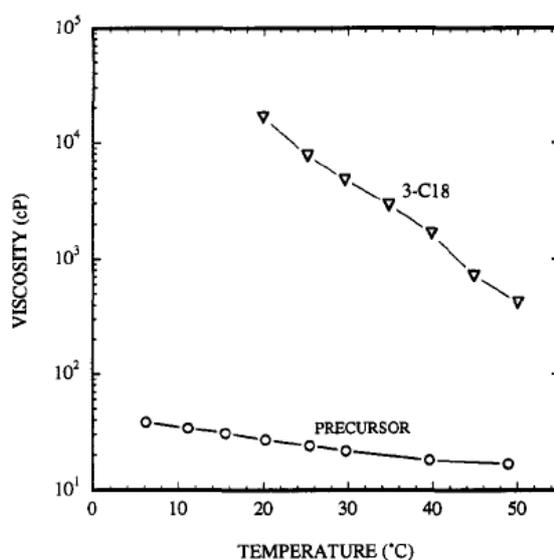


Figure 1.6 : Effet de la température sur un PAA et son homologue modifié avec 3 % de C18.

$M_w = 150\,000\text{ g/mol}$, $C_p = 2\%$, Eau^[42].

3.6. EFFET DE LA FORCE IONIQUE (NaCl)^[25,28,33,37,39,49]

Les solutions de polyélectrolyte associatif sont très influencées par le changement de force ionique dans le milieu. Dans ces systèmes, il existe une compétition entre les effets hydrophobe et électrostatique. L'augmentation de la salinité induit une diminution des répulsions électrostatiques par écrantage des sites chargés, conduisant ainsi à une réduction du volume hydrodynamique de la macromolécule, impliquant une diminution de la viscosité. Cet ajout de sel, par effet de « salting-out » favorise les associations hydrophobes. Selon la prépondérance de l'un ou l'autre effet, on note une augmentation ou une diminution de la viscosité. On peut observer cet effet sur la *figure 1.7*.

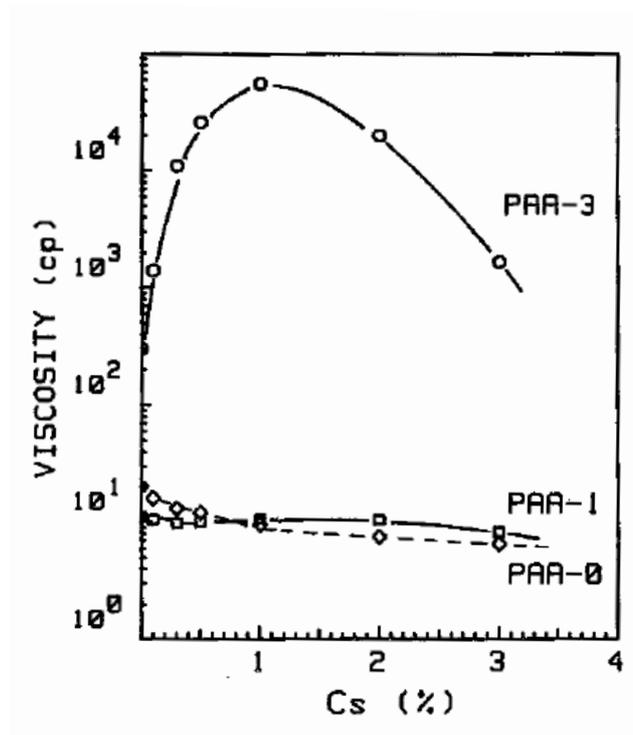


Figure 1.7 : Evolution de la viscosité pour un PAA précurseur ($M=150\,000\text{ g/mol}$) et de ses homologues modifiés par 1 et 3 % de chaînes alkyle en C18 en fonction de la concentration en sel (NaCl) à $T=25^{\circ}\text{C}$ ^[49].

Dans le cas du PAA modifié par 1 % C18, on observe aux faibles salinités une viscosité inférieure au polymère précurseur, montrant la présence d'interactions intrachaînes des

groupements hydrophobes. L'ajout de sel provoque une contraction de la chaîne favorisant ainsi les interactions intrachaînes des groupements hydrophobes.

Dans le cas du PAA modifié par 3 % C18, on observe dans un premier temps une augmentation de la viscosité jusqu'à une salinité d'environ 1 % (en masse, c'est-à-dire 0,171 M), montrant la prépondérance des associations interchaînes des groupements hydrophobes. Au dessus de cette concentration critique en sel, une diminution de la viscosité est observée due aux répulsions électrostatiques prédominantes.

3.7. INFLUENCE DES TENSIOACTIFS

L'interaction entre les tensioactifs et les polymères hydrosolubles associatifs offre une possibilité supplémentaire de contrôler la rhéologie de ces milieux. Différents tensioactifs ont été utilisés : neutres^[42,43,47,51,53], anioniques^[25,48,52,58] ou cationiques^[28,52,54]. En milieu semi dilué, pour une concentration en polymère fixe, la courbe présentant l'évolution de la viscosité du mélange en fonction de la concentration en tensioactif présente soit un maximum soit une décroissance continue. Les molécules de tensioactifs forment des micelles mixtes avec les groupements hydrophobes du polymère associatif. Ces agrégats peuvent contenir une ou plusieurs chaînes alkyle provenant d'une ou plusieurs macromolécules. Il peut ainsi en résulter une augmentation de la viscosité si l'ajout de tensioactif augmente le temps de vie des associations, soit une diminution si le nombre de jonctions interchaînes diminuent. La nature des micelles formées dépend fortement du tensioactif, du polymère ainsi que de la nature et du nombre de groupements hydrophobes portés par la macromolécule.

Sur la **figure 1.8** est représenté l'effet de différents tensioactifs sur la viscosité des PAA et PAA associatifs. Sur le graphique 1^[43] de cette figure, l'effet d'un tensioactif neutre (C₁₂E₈ *i.e.* dodecyl-octa-éthylèneglycol) est étudié sur un PAA précurseur (M = 150 000 g/mol) et ses homologues modifiés avec 1 et 3 % de C18 à une concentration en polymère égale à 1 %. Sur le graphique 2^[54] de cette figure, l'effet de tensioactifs cationiques (CTAC *i.e.* chlorure d'hexadécyltriméthylammonium et CTAB *i.e.* bromure d'hexadécyltriméthylammonium)) est étudié sur un PAA précurseur (M = 150 000 g/mol) et ses homologues modifiés par 1 et 3 % de

C12 à une concentration en polymère de 1 %. Sur le graphique 3^[48] l'effet d'un tensioactif anionique (SDS *i.e.* dodécylsulfate de sodium) est étudié sur un PAA précurseur (M = 500 000 g/mol) et son homologue modifié par 1% de C18 à une concentration en polymère comprise entre 1 et 3 %.

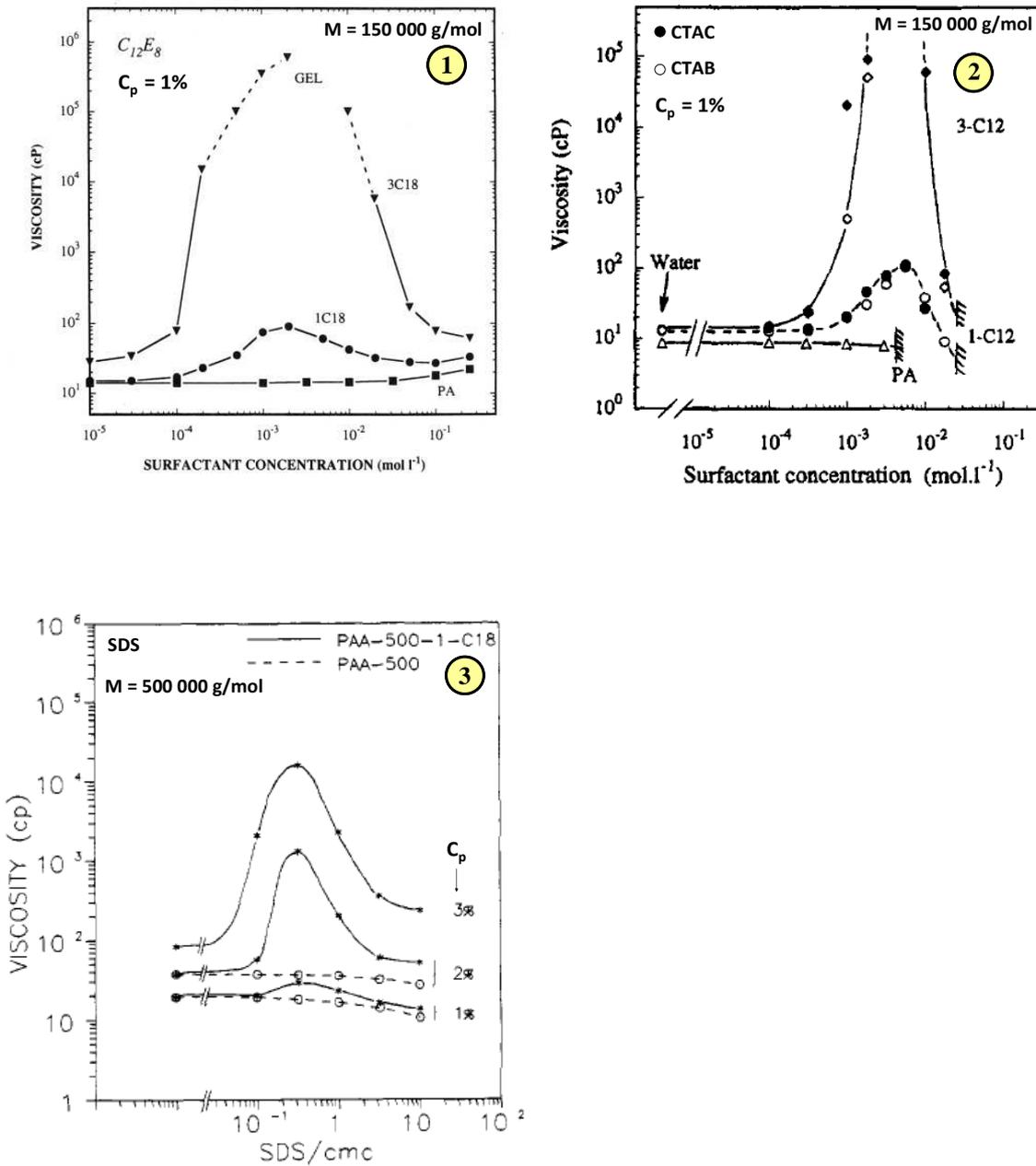


Figure 1.8 : Effet de l'ajout de tensioactif sur différents PAA et leurs homologues associatifs. C₁₂E₈ (dodecyl-octa-éthylèneglycol) pour le graphique 1^[43], CTAC (chlorure d'hexadécyltriméthylammonium) et CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium) pour le graphique 2^[54] et SDS (dodécylsulfate de sodium) pour le graphique 3^[48]

On remarque dans chacun des cas, que les 3 types de tensioactif ont peu d'effet sur le polymère précurseur. Leur interactions avec les PAA associatifs induisent à chaque fois une augmentation de la viscosité jusqu'à un maximum puis une diminution de celle-ci, allant même jusqu'à une séparation de phase dans le cas des tensioactifs cationiques que l'on peut expliquer par la formation de complexe polymère-cation insolubles à cause de la neutralisation de la charge ionique.

4. CONCLUSION

Ce chapitre bibliographique présente de manière non exhaustive les propriétés en solutions aqueuses de PAA modifiés par des greffons hydrophobes et montre plus précisément les propriétés associatives de ce type de polymère en fonction de la masse molaire, de la nature chimique du greffon et de la composition. Cette étude nous conforte dans l'idée d'utiliser la modification chimique de PAA pour conserver un degré de polymérisation, une distribution et une répartition aléatoire des groupements hydrophobes le long de la chaîne principale. Au regard des nombreux travaux réalisés sur les polymères associatifs, notamment à base d'acrylamide, et en vu des applications visée en récupération assistée des hydrocarbures, *i.e.* étendre les effets viscosifiants à un domaine de concentrations le plus faible possible, il nous a paru intéressant d'étendre le domaine des masses molaires des PAA à une valeur plus élevée de l'ordre de 10^6 g/mol. Quelle que soit la nature de la chaîne principale il apparait clairement que de courtes chaînes alkyle composée de 4 atomes de carbone ne participent pas à elles seules et de manière significative aux propriétés associatives de ces systèmes, notamment pour les PAA où la limite se situe à 8 atomes de carbone.

De ce fait nous avons centré notre étude sur l'effet du bigreffage en considérant le rôle joué par une courte chaîne alkyle en C4 (pour laquelle aucun effet associatif n'est prévu), sur le caractère associatif d'un polymère modifié par des greffons en C12. Sur la base de cette étude bibliographique, le chapitre 2 de ce manuscrit répondra aux questions posées par la synthèse de PAA précurseurs de forte masse molaire présentant une distribution (I_p) modérée *i.e.* proche de 2, ainsi qu'à la problématique de modification chimique douce, sans dégradation chimique, des précurseurs à la fois par une technique bien connue de la littérature basée sur l'utilisation d'une

carbodiimide mais aussi par une nouvelle technique prometteuse qui est la synthèse assistée par irradiation micro-ondes. Le chapitre 3, amènera un complément à cette étude bibliographique sur la problématique générale de détermination des dimensions macromoléculaires des polymères associatifs en développant une technique nouvelle dite de caractérisation en continu. Un des principaux objectifs de la thèse concernant le rôle de bigreffage sur les propriétés d'écoulement en solution aqueuse en fonction de la salinité et de la température sera présenté et plus documenté dans le chapitre 4. Le dernier chapitre présentera à lui seul à la fois l'approche bibliographique de l'utilisation de polymères associatifs en récupération assistée des hydrocarbures, ainsi que les résultats préliminaires obtenus en adsorption et injection de polymères associatifs en milieu poreux modèle (structure non divulguée dans le manuscrit).

Bibliographie

- [1] G. Riess, *Progress in Polymer Science*, 2003, n°28, pp. 1107–1170
- [2] Z. Ge, Y. Cai, J. Yin, Z. Zhu, J. Rao, S. Liu, *Langmuir*, 2007, n°23, pp. 1114-1122
- [3] G. Laruelle, J. François, L. Billon, *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, n°25, pp. 1839-1844
- [4] E. Beaudoin, R.C. Hiorns, O. Borisov, J. François. *Langmuir*, 2003, n°19, pp. 2058-2066
- [5] O. Vorobyova, W. Lau, M.A. Winnik, *Langmuir*, 2001, n°17, pp. 1357-1366
- [6] S. Dai, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Macromolecules*, 2001, n°34, pp. 4673-4675
- [7] D.J. Lundberg, R.G. Brown, J.E. Glass, R.R. Eley, *Langmuir*, 1994, n°10, pp. 3027-3034
- [8] P. Kujawa, A. Audibert-Hayet, J. Selb, F. Candau, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, n°42, pp. 1640-1655
- [9] J. Desbrières, *Polymer*, 2004, n°45, 3285-3295
- [10] Y.Feng, L.Billon, B.Grassl, A.Khoukh, J.François, *Polymer*, 2002, n°43, pp. 2055-2064.
- [11] S.A. Ezzel, C.L. McCormick, *Macromolecules*, 1992, n°25, 1881-1886
- [12] S.A. Ezzel, C.E. Hoyle, D. Creed, C.L. McCormick, *Macromolecules*, 1992, n°25, 1887-1895
- [13] F. Candau, J. Selb, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, n°79, pp. 149-172
- [14] P. Kujawa, A. Audibert-Hayet, J. Selb, F. Candau, *Macromolecules*, 2006, n°39, pp 384–392
- [15] A. Laschewsky, *Advances in Polymer Science*, 1995, n°124, pp. 1-86
- [16] L. Bromberg, M. Temchenko, R.H. Colby, *Langmuir*, 2000, n°16, pp. 2609-2614
- [17] J.C. Rico-Valverde, E.J. Jiménez-Regalado, *Polymer Bulletin*, 2008, DOI 10.1007/s00289-008-1013-8, pp. 1-11

- [18] L. Gouveia, S. Paillet, A. Khoukh, B. Grassl and A. Müller, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, n°322, pp. 211-218
- [19] Z. Souguir, S. Roudesli, L. Picton, D. Le Cerf, E. About-Jaudet, *European Polymer Journal*, 2007, n°43, pp. 4940-4950
- [20] D. Charpentier-Valenza, L. Merle, G. Mocanu, L. Picton, G. Muller, *Carbohydrate Polymers*, 2005, n°60, pp. 87-94
- [21] I. Colinet, V. Dulong, T. Hamaide, D. Le Cerf, L. Picton, *Carbohydrate Polymers*, 2008, 75, 454-462.
- [22] A. Durand, E. Dellacherie, *Biomacromolecules*, 2006, n°7, pp. 958-964
- [23] E. Rotureau, E. Dellacherie, A. Durand, *European Polymer Journal*, 2006, n°42, pp. 1086-1092
- [24] O. Philippova, E.V. Volkov, N.L. Sitnikova, A.R. Khokhlov, J. Desbrieres, M. Rinaudo, *Biomacromolecules*, 2001, n°2, pp 483-490
- [25] X. Guo, A.A. Abdala, B.L. May, S.F. Lincoln, S.A. Khan, R.K. Prud'homme, *Polymer*, 2006, n°47, pp. 2976-2983
- [26] O. Kretschmann, S. Schmiz, H. Ritter, *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, n°28, pp. 1265-1269
- [27] M. Iannelli, H. Ritter, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005, n°206, pp. 349-353
- [28] B. Magny , « *Polélectrolytes associatifs : Méthodes de synthèse, comportement en milieu dilué et semi-dilué* ». Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1992
- [29] D.F. Anghel, V. Alderson, F. Winnik, M. Mizusaki, Y. Morishima, *Polymer*, 1998, n°39, pp. 3035-3044
- [30] K. Schillén, D.F. Anghel, M. Miguel, B. Lindman, *Langmuir* 2000, 16, pp. 10528-10539
- [31] D.F. Anghel, J.L. Toca-Herrera, F. Winnik, W. Rettig, R. Klitzing, *Langmuir*, 2002, n°18, pp. 5600-5606

- [32] F. Babmann-Schnitzler, J.M. Séquaris, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, n°260, pp. 119-128
- [33] F. Petit, « *Etude du comportement de polyélectrolytes associatifs en solution et caractérisation de leurs agrégats hydrophobes* ». Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1996
- [34] C. Tribet, I. Porcar, P.A. Bonenfant, R. Audebert, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, n°102, pp. 1327-1333
- [35] C. Poncet, F. Tiberg, R. Audebert, *Langmuir*, 1998, n°14, pp. 1697-1704
- [36] F. Petit-Agnely, I. Iliopoulos, R. Zana, *Langmuir*, 2000, n°16, pp. 9921-9927
- [37] F. Petit-Agnely, I. Iliopoulos, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, n°103, pp. 4803-4808
- [38] F. Petit, I. Iliopoulos, R. Audebert, *Polymer*, 1998, n°39, pp. 751-753
- [39] F. Petit-Agnely, I. Iliopoulos, R. Audebert, S. Szönyi, *Langmuir* 1997, n°13, pp. 4229-4233
- [40] C. Poncet, F. Lafuma, R. Audebert, *Colloids and Surfaces*, 1999, n°152, pp. 251-261
- [41] B.S. Yang, J. Lal, M. Mihailescu, M. Monkenbusch, D. Richter, J.S. Huang, Kohn, W.B. Russel, R.K. Prud'homme, *Langmuir*, 2002, n°18, pp. 6-13
- [42] A. Sarrazin-Cartelas, I. Iliopoulos, R. Audebert, *Langmuir*, 1994, n°10, pp. 1421-1426
- [43] I. Iliopoulos, U. Olsson, *Journal of Physical Chemistry*, 1994, n°98, pp. 1500-1505
- [44] H. Bagger-Jørgensen, U. Olsson, *Langmuir*, 1997, n°13, pp. 5820-5829
- [45] H. Bagger-Jørgensen, U. Olsson, I. Iliopoulos, *Langmuir*, 1995, n°11, pp. 1934-1941
- [46] G. Bokias, D. Hourdet, I. Iliopoulos, G. Staikos, R. Audebert, *Macromolecules*, 1997, n°30, pp. 8293-8297
- [47] K. Løyen, I. Iliopoulos, R. Audebert, U. Olsson, *Langmuir*, 1995, n°11, pp. 1053-1056
- [48] I. Iliopoulos, T.K. Wang, R. Audebert, *Langmuir*, 1991, n°7, pp. 617-619
- [49] T.K. Wang, I. Iliopoulos, R. Audebert, *Polymer Bulletin*, 1988, n°20, pp. 577-582

- [50] D. Hourdet, J.A. Gadgil, K. Podhajecka, M.V. Badiger, A. Brûlet, P.P. Wadgaonkar, *Macromolecules*, 2005, n°38, pp. 8512-8521
- [51] B.S. Yang, W.B. Russel, K. Prud'homme, *Langmuir* 2005, n°21, pp. 10038-10045
- [52] C. Senan, J. Meadows, P.T. Shone, P.A. Williams, *Langmuir*, 1994, n°10, pp. 2471-2479
- [53] D. Zhuang, T.E. Hogen-Esch, Y. Zhang, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, n°92, pp. 1279-1285
- [54] B. Magny, I. Iliopoulos, R. Zana, R. Audebert, *Langmuir*, 1994, n°10, pp. 3180-3187
- [55] K. Thompson, S. Michielsen, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2006, n°44, pp. 126–136
- [56] J.G. Göbel, N.A.M. Besseling, M.A. Cohen Stuart, C. Poncet, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, n°209, pp. 129-135
- [57] Z. Bin, H. Hu, M. Chen, W. Liu, *Colloid and Polymer Science*, 2004, n°282, pp. 1228–1235
- [58] I. Iliopoulos, I. Furo, *Langmuir*, 2001, n°17, pp. 8049-8054
- [59] H. Zhou, G.Q. Song, Y.X. Zhang, J. Chen, M. Jiang, T.E. Hogen-Esch, R. Dieing, L. Ma, L. Haeussling, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001, n°202, pp. 3057-3064
- [60] M.R. Pokhrel, S.H. Bossmann, *Journal of Physical Chemistry Part B*, 2000, n°104, pp. 2215-2223
- [61] Y. Ma, Ti. Cao, S.E. Webber, *Macromolecules*, 1998, n°31, pp. 1773-1778
- [62] A. Durand, D. Hourdet, *Polymer*, 1999, n°40, pp. 4941–4951
- [63] K. Podhajecka, K. Prochazka, D. Hourdet, *Polymer*, 2007, n°48, pp. 1586-1595
- [64] L. Bromberg, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1998, n°37, pp. 4267-4274
- [65] L. Bromberg, *Langmuir* 1998, n°14, pp. 5806-5812
- [66] L. Bromberg, D.P. Barr, *Macromolecules*, 1999, n°32, pp. 3649-3657
- [67] E. Volpert, J. Selb, F. Candau, 1996, *Macromolecules*, n°29, pp. 1452-1463

[68] E .Volpert, J. Selb, F. Candau, 1998, Polymer, n° 39, pp. 1025-1033

[69] M.R. Caputo, J. Selb, F. Candau, Polymer, 2004, n°45, pp. 231-240

CHAPITRE 2

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

DE PAA ASSOCIATIFS

1. INTRODUCTION

Ce chapitre décrit la synthèse et la caractérisation du polymère précurseur, le poly(acide acrylique) (PAA) et le greffage par modification chimique de groupements alkyle linéaires à quatre et douze atomes de carbone (C4 et C12). La stratégie de synthèse retenue et présentée dans ce chapitre se résume en deux étapes.

La première étape consiste à polymériser un PAA en contrôlant le domaine de masse molaire, la polymolécularité et la tacticité de la chaîne principale. Contrairement aux nombreux travaux de la littérature sur les PAA modifiés par des groupements hydrophobes (cf. chapitre bibliographique), notre choix s'est porté sur la synthèse de PAA de forte masse molaire supérieure à 10^6 g/mol en vue d'étudier la relation entre les propriétés d'écoulement (chapitre 4) et le comportement en milieu poreux (chapitre 5) des polymères associatifs dans un domaine de masses molaires proches de celles utilisées actuellement en récupération assistée des hydrocarbures, RAH ($10^6 < M$ (g/mol) $< 30 \times 10^6$).

La seconde étape porte sur la modification chimique en milieu homogène pour obtenir à la fois des polymères monogreffé et bigreffé avec une distribution homogène des greffons hydrophobes. Cette méthode est éloignée des méthodes industrielles qui privilégient la copolymérisation en émulsion inverse mais présente de nombreux avantages pour une approche académique. En effet, l'ensemble des échantillons présente le même degré de polymérisation et une distribution homogène des greffons. L'analyse des propriétés d'écoulement est ainsi plus rigoureuse.

Après une description des méthodes expérimentales utilisées, nous présentons les principaux résultats issus de ces deux étapes.

La fin du chapitre présente une nouvelle voie de synthèse. Les premiers résultats de la modification de PAA par différents groupes aminoalkyle effectuée par synthèse sous irradiation micro-ondes permet de montrer que l'on peut greffer directement les amines sur les fonctions acide sans ajouter d'agent de couplage ni de solvant.

2. METHODES

2.1. SYNTHÈSES

2.1.1. Réactifs et solvants

L'acide acrylique (AA) est fourni par Aldrich. Le persulfate de potassium (KPS), la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le butylamine, le dodécylamine et le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) proviennent de chez Fluka. Les produits ayant tous une pureté supérieure à 99%, ceux-ci sont utilisés sans purification préalable. L'eau dite 3D est distillée trois fois : 1 fois sur Pyrex et deux fois sur un appareil en quartz ; sa conductivité est de $0,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

2.1.2. Synthèse de PAA précurseur

La synthèse est conduite en milieu aqueux à 60°C dans un réacteur à double enveloppe de 1L relié à un bain thermostaté. Le mélange réactionnel est agité mécaniquement à 72 tours/min. 39,4 g d'AA ($0,91 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) sont ajoutés dans 490 mL d'eau 3D et on procède à un bullage de la solution avec de l'azote, pendant 30 minutes. 0,26 g de KPS ($1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) dissous dans 71,5 mL d'eau 3D sont additionnés au milieu : on définit ainsi $t=0$. A différents instants t , on prélève par une vanne de soutirage placée sous le réacteur quelques millilitres du mélange réactionnel que l'on refroidit rapidement dans un bain de glace, afin de stopper la polymérisation. Ces prélèvements sont analysés après chaque prélèvement par spectroscopie UV, afin de suivre la cinétique de la polymérisation et de déterminer le taux de conversion atteint. Lorsque celui-ci est supérieur à 99% on laisse la réaction se poursuivre pendant au moins 2 heures supplémentaires et le mélange réactionnel est lyophilisé sans purification préalable. Le produit brut est analysé par RMN ^1H . Pour les caractérisations par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) et Analyse en Continu de Mélange (ACM), le PAA sous sa forme acide est solubilisé dans un excès de soude, puis dialysé (membrane spectra/por 4 avec un seuil de coupure de 12 000/14 000 g/mol) dans de l'eau pure pendant une semaine (l'eau est changée trois fois par jour) avant d'être lyophilisé.

2.1.3. Modification chimique des PAA précurseurs

Le mode opératoire ci-dessous décrit, à titre d'exemple, la modification d'un PAA de masse molaire moyenne en masse égale à $1,11 \times 10^6$ g/mol ($I_p = 2$) par 2% de chaînes alkyle en C12 .

Synthèse : Dans un réacteur à double enveloppe de 1L relié à un bain thermostaté et surmonté d'un réfrigérant sont introduits 10,08 g de PAA (0,14 mole) sous forme acide et 300 mL de NMP. Le mélange est agité et chauffé 18 heures à 60°C pour permettre la dissolution du polymère. 0,521 g de dodécylamine ($2,81 \times 10^{-3}$ moles), dissous à chaud dans 15 mL de NMP, sont introduits dans le mélange réactionnel. Celui-ci est agité jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Puis 0,695 g de DCC ($3,371 \times 10^{-3}$ moles), dissous dans 30 mL de NMP sont introduits goutte à goutte dans le mélange réactionnel sous agitation vive. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 18 heures à 60°C.

Récupération du produit : Le mélange réactionnel est refroidi. Le produit est récupéré sous sa forme carboxylate en ajoutant goutte à goutte dans le mélange réactionnel un grand excès de soude ($[\text{NaOH}]/[\text{COOH}] > 6$). Le mélange est agité pendant 1 heure : le polymère sous cette forme précipite dans la NMP. Le précipité est filtré, lavé avec 100 mL de NMP chaude

Purification du polymère: Le polymère est dissous dans 400 mL d'eau 3D, puis dialysé (membrane spectra/por 4 avec un seuil de coupure de 12 000/14 000 g/mol) par de l'eau pure pendant une semaine (l'eau est changée trois fois par jour). Le polymère est ensuite lyophilisé.

Le rendement est en général supérieur à 95%; la différence étant due aux pertes expérimentales.

Dans le cas de synthèse de polymères modifiés bigreffés, on applique le même protocole, les deux amines sont ajoutées simultanément.

2.2. CARACTERISATIONS

2.2.1. Détermination des dimensions macromoléculaires

2.2.1.1. SEC-DDL/NaNO₃ 0,1M

La masse molaire en masse (M_w), le rayon de giration (R_g) et l'indice de polymolécularité (I_p) des échantillons de PAA sous leur forme acrylate de sodium sont déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) utilisant un système chromatographique Waters Alliance 2690 (USA) équipé de quatre colonnes Shodex OHpak (SB-807HQ, SB-806HQ, SB-804HQ et SB-802.5HQ) et de deux détecteurs en ligne : un refractomètre différentiel et un photomètre de diffusion de la lumière Dawn HELEOS de Wyatt (USA) équipé d'une cellule K5 et d'une diode laser ($\lambda = 658 \text{ nm}$). NaNO₃ 0,1M est utilisé comme éluant à un débit de 0,5 mL/min. Un volume de 100 μL des solutions est injecté à une concentration d'environ 0,6 mg/mL. Les échantillons sont préparés par dissolution des polymères dans NaNO₃ 0,1M et filtrés sur une membrane de 0,45 μm (Millipore) après 24h de solubilisation. La masse molaire moyenne en masse, le rayon de giration et la polymolécularité sont obtenus à partir des données qui sont collectées et analysées en utilisant le logiciel Astra SEC (version 5.3.4, Wyatt Technology Corp., USA). Les calculs de masses molaires et des rayons de giration sont réalisés selon la méthode de Zimm (cf chapitre 3) sur un domaine angulaire compris entre 35 et 142°. L'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) est pris égal à 0,167 mL/g selon la méthode décrite dans la littérature^[1] (cf. chapitre 3).

Les **figures 2.1 et 2.2** représentent un exemple de chromatogramme traité par Astra ainsi qu'un exemple de dépendance angulaire et « conformation plot », *i.e.* la variation de R_g en fonction de la masse molaire suivant une loi d'échelle.

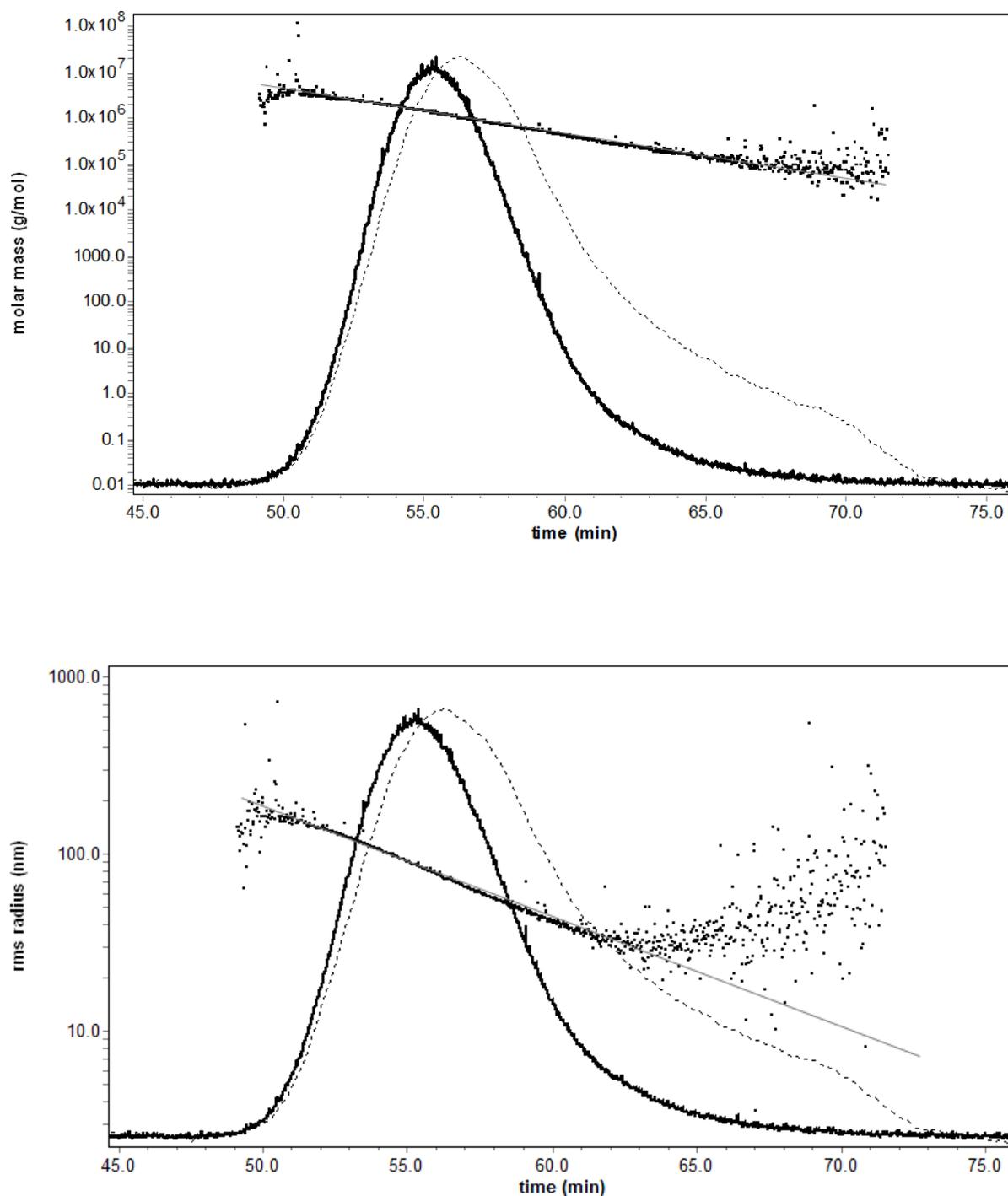


Figure 2.1: Chromatogrammes d'ASTRA d'un PAA dans NaNO_3 0,1M. En trait plein le signal de diffusion à 90° , en pointillés le signal du réfractomètre. Variation de la masse molaire (en haut) et du rayon de giration (en bas). Variations ajustées avec un polynôme d'ordre 1 (droite grise)

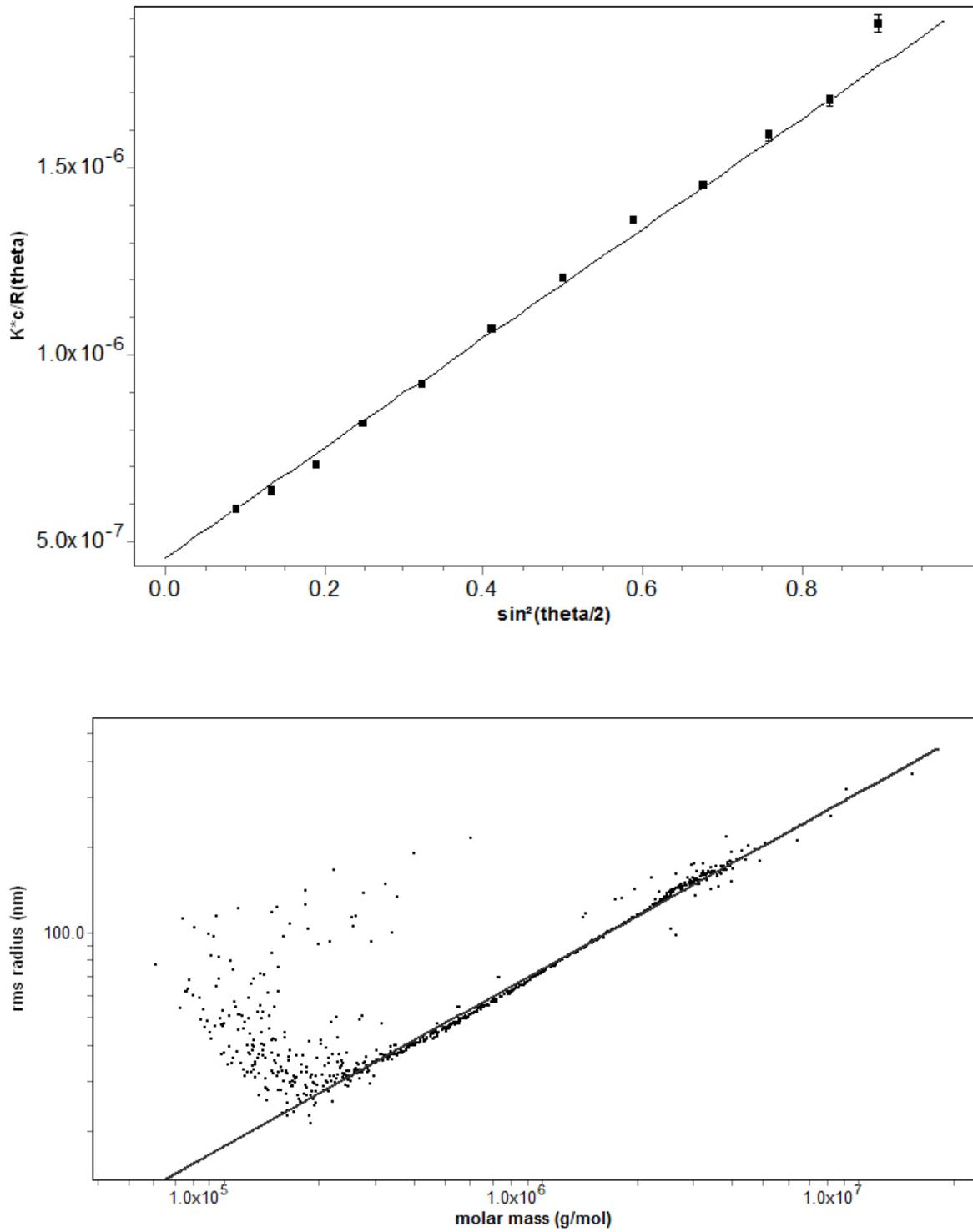


Figure 2.2 : Exemple de traitement sur ASTRA. En haut, dépendance angulaire sur 11 angles de diffusion (35 à 142°) ; en bas : exemple de variation du R_g (rms) en fonction de la masse molaire (ligne continue : $R_g = KM^{0.62}$).

2.2.1.2. ACM (voir chapitre 3)

L'ACM (Analyse en Continu de Mélange) est une technique qui permet la détermination des dimensions macromoléculaires de polymères hydrosolubles (M_w , R_g et $[\eta]$); du second coefficient de Viriel (A_2) ainsi que des caractéristiques des tensioactifs (cmc, N_{ag} , A_2). Elle couple à un système de mélange différents détecteurs tels qu'un réfractomètre, afin de remonter aisément à la concentration de nos solutions, un appareil de diffusion de la lumière multi-angles afin d'avoir accès à la masse molaire et aux dimensions des chaînes macromoléculaires, et un viscosimètre pour déterminer la viscosité intrinsèque. Son principe est détaillé dans le chapitre 3.

2.2.2. Caractérisation par RMN 1H

La Résonance Magnétique Nucléaire est une spectroscopie qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement local (symétrie, nature des voisins proches) des noyaux atomiques, dans les solides ou les liquides étudiés. Elle est très utilisée pour la détermination des structures. Nous avons utilisé cette méthode pour déterminer le taux résiduel de monomère, la tacticité des PAA précurseurs, ainsi que pour connaître la teneur en hydrophobe contenu dans les polymères associatifs. Les analyses RMN ont été réalisées sur un appareillage BRUKER AVANCE 400 MHz. Le solvant utilisé est le D_2O . Les déplacements chimiques ont été pris en référence à l'eau (contenue dans le D_2O et dans nos polymères), dont les protons ont un déplacement de 4,7 ppm à 25°C et de 4,1 ppm à 85°C.

La caractérisation des polymères précurseurs est effectuée sous leur forme acide à 25°C ou 85°C suivant l'information désirée. Si l'on souhaite seulement déterminer le taux résiduel de monomère que contient la poudre de polymère, une analyse à 25°C suffit. Si on souhaite obtenir un renseignement sur la tacticité, il est nécessaire d'effectuer l'analyse à 85°C afin d'améliorer la résolution du spectre.

Pour ce qui est de la caractérisation des polymères associatifs monogreffés, leur taux de greffage est déterminé de manière conventionnelle^[2]. Le polymère modifié est analysé sous forme acrylate de sodium tel qu'il est obtenu en fin de synthèse. L'analyse du polymère dans du D_2O est effectuée à 25°C.

Pour ce qui est de la caractérisation des polymères bigreffés, un excès d'acide

chlorhydrique ($[\text{HCl}]/[\text{COONa}] > 2$) est ajouté à une solution aqueuse de polymère modifié afin de transformer toutes les fonctions carboxylates en fonctions carboxyliques. La solution est agitée 1h puis dialysée (*membrane spectra/por 3 avec un seuil de coupure de 3500 g/mol*) contre de l'eau pure (celle-ci est changée trois fois par jour) pendant 1 semaine. Le polymère modifié sous sa forme acide est récupéré par lyophilisation. L'analyse du polymère dans du D_2O est effectuée à 85°C . Le choix de ces nouvelles conditions d'analyse sera détaillé dans la section suivante (3.2.2).

2.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV

Le suivi cinétique de la polymérisation de l'AA est réalisé par spectroscopie UV à l'aide d'un appareil Shimadzu UV-21021PC, préalablement étalonné sur la longueur d'onde de 260 nm (maximum d'absorbance pour l'acide acrylique). L'acide acrylique et le persulfate de potassium absorbent dans l'UV, contrairement au PAA. Les rapports de coefficients d'extinctions massique mesurés à température ambiante, à 260nm dans une solution de NaCl à 0,1 mol/l sont égaux à $\varepsilon_{\text{PAA}}/\varepsilon_{\text{AA}} = 0$ et $\varepsilon_{\text{KPS}}/\varepsilon_{\text{AA}} = 0,15$. Les faibles rapports de concentrations massiques KPS/AA utilisés au cours de la synthèse nous permettent de négliger la contribution de l'amorceur. Chaque prélèvement est dilué 250 fois dans une solution saline et la mesure de l'absorbance ($A < 1$) permet de calculer la concentration en AA dans le prélèvement et ainsi la conversion :

$$f = 1 - \frac{[M]}{[M_0]}$$

Avec f le taux de conversion, $[M_0]$ et $[M]$ respectivement les concentrations en monomère à $t=0$ et à t .

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PAA PRÉCURSEURS

L'AA peut être polymérisé par voie radicalaire, par des méthodes conventionnelles ou contrôlées. La polymérisation peut être effectuée en masse, en solution organique ou aqueuse, ou bien encore en milieu dispersé (suspension ou émulsion inverse)^[3]. Dans cette étude nous avons fixé le choix de la méthode de synthèse en fonction des critères suivants :

- Facilité de mise en œuvre de la synthèse,
- Obtention de conversion élevée afin d'obtenir un précurseur en quantité suffisante pour la post-modification chimique,
- Une masse molaire relativement élevée supérieure à 10^6 g/mol pour l'étude en milieu poreux (RAH),
- L'absence d'impuretés pouvant interférer sur la post-modification chimique.

Au regard de ces critères la polymérisation radicalaire contrôlée de l'acide acrylique ne peut être considérée car elle est limitée à des masses molaires de l'ordre de 100 000 g/mol et le contrôle de la polymolécularité n'est pas toujours satisfaisant aux très forts taux de conversion^[4-6] (supérieurs à 70-80%). La polymérisation en masse paraît la méthode la plus simple à mettre en œuvre car elle n'utilise que le monomère et l'amorceur. Cependant elle est difficilement contrôlable à cause de l'effet de gel qui apparaît à des taux de conversion relativement faibles^[7] (< 10%). La polymérisation en émulsion inverse^[8] aurait pu être envisagée mais elle conduit à l'obtention de PAA dans une phase huileuse qui nécessiterait une inversion de phase et une étape de purification supplémentaire. Par ailleurs, la littérature fournit peu d'informations sur les caractéristiques des polymères issus par ce mode de polymérisation

Le choix de la polymérisation radicalaire conventionnelle en solution permet de respecter l'ensemble des critères cités ci-dessus. L'utilisation d'un solvant organique commun à

la post-modification aurait permis une économie d'étape dans la procédure de synthèse, en éliminant l'étape de récupération du PAA précurseur par exemple. Malheureusement, des études menées préalablement au laboratoire ont montré qu'il était difficile d'obtenir une forte masse molaire et un haut taux de conversion en polymérisant directement l'acide acrylique dans la NMP à 60°C en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN). Au regard de ces considérations notre choix s'est porté sur la polymérisation radicalaire conventionnelle de l'AA en solution aqueuse.

3.1.1. Polymérisation radicalaire de l'acide acrylique en solution aqueuse

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui fait intervenir comme espèces actives des radicaux libres. Les radicaux libres peuvent être considérés comme résultant de la rupture homolytique de liaisons covalentes. Ils sont générés par voie physique (excitation thermique, radiative...) ou chimique (par oxydo-réduction, addition radicalaire...). Ils ont une durée de vie extrêmement brève ; de l'ordre de la milliseconde.

La concentration en AA, la concentration et la nature de l'amorceur sont des paramètres très importants lors de la polymérisation radicalaire de l'AA, mais différentes études décrites dans la littérature^[9-12] montrent que d'autres paramètres, tels que le pH, l'ajout de sel, et la température peuvent jouer sur la cinétique de la polymérisation et sur les masses molaires des produits obtenus.

Le pK_a de l'AA est de 4,2, et celui du PAA est de 4,75^[13]. Lorsque le pH de la solution initiale est inférieur à $pK_a - 2$, soit pH= 2,2, l'AA est considéré comme non- neutralisé, c'est-à-dire que le degré d'ionisation (α) est inférieur à 0,01. A l'opposé, il est considéré comme totalement neutralisé ($\alpha > 0,99$), lorsque le pH est supérieur à $pK_a + 2$, soit pH= 6,2. Les travaux de la littérature montrent une diminution de la vitesse de polymérisation lorsque l'on augmente le pH de 2 jusqu'à une valeur moyenne de 6^[9-12]. Une diminution des masses molaires est aussi observée^[10,12].

Lorsque le pH des solutions dépasse 6, on note soit peu d'effet^[11] soit une légère augmentation^[9,10,12] de la vitesse de polymérisation. Powell *et al.*^[10] ont observé une augmentation de la masse molaire.

L'effet de l'ajout de KBr a été étudié par Reed *et al.*^[12]. L'augmentation de la salinité induit une diminution de la vitesse de polymérisation ainsi que de la masse molaire.

L'effet de la température montre que l'augmentation de celle-ci entraîne une augmentation de la vitesse de polymérisation ^[10,11] et une nette diminution des masses molaires

Il résulte de cette étude bibliographique, que les conditions optimales afin d'obtenir des PAA de fortes masses molaires, et en un temps de polymérisation raisonnable sont :

- un AA sous sa forme non-neutralisé, correspondant à l'utilisation de l'AA sous sa forme acide dans le milieu réactionnel
- une concentration modérée d'AA, inférieure à 1 mol/L
- l'absence de sel
- une température qui doit être choisie en fonction de la nature de l'amorceur

La synthèse du PAA est donc effectuée par polymérisation radicalaire classique en milieu aqueux de l'acide acrylique à pH = 2 à une concentration de 0,91 mol/L (\approx 65,5 g/L). Celle-ci est amorcée par du persulfate de potassium (KPS) à 60°C, suivant le schéma réactionnel représenté sur la **figure 2.3**.

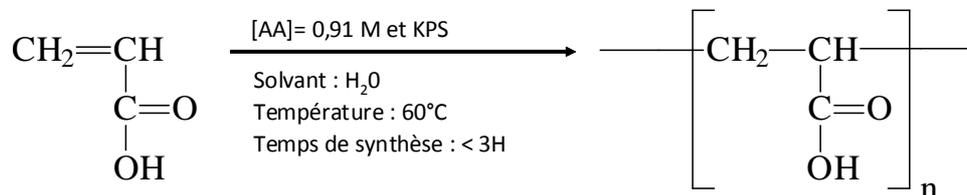


Figure 2.3 : Schéma réactionnel de la polymérisation radicalaire en milieu aqueux de l'AA

Dans notre cas, l'amorçage est effectué par voie chimique avec du KPS. Le mécanisme réactionnel comprend 4 étapes principales : l'amorçage, la propagation, la terminaison et le transfert. On définit v_d , v_a , v_p , et v_t comme étant respectivement les vitesses de décomposition de l'amorceur, d'amorçage de la polymérisation, de propagation et de terminaison. On définit de même k_d , k_a , k_p , k_t respectivement les constantes cinétiques de décomposition de l'amorceur, d'amorçage de la polymérisation, de propagation, et de terminaison.

1^{ère} étape : l'amorçage

- décomposition de l'amorceur A ($A = R - R$): $R - R \xrightarrow{k_d} 2R^\bullet$ avec $v_d = k_d [A]$ (1).

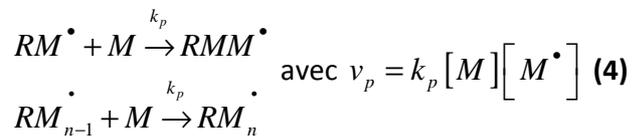
- amorçage de la polymérisation $R^\bullet + M \xrightarrow{k_a} RM^\bullet$ avec $v_a = k_a [M] [R^\bullet]$ (2)

C'est la vitesse limitante, car c'est la plus lente, d'où $v_a = 2Fk_d [A]$ (3).

[A] et [M] étant respectivement les concentrations en amorceur et en monomère et F le facteur d'efficacité de l'amorceur. L'écriture des lois cinétiques implique que le mécanisme réactionnel est assimilé à un mécanisme élémentaire et l'ordre cinétique relatif à chaque réactif est alors identique à son coefficient stœchiométrique comme cela sera supposé par la suite.

2^{ème} étape : la propagation

En considérant l'équiréactivité des centres actifs en fonction du degré de polymérisation on peut écrire les réactions et relations suivantes :



$[M^\bullet]$ représentant la concentration totale des espèces activées

3^{ème} étape : la terminaison

- la dismutation : $RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \xrightarrow{k_{td}} RM_n + RM_m$

- la combinaison : $RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} RM_{n+m}R$

Avec $v_t = 2k_t [M^\bullet]^2$ (5)

Avec $k_t = k_{td} + k_{tc}$

En plus des 3 étapes principales de la polymérisation radicalaire, on assiste souvent à un transfert du centre actif en croissance sur une autre espèce X, qui peut être l'amorceur, le monomère, le polymère ou le solvant, suivant le mécanisme suivant : $RM_n^\bullet + X \xrightarrow{k_{tr}} RM_n + X^\bullet$. (k_{tr} étant la constante cinétique de transfert).

En considérant l'hypothèse dite de l'état stationnaire relatif aux centres actifs, c'est-à-dire qu'il y

a autant de centres actifs détruits que formés, on a : $\frac{d[M^\bullet]}{dt} = 0$, par conséquent $v_a = v_t$, soit

$$\text{en combinant les équations (3) et (5) on obtient : } [M^\bullet] = \left[\frac{Fk_d[A]}{k_t} \right]^{1/2} \quad (6)$$

Si l'on considère l'équiréactivité des centres actifs, on peut déterminer la vitesse de

$$\text{polymérisation en combinant les équations (4) et (6) : } v_p = k_p [M] \left[\frac{Fk_d[A]}{k_t} \right]^{1/2} \quad (7)$$

Si on pose $K_{app} = k_p \left[F \frac{k_d}{k_t} [A] \right]^{1/2}$ (8), on obtient :

$$v_p = K_{app} [M] \quad (9)$$

Nous adoptons le schéma classique de la polymérisation radicalaire, car dans les conditions de synthèse utilisées, on remarque un comportement normal au niveau de la cinétique. Il est important de noter qu'il n'y a pas d'auto accélération, ni d'effet de gel lors de la réaction.

Soit f le taux de conversion de la polymérisation : $f = 1 - \frac{[M]}{[M_0]}$ (10) et $[M_0]$ étant la

concentration en monomère à t=0.

L'intégration de l'équation (9), combinée à l'équation (10) conduit à l'expression de la

conversion en polymère :

$$f = 1 - \exp(-K_{app}t) \quad (11)$$

Un suivi cinétique est effectué par spectroscopie UV à 260 nm (cf paragraphe 2.2.3.), afin de déterminer, à chaque instant t , le taux de conversion. La **figure 2.4** montre l'exemple du suivi cinétique de la polymérisation de AA à 0,91 mol/L et avec une concentration en KPS de $1,15 \times 10^{-3}$ mol/L ($[KPS]/[AA] = 1,26 \times 10^{-3}$). La conversion en polymère, f , est ajustée en fonction du temps de polymérisation, selon l'équation (11) et permet ainsi de remonter à la constante de vitesse apparente K_{app} avec une bonne précision : $K_{app} = (5,8 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour l'exemple donné en **figure 2.4**.

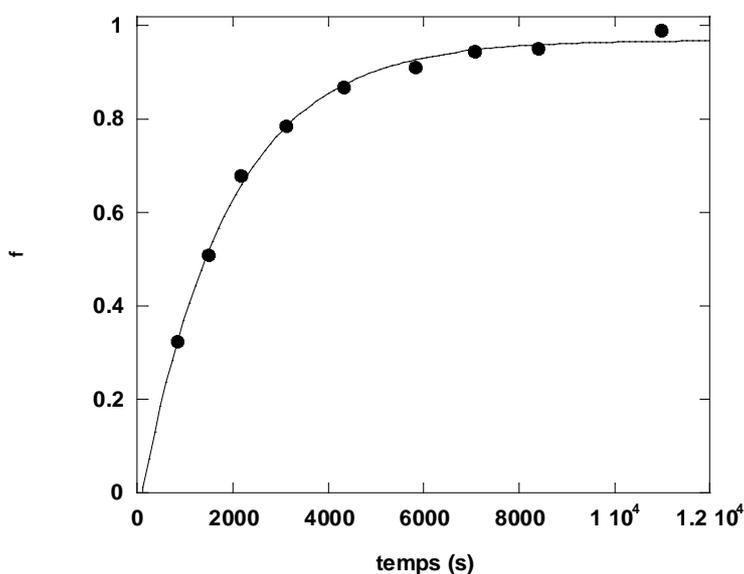


Figure 2.4: Suivi cinétique par spectroscopie UV de la polymérisation de AA.

$$[AA] = 0,91 \text{ mol/L et } [KPS] = 1,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Sur la **figure 2.5** est représentée l'évolution de K_{app} en fonction de $[KPS]^{0,5}$ qui est linéaire d'après l'équation (8).

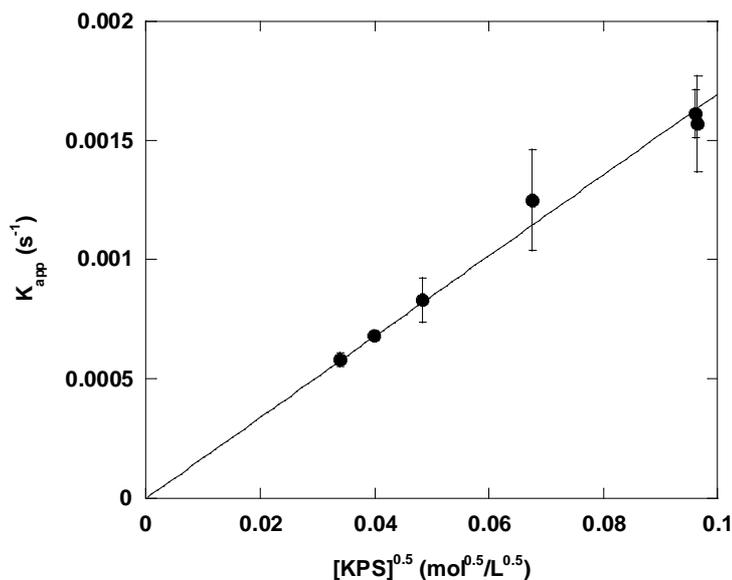


Figure 2.5 : Evolution de K_{app} en fonction de $[KPS]^{0,5}$

Ainsi la pente de cette droite nous permet de remonter à $k_p \left[F \frac{k_d}{k_t} \right]^{1/2}$.

On détermine qu'à 60°C, la polymérisation de l'AA par du KPS en milieu aqueux pour une concentration en AA de 0,91 mol/L conduit à une valeur de $k_p \left[F \frac{k_d}{k_t} \right]^{1/2} = 0,0166 \pm 0,0005$ L^{0.5}.s⁻¹.mol^{-0.5}

Sur la **figure 2.6**, nous avons étudié l'effet de la concentration en amorceur sur les masses molaires et leur distribution (I_p) déterminées par SEC-DDL.

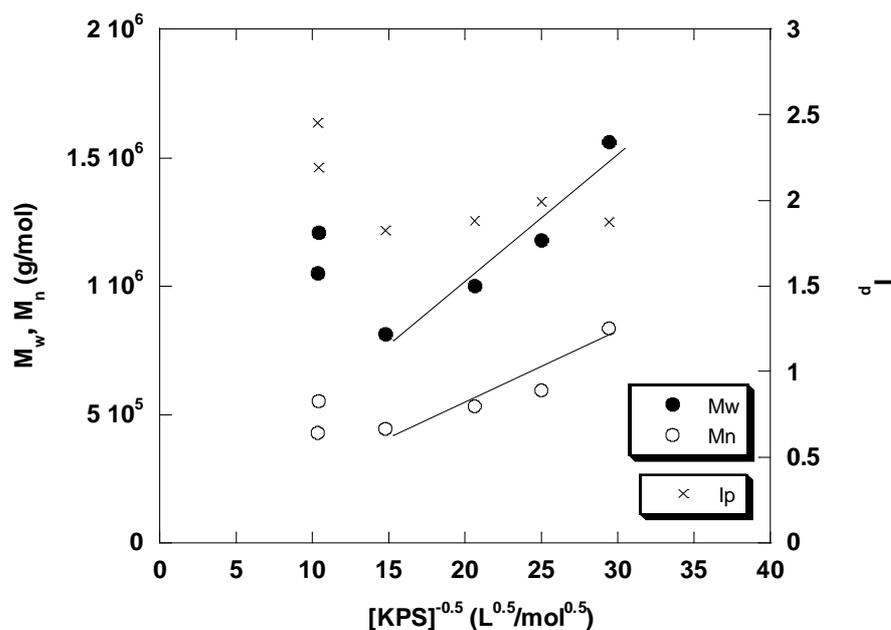
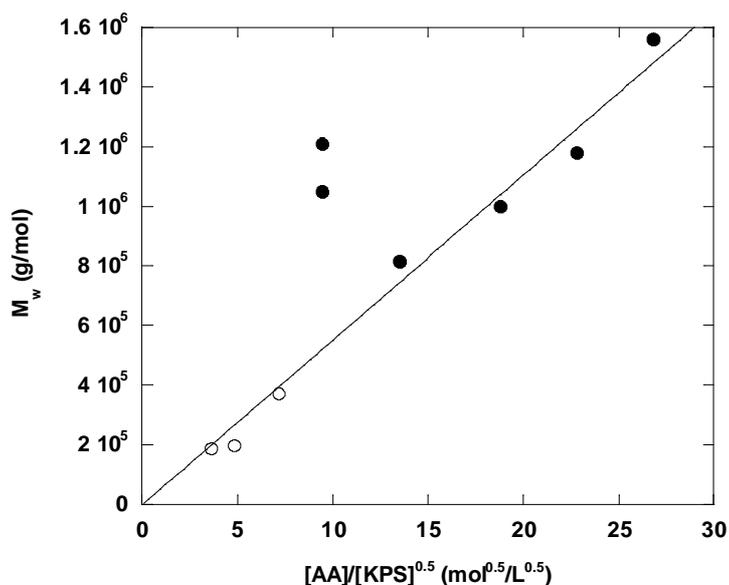


Figure 2.6 : Influence de la concentration en amorceur sur les caractéristiques physico-chimiques des PAA

L'évolution des masses molaires en fonction de $[KPS]^{-0.5}$ montre le bon contrôle de la polymérisation de l'AA dans nos conditions pour des concentrations en KPS comprises entre $1,15 \times 10^{-3}$ et $4,56 \times 10^{-3}$ mol/L, donnant des PAA de masses molaires moyennes en masse comprises entre $8,14$ et $15,6 \times 10^5$ g/mol avec des valeurs de l_p de l'ordre de 2. Pour les concentrations plus élevées en amorceur ($9,2 \times 10^{-3}$ mol/L) nous observons une perte du contrôle, la masse molaire augmente avec la concentration en amorceur. L'explication pourrait provenir d'une diminution de l'efficacité de l'amorceur à partir d'une certaine concentration qui pourrait être due à l'acidité du milieu. Cependant, la **figure 2.7** présente la superposition de nos résultats à ceux de la littérature^[9] obtenus dans des conditions de synthèse similaires ($0,83$ mol/L en AA au lieu de $0,91$ mol/L dans notre cas) et avec des concentrations en KPS plus élevées. La variation de M_w en fonction de $[AA]/[KPS]^{0.5}$ est parfaitement linéaire dans tout le domaine de concentration en KPS sauf pour nos points à $9,2 \times 10^{-3}$ mol/L. La polymérisation a été reproduite plusieurs fois et aucune explication satisfaisante n'a pu être dégagée.



**Figure 2.7 : Superposition de nos résultats (symboles pleins)
à ceux de la littérature^[12] (symboles vides)**

3.1.2. Caractérisation par RMN 1H

Afin de déterminer le taux résiduel en monomère et leur tacticité, les PAA sont analysés après lyophilisation du mélange réactionnel, par RMN ¹H sous leur forme acide dans du D₂O à 85°C. Voici l'exemple, sur la **figure 2.8**, d'un PAA ayant pour caractéristiques : M_w = 1,1 × 10⁶ g/mol et I_p = 2. Par cette technique on peut remonter aisément au taux résiduel de monomère. Dans l'encart de la **figure 2.8**, les déplacements chimiques observés correspondent à ceux des protons de monomère résiduel. On note respectivement des déplacements de 5,9 ; 6,1 et 6,3 ppm pour les protons **c**, **e** et **d**. On détermine le taux de monomère résiduel à partir du rapport des intégrales des protons **e** (I_e) du monomère sur les protons **b** (I_b) du polymère, soit $100 \times \frac{I_e}{I_e + I_b}$.

Dans chacune des synthèses on détermine que ce taux résiduel est inférieur à 0,1%, c'est-à-dire que l'on arrive à une pureté en PAA supérieure à 99,9%.

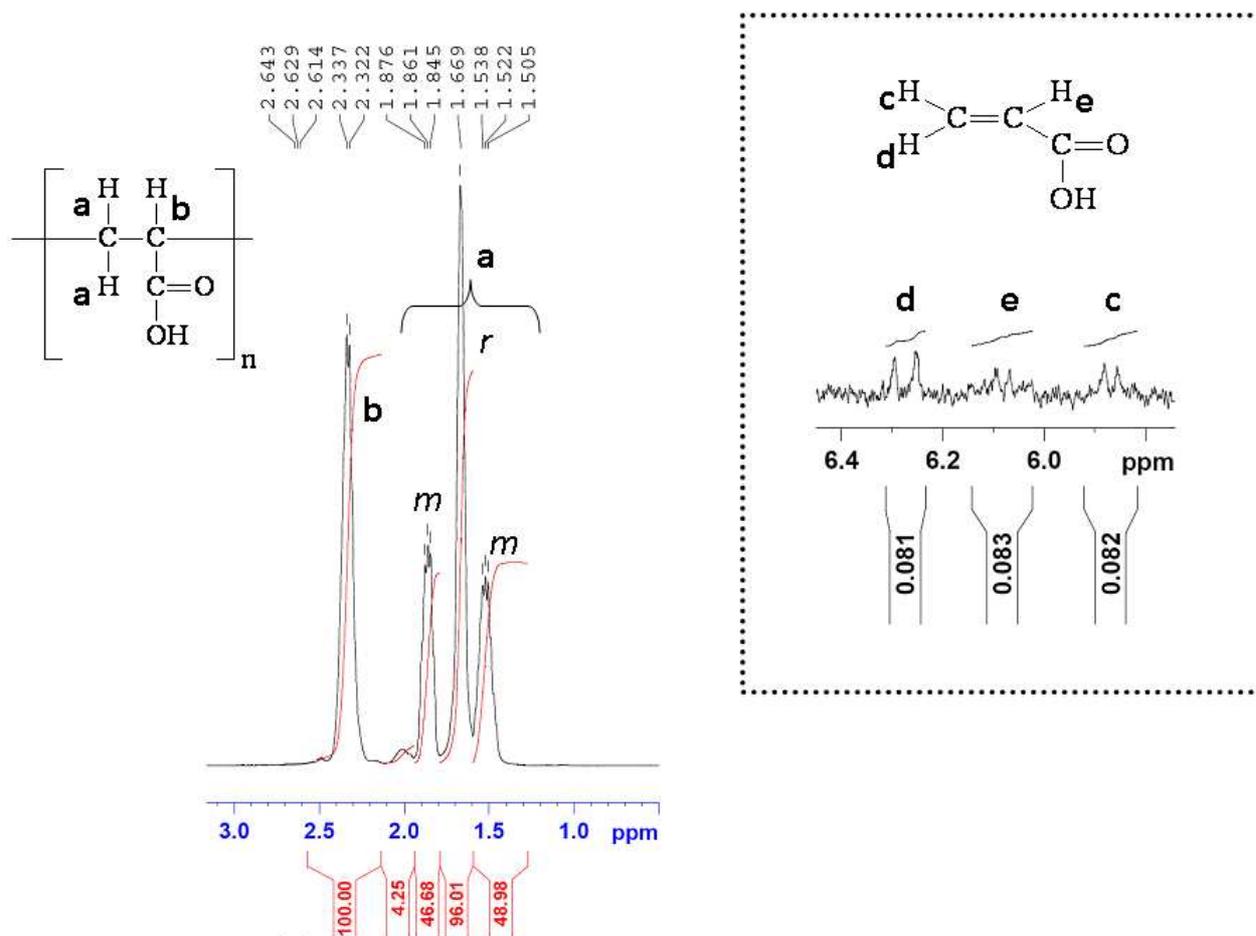


Figure 2.8 : Spectre RMN ^1H d'un PAA ($M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol et $I_p = 2$) dans du D_2O à 85°C

Dans la zone comprise entre 0 et 3 ppm, les déplacements chimiques observés correspondent à ceux des protons du polymère. On note respectivement des déplacements à 1,67 et 2,33 ppm pour les protons **a** et **b**. Suivant la conformation du polymère, on observe des déplacements chimiques différents dans le cas des protons **a**, influencés par les groupements qui l'entourent. Dans le **tableau 2.1** sont répertoriés les déplacements chimiques du PAA et sa représentation sous forme Fisher afin de visualiser une diade **m** (mésomérisée) et une diade **r** (racémique). Les deux protons H_a d'une diade **m** présentent un doublet lié à leur environnement chimique particulier. Un signal déblindé par rapport aux protons H_b de la diade **r** qui correspond au voisinage de deux fonctions carboxyliques et un signal blindé qui correspond au voisinage de deux protons H_b . Pour la diade **r**, il est observé un seul signal intermédiaire aux protons d'une diade **m** qui correspond au voisinage d'une fonction acide carboxylique et d'un proton H_b (cf.

tableau 2.1).

PAA	δ en ppm	Intégrales	
1 H _b	2,33	100	
1 H _a (m: meso)	1,86	46,7	
2 H _a (r: racémique)	1,67	96,0	
1 H _a (m:meso)	1,52	48,6	

Tableau 2.1 : Déplacements chimiques et représentation Fisher du PAA

Nous avons analysé chacun des PAA synthétisés par RMN ^1H , afin de déterminer leur tacticité. On peut considérer que la stéréochimie de la polymérisation radicalaire de l'AA, en première approximation, obéit à une statistique bernoulienne c'est-à-dire que la configuration spatiale d'une unité au cours de la croissance des chaînes n'est déterminée que par la configuration de l'unité qui la précède. Dans ce cas, la probabilité α de former une paire isotactique et les probabilités P_I , P_S et P_H de former respectivement une triade iso-, syndio- et hétérotactique sont liées par les relations suivantes :

$$P_I = \alpha^2 ; P_S = (1 - \alpha)^2 ; P_H = 2 \alpha(1 - \alpha)$$

On détermine aussi par intégration des signaux de ce PAA que l'on a une tacticité $m = 50\%$ et $r = 50\%$, résultat que l'on retrouve également pour les autres PAA. Ainsi, si on considère que la probabilité α correspond à la grandeur m , mesurée par RMN ^1H , on peut conclure que l'ensemble de nos PAA présentent la configuration suivante : respectivement 50%, 25% et 25% de triades hétérotactique (mr ou rm), isotactique (mm) et syndiotactique (rr).

On remarque la présence d'un pic vers 2 ppm, qui n'est pas attribuable à une impureté

de faible masse molaire car même après purification par dialyse on retrouve ce même pic. Sa contribution n'excédant pas 2% et elle n'a pas été considérée dans la caractérisation spectroscopique du PAA.

3.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PAA MONO ET BIGREFFES

3.2.1. Synthèse des PAA associatifs

Les synthèses des PAA associatifs ont été effectuées à partir du poly(acide acrylique), dissout dans un solvant organique, la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) qui permet de solubiliser l'amine grasse et le polymère précurseur. Le poly(acide acrylique) réagit sur une amine grasse à l'aide d'un agent de couplage, le dicyclohexylcarbodiimide (DCC). Cette synthèse mise au point par Wang *et al.*^[14,15] est schématisée sur la **figure 2.9**.

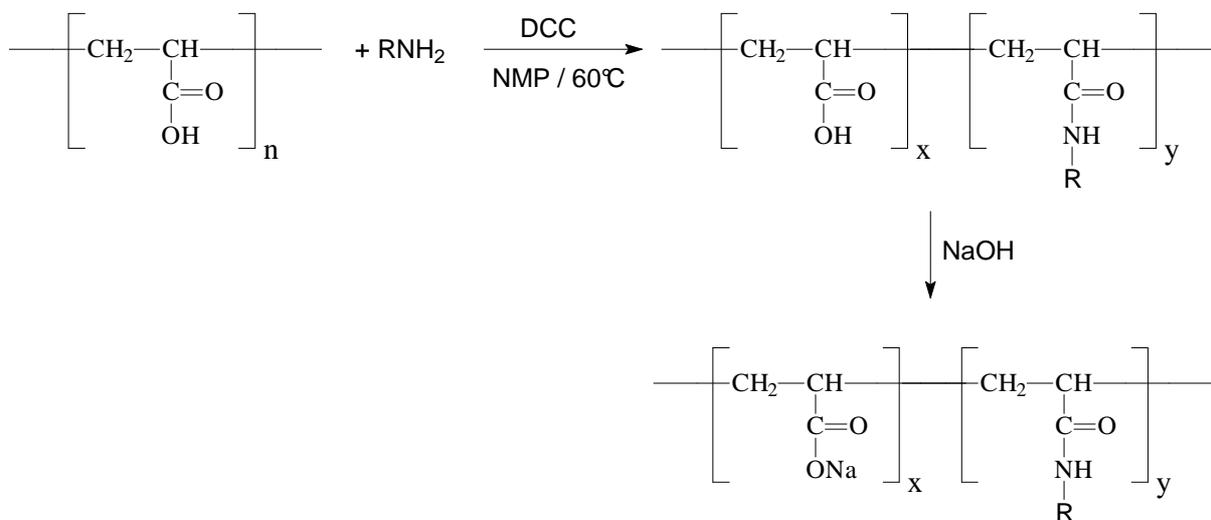


Figure 2.9 : Schématisation de la synthèse mise au point par Wang *et al.*^[14,15].

Après réaction avec l'amine, le polymère précipite par neutralisation avec un excès de soude. Le mécanisme réactionnel peut être résumé par **la figure 2.10**.

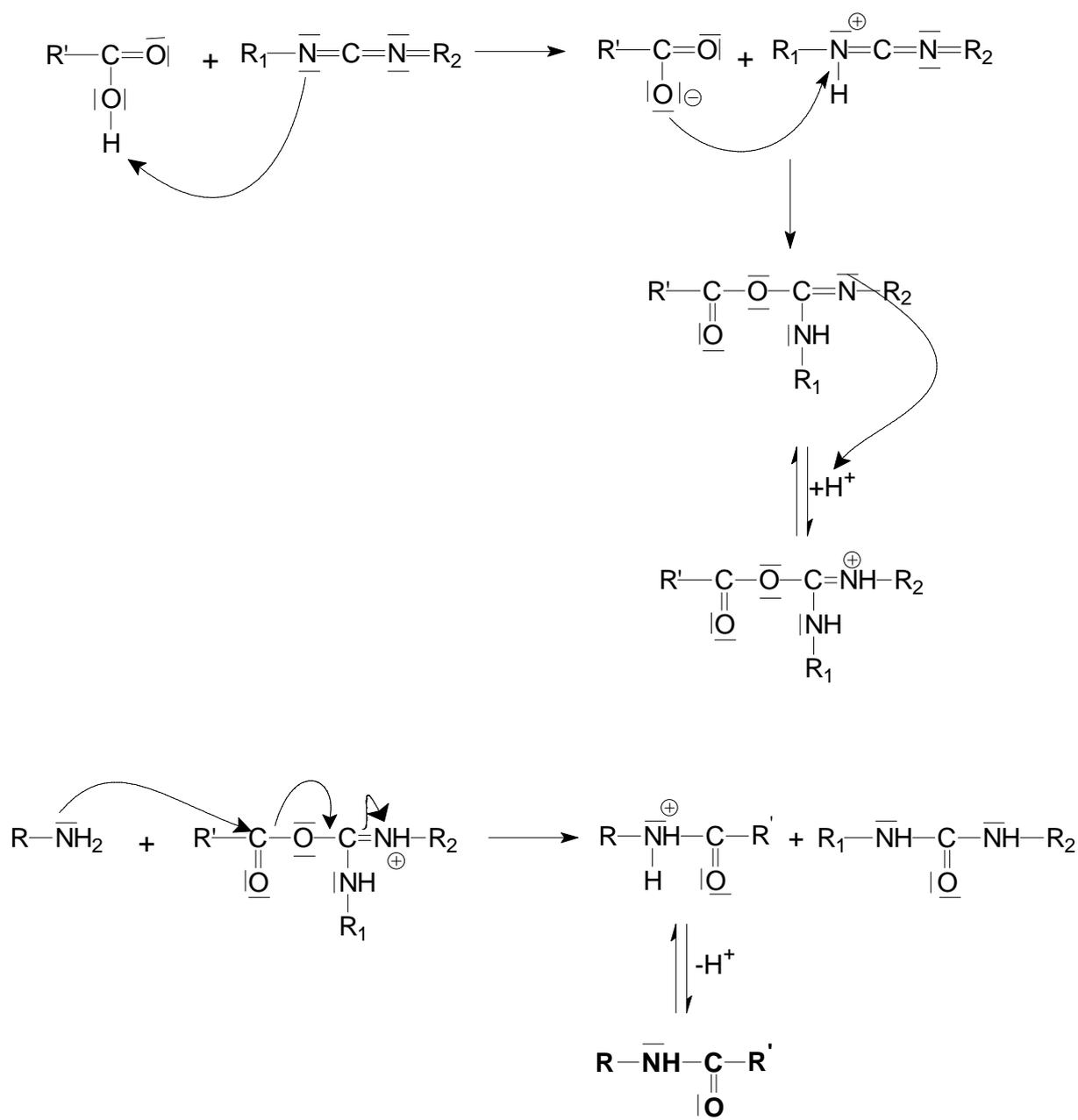


Figure 2.10 : Mécanisme réactionnel

Le groupement acide est converti en groupe partant à l'aide du carbodiimide, l'amine vient ensuite réagir sur ce groupe. Le rapport carbodiimide sur amine est choisi égal à 1,15. L'efficacité de la réaction est calculée par le rapport du taux de couplage obtenu sur le taux théorique.

3.2.2. Caractérisation par RMN ^1H de la teneur en groupements hydrophobes

La détermination de la composition molaire des polymères associatifs par des méthodes traditionnelles comme l'analyse élémentaire est difficile à cause du faible pourcentage de monomère hydrophobe dans le polymère. Par conséquent, dans plusieurs études il est supposé que le taux d'hydrophobe contenu correspond à la composition initiale du mélange réactionnel. L'incorporation d'un comonomère contenant un chromophore comme un phényl- ou autre groupe aromatique permet de le quantifier avec précision par spectroscopie U.V. De précédents travaux ont montré qu'il est possible de déterminer une teneur en hydrophobe non-chromophore aussi basse que 0,5% molaire par spectroscopie RMN ^1H [2,16,17].

Dans ce travail, la principale difficulté est de déterminer la teneur des deux groupements alkyle C4 et C12 incorporés sur la chaîne principale. A température ambiante, la résolution des spectres RMN n'était pas suffisante pour différencier les protons caractéristiques des C4 et C12. L'augmentation de la température et le passage du polymère associatif de sa forme carboxylate à sa forme carboxylique améliorent la résolution et permettent de calculer la teneur en C12 et en C4. La **figure 2.11** montre clairement l'effet de la température et de la forme acide de la chaîne principale sur la résolution des spectres RMN d'un polymère associatif monogreffé (2% de C12) dont les caractéristiques du polymère précurseur sont : $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol et $I_p = 2$.

La forme acide permet de modifier les déplacements chimiques des principaux protons caractéristiques soit de la chaîne principale, soit des greffons hydrophobes. Par exemple, les protons du greffon sont blindés et se dégagent du massif correspondant aux protons de la chaîne principale. La température a pour principal effet d'améliorer la résolution^[18] en augmentant la mobilité des chaînes.

Ces nouvelles conditions d'analyse ont été utilisées pour déterminer la teneur des deux groupements alkyle C4 et C12 incorporés sur la chaîne principale. Comparé avec un PAA non modifié les spectres RMN des polymères mono et bigreffés montrent trois pics additionnels dûs aux protons hydrophobes. Comme le montre la **figure 2.12** correspondant à un polymère de masse molaire moyenne en masse de $1,1 \times 10^6$ g/mol, modifié par 2% de chaînes alkyle en C12 et 2% de chaînes alkyle en C4, les protons α -méthylène connectés au groupe acrylamide ($-\text{NH}-\text{CH}_2-$) sont mis en évidence par un pic à 3,2 ppm. Les protons β -méthylène ($-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_2-$) sont intégrés dans le massif des protons méthylène du squelette principal à 1,4 ppm. Les protons

des autres groupements méthylène $(-CH_2)_{n-1}$ de la chaîne alkyle à 1,3 ppm et le méthyle terminal dans les chaînes alkyle $(-CH_3)$ à 0,9 ppm sont suffisamment bien résolus par rapport aux protons $(-CH-)$ de la chaîne principale pour déterminer la teneur en hydrophobe à partir du rapport des aires.

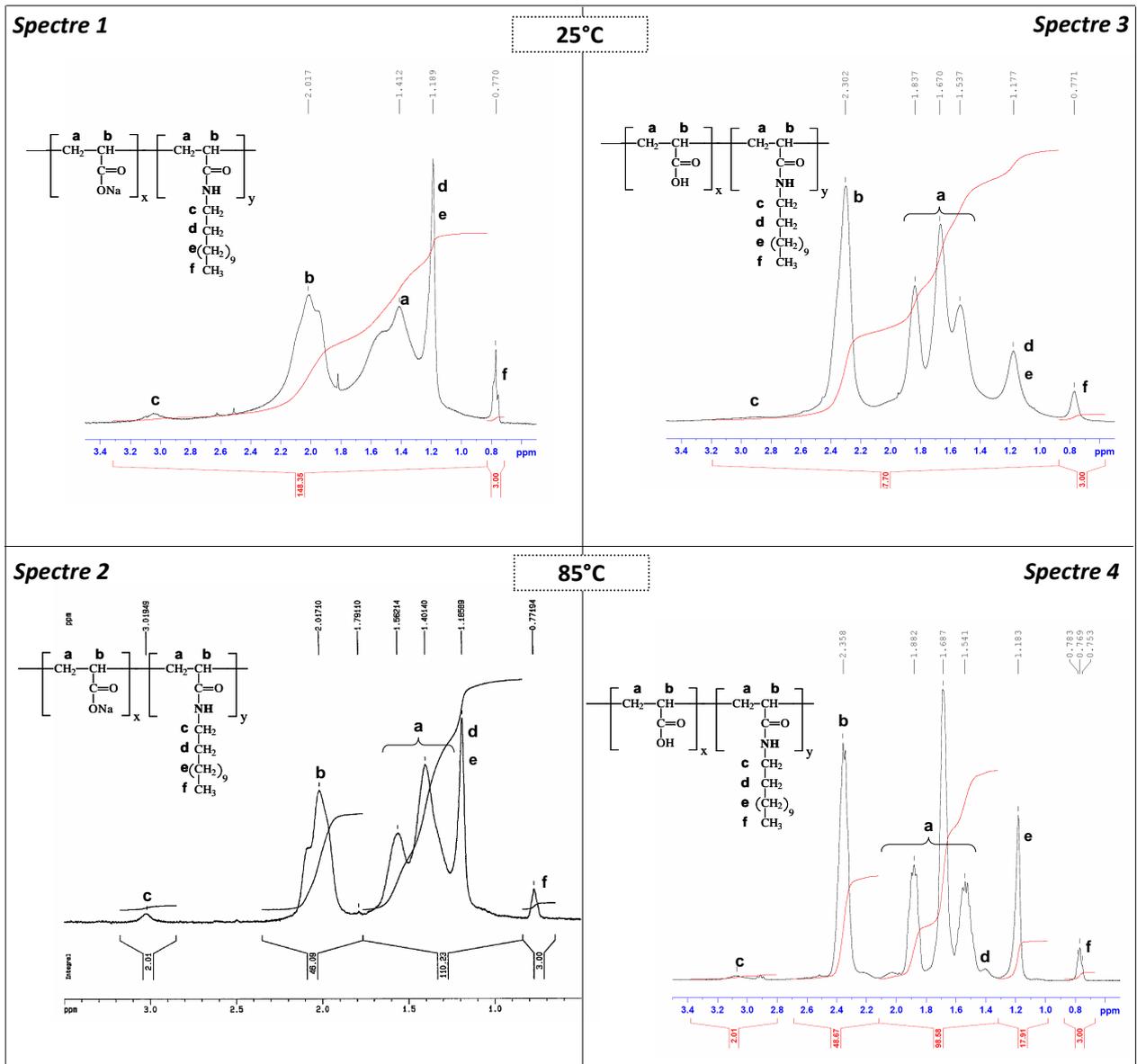


Figure 2.11 : Effet de la température et de la forme acide la chaîne principale sur la résolution des spectres RMN

Soit y le taux de modification molaire par des chaînes alkyle en C12, z celui pour des chaînes alkyle en C4. On définit le taux de modification total par $\tau_{\text{modification total}} = y + z$.

On détermine alors :

- taux de modification total : $\tau_{\text{modification total}} = \frac{100}{3} \times \frac{I_f}{I_b}$ (12)

- teneur en C4 : $z = \frac{\tau_{\text{modification total}}}{16} \times (18 - \frac{3I_e}{I_f})$ (13)

- teneur en C12 : $y = \tau_{\text{modification total}} - z$ (14)

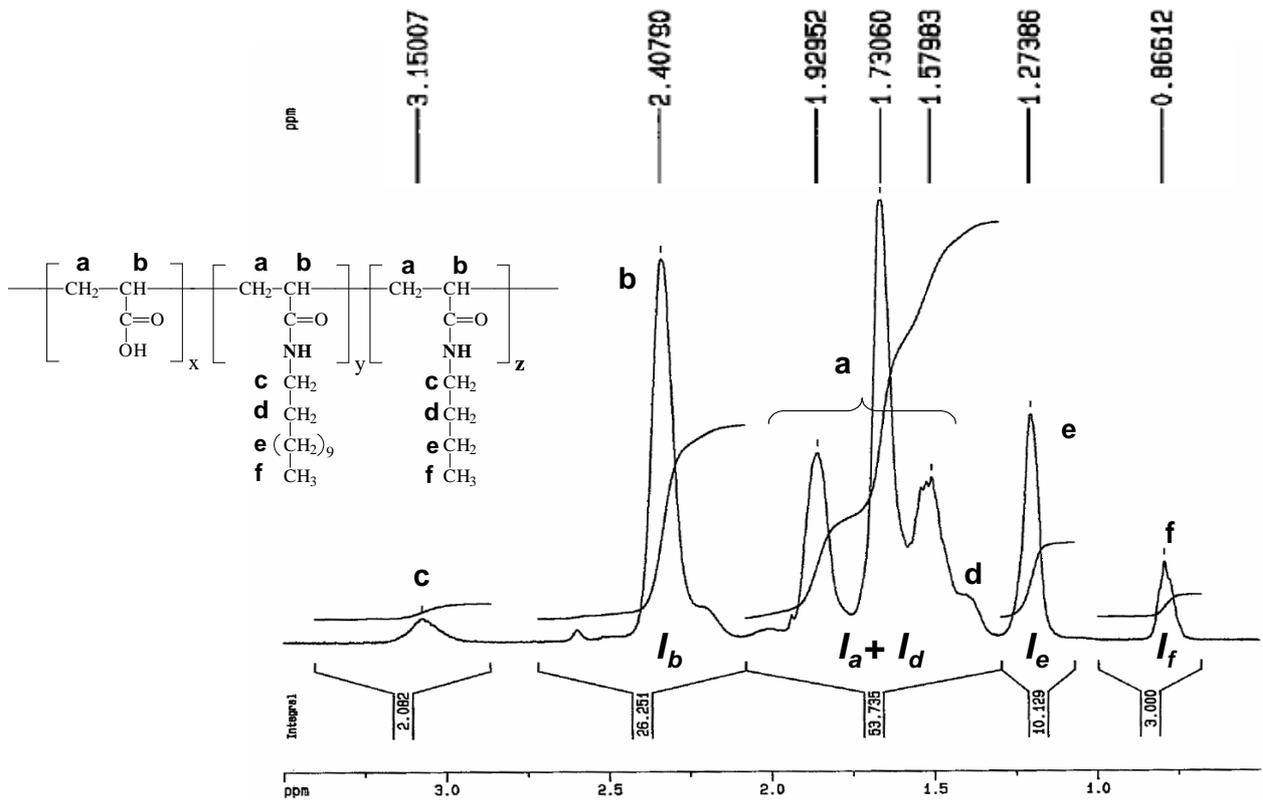


Figure 2.12 : Spectre RMN ¹H d'un PAA modifié par 2% de chaînes alkyle en C12 et 2% de chaînes alkyle en C4, sous sa forme carboxylique à 85°C; ($M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol)

Comme il est indiqué sur la **figure 2.13**, où I_f et I_e , sont les intégrales correspondant aux protons $-CH_3$ et $-(CH_2)_{n-1}-$ des chaînes alkyle greffées, I_a et I_b sont les intégrales correspondant aux protons de la chaîne principale. x , y et z sont respectivement le pourcentage molaire de chaîne non modifiée, de chaîne modifiée par des groupements alkyle en C12 et C4 respectivement. La teneur en hydrophobe pour tous les PAA modifiés est calculée de la même manière et les résultats sont donnés dans le **tableau 2.2**.

Pour chacun des échantillons, la teneur en hydrophobe correspond exactement à la composition introduite, montrant que la modification chimique est une réaction quantitative. La littérature reporte des résultats similaires dans le cas de la modification chimique de PAA ^[14] et de polyacrylamide hydrolysé ^[2,19] par des amines grasses. Ces résultats montrent qu'il est très facile de contrôler la teneur en hydrophobe en utilisant le procédé de modification chimique en solvant organique. Par ailleurs, la composition ne dérive pas, car la réaction est en milieu homogène. La distribution des chaînes alkyle le long du squelette principal est aléatoire ; ceci a été montré par RMN ¹³C par Magny *et al.* dans des conditions similaires avec des alkylamines^[20].

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, pour l'ensemble des polymères modifiés, la détermination des masses molaires par diffusion de la lumière et viscosimétrie est apparue compliquée et n'a pas donné de résultat concluant au niveau de la détermination de valeurs absolues des masses molaires. Pour ces raisons, nous avons utilisé une méthode indirecte pour vérifier qu'aucune dégradation de chaîne ne pouvait intervenir durant le processus de modification chimique. Les résultats sont présentés dans la partie **3.2.3** suivante.

Masse molaire des précurseurs (g/mol)	Modification par des chaînes alkyle en C12			Modification par des chaînes alkyle en C4		
	Taux théorique (%)	Taux déterminé par RMN ¹ H (%)	Efficacité de couplage	Taux théorique (%)	Taux déterminé par RMN ¹ H (%)	Efficacité de couplage
2,70 x 10 ⁵	2	2.1	≈ 100			
2,86 x 10 ⁵	1	1	100			
7,03 x 10 ⁵	1	1,1	≈ 100			
7,03 x 10 ⁵	3	3	100			
7,03 x 10 ⁵	6	5,6	94			
1,56 x 10 ⁶	3	3	100			
1,11 x 10 ⁶				2	2,1	≈ 100
1,11 x 10 ⁶				10	10,9	≈ 100
2,86 x 10 ⁵	1	1	100	2	2	100
1,11 x 10 ⁶	2	1,9	95	2	1,9	95
1,11 x 10 ⁶	2	2,2	≈ 100	10	9,5	95

Tableau 2.2 : Caractérisation structurale des différents PAA associatifs synthétisés

3.2.3. Etude de la dégradation des PAA dans les conditions de synthèse de la modification chimique

Afin de vérifier la stabilité des chaînes de PAA lors de la modification chimique, et notamment pour les PAA de haute masse molaire, nous avons effectué 4 séries d'expériences. Les principaux paramètres étudiés sont la température et l'ajout ou non de DCC, la concentration en polymère étant identique, soit 2,8% massique. Les caractéristiques du PAA étudié sont $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol et $I_p = 2$.

A t_0 , 1,35 g de PAA (matière sèche) sont ajoutés dans 45 mL de NMP à la température de 60°C (A et B) ou 80°C (C et D). Après 22h de solubilisation du polymère, le DCC est ajouté dans

les expériences B et D, soit à 60 et 80°C. Différents prélèvements sont effectués pour chacune des expériences à des temps de 23h, 27h, 30h, 46h, 50h, 53h, 69h, 74h, 78h, 93h et 100h, à plus ou moins 15 minutes. On rappellera que lors d'une modification chimique, le polymère reste 37h en solution à 60°C dans la NMP, les conditions de ces tests ont été volontairement surestimées en temps et en température pour bien cerner une éventuelle dégradation. Chacun des prélèvements est dilué avant d'être injecté en SEC afin d'obtenir une concentration de l'ordre de 0,6 mg/mL à l'aide d'une solution de NaNO₃ à 0,1 mol/L (solvant SEC) dans laquelle du NaOH a été ajouté (à une concentration égale à 0,1 mol/L) afin de transformer toutes les fonctions carboxyliques en fonctions carboxylates. Une référence est préparée à la même concentration dans le même solvant, avec le polymère précurseur n'ayant subi aucun test de dégradation.

Les courbes de distribution de masses molaires différentielle et cumulative, des différents prélèvements sont comparés aux résultats obtenus dans le cas du même polymère précurseur non soumis au test de dégradation. Les résultats obtenus montrent une parfaite superposition de chacun des prélèvements, pour chacune des expériences avec la référence. Afin de ne pas surcharger la figure représentant la non-dégradation des PAA lors de la modification chimique, nous avons choisi de ne présenter que les résultats obtenus dans le cas des conditions les plus drastiques c'est-à-dire à plus haute température 80°C, et en présence d'un additif, le DCC. Les courbes de distribution différentielle et cumulative de l'expérience D au bout de 100h sont comparées avec la référence sur la **figure 2.13**.

On remarque que les courbes de distribution pondérale du PAA et les fractions massiques cumulées sont parfaitement superposées après 100h de test de dégradation avec la référence. On peut conclure de cette étude qu'il n'y a aucune dégradation de nos chaînes de polymère lors de la modification chimique, puisque celle-ci dure 37h. Les polymères associatifs obtenus auront donc les mêmes degrés de polymérisation que les polymères précurseurs, et en négligeant la contribution en nombre ou en masse d'une fraction faible en hydrophobe dans la chaîne, nous pouvons considérer que les polymères modifiés ont la même masse molaire que les précurseurs.

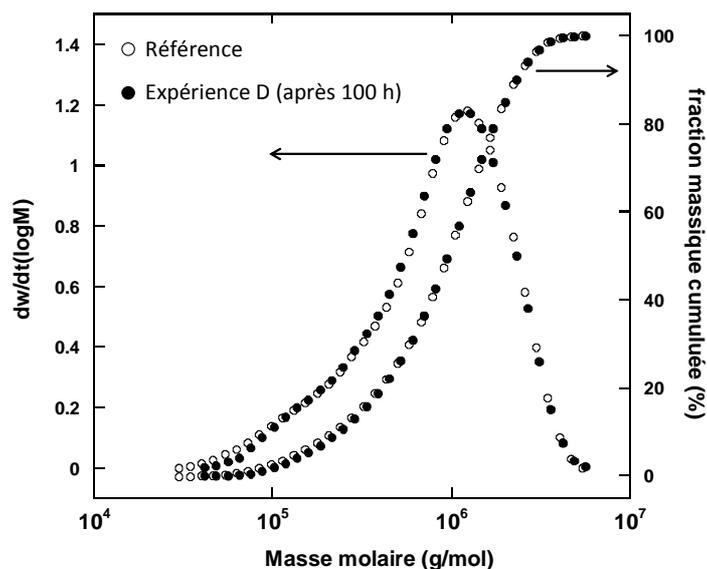


Figure 2.13 : Etude de la dégradation dans le cas de l'expérience D, après 100h de test

3.3.PERSPECTIVE : MODIFICATION SOUS-MICRO-ONDES

Une étude récente de Ritter *et al.*^[21] sur la modification de PAA par différents groupes adamantyl contenant des amines a montré qu'il est possible par irradiation micro-onde de greffer directement les amines sur les fonctions acide sans ajouter d'agent de couplage. Ils réalisent la synthèse sans solvant, en mélangeant directement les 2 poudres. Le mélange est dégazé puis irradié pendant 20 minutes à 75W jusqu'à une température de 220°C environ. Les préoccupations environnementales s'insérant progressivement dans le secteur de la chimie, il est nécessaire de développer de nouveaux procédés afin de limiter l'impact de la chimie sur l'environnement. De ce fait, il est nous a paru très intéressant de synthétiser des PAA modifiés sans utiliser de solvant de synthèse ni agent de couplage. La technique est rapide et nécessite seulement de l'éthanol (bio-solvant) comme solvant de récupération du polymère sous sa forme acrylate de sodium.

La réalisation de la synthèse de PAA associatif sous irradiation micro-onde a nécessité la mise au point de certains paramètres :

- Comment broyer la poudre de polymère ?

- Comment incorporer l'amine à la poudre de polymère ?
- Comment dégazer le mélange ?
- Quelle puissance appliquer ?
- Jusqu'à quelle température peut-on exposer les produits ?
- Quelle durée d'irradiation ?

Nous avons réussi à régler certains paramètres :

Un PAA de masse molaire moyenne en masse égale à $1,1 \times 10^6$ g/mol ($I_p = 2$) sous sa forme acide est broyé à l'aide d'un mélangeur à pales et ensuite mélangé à l'amine. Le mélange est introduit dans un tube cylindrique dédié à l'appareillage micro-onde. Ce tube est muni d'un bouchon étanche et d'un système de mesure de la pression exercée dans le tube.

Le mélange (contenant 0,3 g de PAA et une teneur en amine variable) est vidé de l'oxygène présent en réalisant une purge vide/azote dans le sas d'introduction d'une boîte à gants. Le tube alors sous azote, est placé dans le four micro-onde. Le dispositif micro-onde schématisé sur la **figure 2.14** est un appareillage Discover 24 développé, breveté ^[22-24] et commercialisé par la compagnie CEM.

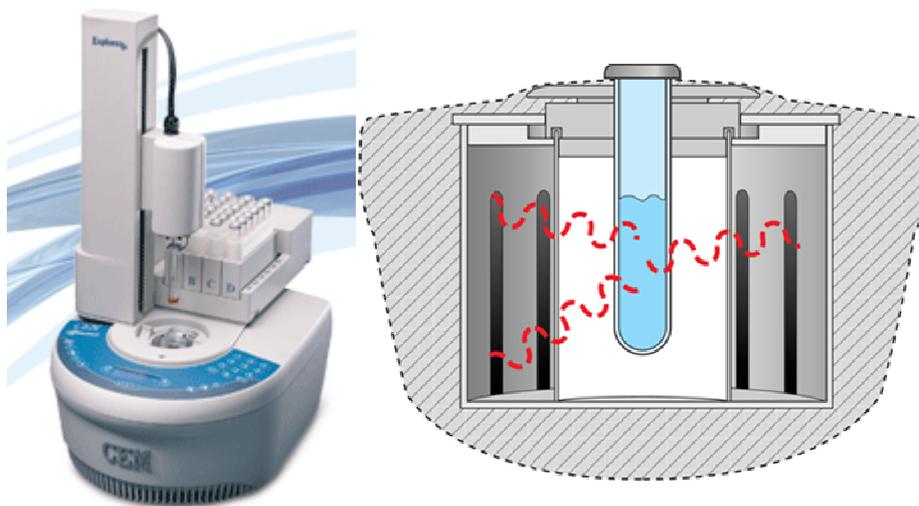


Figure 2.14 : Schématisation du dispositif micro-onde

Ce dispositif permet de travailler sous champ micro-onde focalisé avec contrôle de la température par Infra-Rouge, de la puissance et de la pression en réacteur fermé. La **figure 2.15** donne un exemple de suivi en continu de ces trois paramètres en cours d'irradiation. La

puissance appliquée reste constante jusqu'à ce que la température limite de consigne soit atteinte. A cette température, l'appareil diminue la puissance pour ne pas dépasser la consigne. Différentes expériences ont été effectuées afin de déterminer dans un premier temps les conditions optimales garantissant la non dégradation de nos échantillons. Par non-dégradation, nous sous-entendons ici, le non jaunissement des échantillons. Il résulte de ces expériences que les conditions optimales de non jaunissement sont une puissance de 30W et une température qui ne doit pas excéder les 85°C, sous peine de dégrader les produits (**figure 2.15**). Au delà de 1500s, le mélange atteint 85°C, température limite de consigne et la puissance est ainsi diminuée automatiquement.

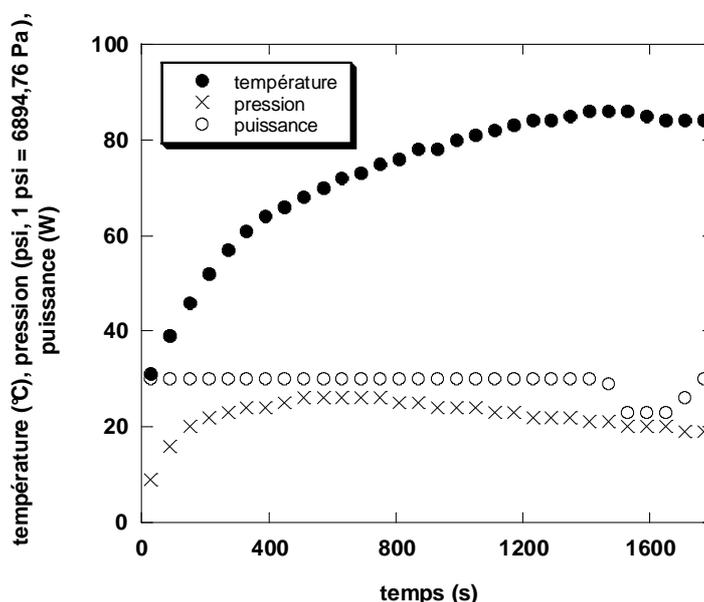


Figure 2.15 : Suivi de la température, la pression, et la puissance lors de l'irradiation.

Dans une seconde série d'expériences, nous avons cherché à déterminer l'influence du temps d'irradiation sur l'efficacité de couplage d'une amine en C12 ($[Amine]/[COOH] \approx 1,5\%$) et d'une amine en C4 ($[Amine]/[COOH] \approx 7\%$). Les résultats obtenus sont répertoriés dans le **tableau 2.3**. Dans le cas du greffage de chaînes alkyle en C12, on obtient une efficacité de couplage comprise entre 48 et 63% pour des temps d'irradiation compris entre 30 et 150 minutes. On n'observe aucune tendance montrant une amélioration de l'efficacité de greffage en augmentant le temps d'irradiation. De même aucune tendance n'est observée dans le cas de greffage de chaînes alkyle en C4, où l'on obtient respectivement une efficacité de greffage de 48

et 45% pour des temps d'irradiation de 30 et 60 minutes.

Chaîne Alkyle	Temps d'irradiation (min)	[Amine]/[COOH] (%)	Efficacité de couplage (%)
C12	30	1,8	59
	60	1,4	55
	90	1,3	63
	120	1,5	62
	150	1,5	48
C4	30	6,8	48
	60	7,2	45

Tableau 2.3 : Influence du temps d'irradiation sur l'efficacité de couplage d'amine en C12 et C4

Dans une troisième série d'expériences nous avons étudié l'efficacité de greffage de chaînes alkyle en C4, C8 et C12 pour 30 minutes d'irradiation. Les principaux résultats sont donnés dans le **tableau 2.4**. Les résultats répertoriés dans le **tableau 2.4**, montrent que par cette technique il est possible de greffer aussi bien des chaînes alkyle en C4 qu'en C8 et C12. Dans cette réaction il semble y avoir une meilleure réactivité avec les chaînes alkyle en C8 puisque l'efficacité de greffage est de 82%. Des expériences supplémentaires devront être effectuées afin d'en savoir plus sur la réactivité de chacune des amines.

Chaîne Alkyle	Temps d'irradiation (min)	[Amine]/[COOH] (%)	Efficacité de couplage (%)
C12	30	1,8	59
C8	30	3,3	82
C4	30	6,8	48

Tableau 2.4 : Efficacité de greffage de chaînes alkyle en C4, C8 et C12 après 30 minutes d'irradiation à 30W

Les différentes séries d'expérience montrent une efficacité de couplage variant de 45 à 82%.

Dans le cas des PAA modifiés avec des chaînes alkyle en C12, on observe une difficulté lors de la mise en solution. La totalité du produit n'est pas soluble. Ce problème vient certainement de la dispersion de l'amine dans la poudre de polymère ; celle-ci n'est pas homogène et entraîne donc la formation de chaînes de PAA fortement modifiées et d'autres peu voire pas modifiées. Cette hétérogénéité remet en question les taux de fonctionnalisation présentés précédemment. Le prélèvement de l'échantillon pour l'analyse RMN peut ne pas être représentatif de sa globalité. Néanmoins, ces premiers résultats montrent que :

- l'irradiation micro-onde de quelques minutes, à faible puissance (30W) et faible température (85°C) permet le greffage direct en absence de solvant d'une chaîne alkyle en C4, C8 et C12 sur une chaîne de PAA de forte masse molaire
- le problème réside plus dans le mode de préparation du mélange de réactifs que dans l'utilisation du dispositif d'irradiation
- l'appareillage micro-onde utilisé est adapté au suivi de la modification chimique par le contrôle de la température ou de la puissance d'irradiation, et de la pression exercée dans le tube (pression qui est un indicateur du taux d'humidité résiduel de l'échantillon irradié)
- c'est une voie très prometteuse, car c'est un procédé de synthèse propre et pouvant être industrialisable (en multimode)

4. CONCLUSION

Les principaux résultats de ce chapitre montrent que nous pouvons contrôler la synthèse de PAA mono et bigreffé par des chaînes alkyle en C4 et C12 dans un domaine de masse molaire étendue à $1,1 \cdot 10^6$ g/mol par rapport aux données connues de la littérature et pour des teneurs en groupement C4 et C12 inférieures à 10 et 6% respectivement. Le principal challenge relevé est dans la caractérisation des polymères bigreffés où la RMN du proton en température (85°C) s'est révélée performante pour la détermination des différents taux de modification. Cette méthode est actuellement utilisée avec succès au laboratoire pour d'autres polymères associatifs à base de polyacrylamide.

Le mode de couplage des aminoalkyles sur une fonction acide carboxylique en solvant polaire aprotique, catalysé par une carbodiimide suivant une méthode décrite dans la littérature s'avère toujours aussi efficace en terme de taux de couplage et de non dégradation de la chaîne principale. De plus, nous avons pu montrer que la synthèse de PAA associatifs par micro-ondes est une voie très prometteuse, car c'est un procédé de synthèse propre et pouvant être industrialisable (en multimode), même s'il reste à déterminer les meilleures conditions de mélange de l'amine et du polymère (dispenser de manière plus homogène l'amine dans la poudre de polymère ou bien envisager une dispersion homogène en milieu alcoolique).

La problématique de caractérisation des dimensions macromoléculaires de polymères associatifs reste intacte et empêche une comparaison significative de leurs propriétés particulières en solution aqueuse. La raison principale est l'existence de fortes interactions hydrophobes entre chaînes macromoléculaires qui génèrent des agrégats en solution. Nous avons montré par une méthode indirecte la non dégradation de la chaîne principale en cours de modification chimique. Nous utiliserons cette caractéristique pour évaluer les potentialités d'une nouvelle technique de caractérisation des polymères, dénommée ACM, pour caractériser les dimensions macromoléculaires de nos polymères associatifs en référence aux dimensions connues des précurseurs. Cette étude est présentée dans le chapitre 3 et sera suivie par l'analyse des propriétés rhéologiques de ces systèmes mono et bigreffés, toujours en référence à un précurseur de même degré de polymérisation.

Bibliographie

- [1] C. Thévenot, B. Grassl, G. Bastiat, W. Binana, *Colloids and Surfaces 1 : Physicochemical and Engineering. Aspects*, 2005, n°252, pp. 105-111
- [2] Y. Feng, L. Billon, B. Grassl, A. Khoukh, J. François, *Polymer*, 2002, n°43, pp. 2055-2064
- [3] J. Qiu, B. Charleux, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science*, 2001, n° 26, pp. 2083-2134
- [4] L. Couvreur, C. Lefay, J. Belleney, B. Charleux, O. Guerret, S. Magnet, *Macromolecules*, 2003, n°36, pp. 8260-8267
- [5] C. Lefay, J. Belleney, B. Charleux, O. Guerret, S. Magnet, *Macromolecular Rapid Communication*, 2004, n°25, pp. 1215-1220
- [6] G. Laruelle, J. Francois, L. Billon, *Macromolecular Rapid Communication*, 2004, n°25, 1839-1844
- [7] A.B. Scranton, C.N. Bowman, J. Klier, N.A. Peppas, *Polymer*, 1992, n°33, pp. 1683-1689
- [8] K. Landfester, M. Willert, M. Antonietti, *Macromolecules*, 2000, n°33, 2370-2376
- [9] K.S. Anseth, R.A. Scott, N.A. Peppas, *Macromolecules*, 1996, n°29, 8308-8312
- [10] S.S. Cutié, P.B. Smith, D.E. Henton, T.L. Staples, C. Powell, *Journal of Polymer Sciences : Part B: Polymer Physics*, 1997, n°35, pp. 2029-2047
- [11] R.A. Scott, N.A. Peppas, *AIChE Journal*, 1997, n°43, pp. 135-144
- [12] H. Catalgil-Giz, A. Giz, A.M. Alb, W.F. Reed, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, n°91, pp. 1352-1359
- [13] J.W. Nemeč, W. Bauer, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, J.I. Kroschwitz, ed., Wiley, New York, 1999, pp. 211-234
- [14] T.K Wang, I.Iliopoulos, R. Audebert. *Polymer Bulletin*, 1988, n°20, pp. 577-582.
- [15] T.K Wang, I.Iliopoulos, R. Audebert. *Water Soluble Polymers*, 1991, n°467, pp.218-231.

- [16] Z. Zhu, O. Jian, S. Paillet, J. Desbrières, B. Grassl. *European Polymer Journal* , 2007, n°43, pp 824-834
- [17] L. Gouveia, S. Paillet, A. Khoukh, B. Grassl, A. Müller, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, n°322, pp 211-218
- [18] S. Deguchi, B. Lindman, *Polymer*, 1999, n°40, pp. 7163-7165
- [19] M. Hamcerencu, J. Desbrières, M. Popa, A. Khoukh, G. Riess, *Polymer*, 2007, n° 48, pp. 1921-1929
- [20] B. Magny, « *Polyélectrolytes associatifs : Méthodes de synthèse, comportement en milieu dilué et semi-dilué* ». Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1992
- [21] O. Kretschumann, S. Schmitz, H. Ritter, *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, n°28, pp. 1265-1269
- [22] B.L. Hayes, M.J. Collins, World Patent WO 04002617, 2004, CEM Corporation
- [23] B.L. Hayes, M.J. Collins, US Patent 6917023, 2005, CEM Corporation
- [24] B.L. Hayes, M.J. Collins, US Patent 6744024, 2004, CEM Corporation

CHAPITRE 3
TECHNIQUE ACM

1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré au développement d'une technique de caractérisation des polymères et des tensioactifs dénommé ACM, pour « Analyse Continue de Mélanges ». Les premiers développements de cette technique sont apparus dans la littérature il y a une dizaine d'années, notamment par l'équipe de Wayne Reed^[1] à la Nouvelle Orléans. Ces travaux ont été suivis par l'équipe de Minton à Bethesda^[2-4] et l'équipe de physique et chimie des polymères de Pau^[5-7]. Des systèmes commerciaux sont disponibles sur le marché depuis 2008 (Calipso® de Wyatt et ACOM® de PolymerLab).

L'objectif de ce chapitre est de présenter cette technique qui permet la détermination des dimensions macromoléculaires de polymères hydrosolubles (M_w , R_g et $[\eta]$) ; leur second coefficient de Viriel (A_2) ainsi que les caractéristiques des tensioactifs (cmc, N_{ag} , A_2).

La technique ACM (de l'anglais « Automatic Continuous Mixing technique ») peut être nommée **technique d'analyse en continu de mélange**. Elle couple à un système de mélange différents détecteurs tels qu'un réfractomètre, afin de remonter aisément à la concentration de nos solutions, un appareil de diffusion multi-angles de la lumière afin d'avoir accès à la masse molaire et aux dimensions des chaînes polymères, et un viscosimètre pour mesurer la viscosité intrinsèque.

Dans un premier temps, un bref rappel sur les lois de diffusion de la lumière et de viscosimétrie sera donné. Ensuite nous nous attacherons à décrire ce type d'appareillage ainsi que les différentes configurations qui peuvent être utilisées.

Pour ce qui est des polymères, nous comparerons les résultats obtenus sur les masses molaires moyennes en masse avec ceux obtenus par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à la diffusion de la lumière. Nous essaierons de déterminer les meilleures conditions qui permettent de caractériser les polymères associatifs, qui ont tendance à former des agrégats en solution, ce qui fausse les masses molaires obtenues.

Pour ce qui est des tensioactifs, nous renvoyons le lecteur à l'annexe 1 de ce manuscrit qui reporte sous la forme d'une publication les résultats obtenus sur des tensioactifs neutres,

anioniques, cationiques, et zwitterioniques. Les tensioactifs ne faisant pas l'objet principal des travaux de cette thèse, nous ne développerons pas cette partie dans ce chapitre.

2. RAPPEL THEORIQUE SUR LA DIFFUSION DE LA LUMIERE ET VISCOSIMETRIE

2.1. DIFFUSION DE LA LUMIERE

La diffusion de la lumière appliquée à l'étude des polymères est une technique bien décrite dans la littérature depuis plus de 50 ans (Zimm 1948^[8]). Cette technique d'analyse repose sur l'interaction d'un rayonnement incident et d'une macromolécule selon la **figure 3.1**.

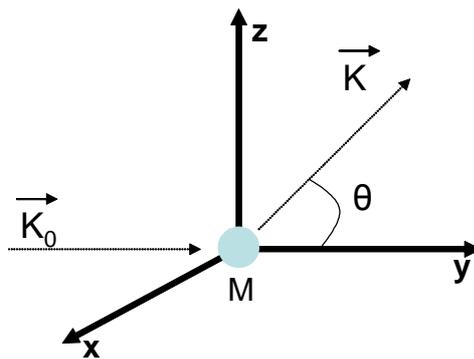


Figure 3.1 : Interaction d'un rayonnement incident et d'une macromolécule

Le vecteur d'onde \vec{q} est défini par $\vec{q} = \vec{K}_0 - \vec{K}$; \vec{K}_0 et \vec{K} étant respectivement les vecteurs définissant les rayonnements incident et diffusé.

C'est une méthode de choix pour déterminer les principaux paramètres moléculaires :

- d'une chaîne de polymère, comme : la masse molaire moyenne en masse : M_w (g/mol), le second coefficient de viriel : A_2 (mol.mL.g⁻²), le rayon de giration R_g (nm).
- d'un tensioactif, comme : la concentration micellaire critique (cmc), le nombre d'agrégation

(N_{ag}), le second coefficient de viriel : A_2 (mol.mL.g⁻²)

L'appareil de diffusion de la lumière utilisé est un photomètre élaboré par la société Wyatt Technology dénommé DAWN HELEOS utilisant 18 angles de diffusion allant de 14° à 163°. Il est représenté de manière schématisée sur la **figure 3.2**.

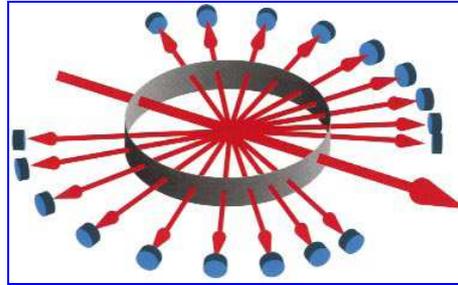


Figure 3.2 : Schéma d'un photomètre multi-angles

De nombreuses études théoriques sur les lois de la diffusion de la lumière ont été effectuées. Les approximations les plus connues et usuellement utilisées sont celles de Zimm^[9], Debye^[10] et Berry^[11]. Dans notre cas, nous avons choisi de travailler avec le modèle de Zimm.

$$\frac{Kc}{R(q,c)} = \frac{1}{M_w P(q)} + 2A_2c \quad \mathbf{(1)}$$

Avec

- K : constante optique donnée par $K = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4}$

où n est l'indice de réfraction du solvant à la longueur d'onde λ , λ est la longueur d'onde du rayonnement dans le vide (nm), dn/dc est l'incrément d'indice de réfraction du polymère dans le solvant choisi (mL/g), N_A est le nombre d'Avogadro (= 6,022x10²³ mol⁻¹)

- c : concentration en polymère (g/mL)

- R (q,c) : rapport de Rayleigh

- M_w : masse molaire moyenne en masse (g/mol)

- $P(q)$ est le facteur de forme avec $q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda}\right) \sin(\theta/2)$

- A_2 : second coefficient de Viriel (mol.mL.g^{-2})

Dans le cas d'une chaîne de polymère si on fait l'hypothèse que $qR_g \ll 1$, alors on obtient :

$P(q)^{-1} \approx 1 + q^2 R_g^2 / 3$, avec R_g , le rayon de giration (nm) de la chaîne de polymère

L'équation **(1)** devient alors:

$$\frac{Kc}{R(q,c)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) + 2A_2 c \quad \text{(2)}$$

- Par extrapolation de l'équation **(2)** à angle nul (donc q tend vers 0), on obtient :

$$\frac{Kc}{R(0,c)} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c \quad \text{(3)}$$

L'ordonnée à l'origine et la pente conduisent respectivement aux valeurs de M_w et A_2

- Par extrapolation de l'équation **(2)** à concentration nulle, on obtient :

$$\frac{Kc}{R(q,0)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) \quad \text{(4)}$$

La pente et la connaissance de l'ordonnée à l'origine conduisent à la valeur de R_g .

2.2. VISCOSIMETRIE

L'étude de l'écoulement d'un fluide sous l'action de contraintes extérieures permet d'évaluer certaines de ses propriétés rhéologiques et notamment sa viscosité. Cette grandeur relie la contrainte de cisaillement (σ) au gradient de vitesse ($\dot{\gamma}$), par la relation :

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (5)$$

Où η est la viscosité apparente (ou dynamique), σ est en Pa, η en Pa.s et $\dot{\gamma}$ en s^{-1} .

On définit :

- La viscosité relative (η_r) par : $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ (6), où η_0 est la viscosité apparente du solvant et η_r est un nombre sans unité
- La viscosité spécifique, $\eta_{spé}$ est définie par : $\eta_{spé} = \eta_r - 1$ (7), $\eta_{spé}$ est sans unité
- La viscosité réduite, η_{red} est définie par : $\eta_{red} = \frac{\eta_{spé}}{c}$ (8), où c est la concentration en polymère, η_{red} s'exprime en mL/g si c est en g/mL
- La viscosité intrinsèque $[\eta]$ par : $[\eta] = \left(\frac{\eta_{spé}}{c} \right)_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}}$ (9), $[\eta]$ est en mL/g si c est en g/mL

En régime dilué, la loi de Huggins s'écrit :

$$\eta_r = 1 + [\eta]c + k_H [\eta]^2 c^2, \text{ d'où } \eta_{spé} = [\eta]c + k_H [\eta]^2 c^2 \quad (10)$$

ou $\eta_{red} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c$ (11), avec k_H la constante de Huggins^[12].

3. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE

3.1. APPAREILLAGE

Le système de caractérisation utilisé est un couplage de pompes et de détecteurs en série. On dispose des détecteurs suivants : un appareil de diffusion de la lumière (Wyatt Technology, DAWN HELEOS, 18 angles de diffusion allant de 14° à 163°) un réfractomètre différentiel (Waters 2410) et un viscosimètre capillaire (Validyne). Le principe de la méthode est schématisé sur la *figure 3.3*.

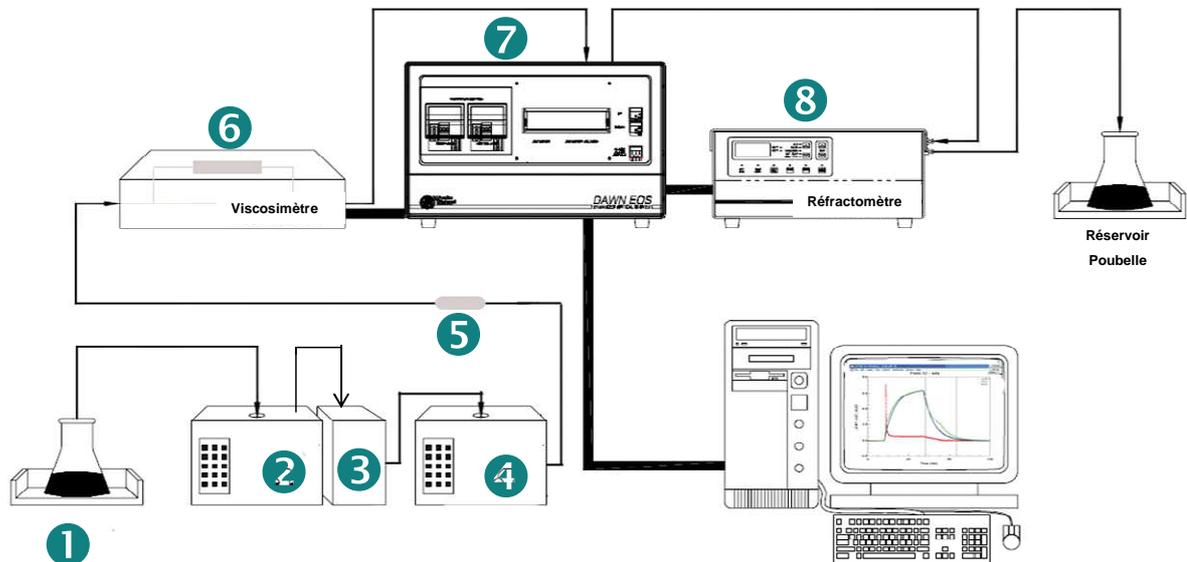


Figure 3.3 : Schéma de principe de la technique ACM

Une chambre de mélange (3) de 10-100 mL équipée d'un barreau aimanté est utilisée pour diluer ou concentrer nos échantillons. Deux circuits différents sont associés à cette chambre. Une pompe péristaltique (2) (Masterflex L/S 7518-10) permet de faire varier la concentration dans la chambre de mélange à partir du réservoir (1) contenant soit une solution de polymère et/ou de tensioactif si l'on veut concentrer, soit du solvant si l'on veut diluer dans la

chambre de mélange. Une pompe HPLC ④ (Waters 515), permet de faire circuler la solution contenue dans la chambre de mélange à travers un filtre de 0,45mm ⑤ dans le train de détecteurs, à savoir le viscosimètre capillaire (Validyne)⑥, un appareil de diffusion de la lumière multiangles (Wyatt Technology, DAWN HELEOS) ⑦ et un réfractomètre (Waters 2410)⑧, qui sont placés dans cet ordre en raison de la perte de charges que chacun d'eux peut supporter.

On peut noter que ce dispositif est différent de ceux développés par Reed *et al.* ou Minton *et al.*, dans le sens où ils n'utilisent pas le même dispositif de mélange.

Pour Reed *et al.*^[1], il s'agit généralement d'une pompe à gradient binaire où le mélange est réalisé sur des microvolumes. L'avantage de ce système est la possibilité de programmer des gradients de concentration, ce qui n'est pas le cas de notre système. Le défaut majeur est le manque d'agitation mécanique et le volume très réduit de la chambre qui peut conduire, dans certains cas, à une perte de la qualité du mélange, c'est-à-dire un mélange qui se produit dans le train de détecteurs. Par ailleurs, ils utilisent généralement un détecteur de diffusion de la lumière à 5 angles (Brookhaven) qui réduit la précision sur la dépendance angulaire.

Le second système issu des travaux de Minton *et al.* est commercialisé actuellement sous le nom de Calypso (Wyatt). Il est basé sur des pompes seringues. La commercialisation récente de cet appareil (2008) et l'absence de publication ne permet pas de juger ce dispositif. Les premiers travaux de Minton *et al.*^[2-4] montraient cependant un couplage en parallèle des détecteurs. Ce choix est très discutable car il est dans ce cas très difficile de contrôler la quantité de matière qui traverse chaque détecteur.

3.2. CHAMBRE DE MELANGE IDEAL

Le modèle idéal de chambre de mélange est construit sur l'hypothèse que le mélange d'un flux entrant dans la chambre est considéré comme complet et instantané avec le milieu environnant. La détermination des temps de séjour permet de renseigner dans quelle mesure une installation dévie du modèle idéal et d'apporter éventuellement les corrections nécessaires dans le fonctionnement du procédé afin de compenser cette non-idéalité.

Sur la **figure 3.4** est représentée la chambre de mélange (4)

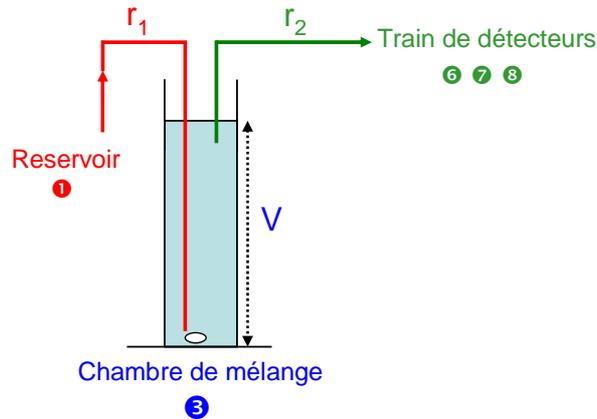


Figure 3.4 : Chambre de mélange

Soit r_1 le débit entre le réservoir et la chambre de mélange et r_2 le débit entre la chambre de mélange et le train de détecteurs. Pour évaluer la qualité de notre mélange nous avons réalisé une série d'expériences en diluant en continu un soluté (dodécylsulfate de sodium, SDS) de la concentration $c = c_0$ à $c = 0$ en fixant arbitrairement t_0 ($t = 0$) l'instant où le réservoir délivre du solvant pur dans la chambre de mélange. Lors du mélange on travaille à même débit, $r_1 = r_2 = r$.

La variation de concentration dc d'un soluté dans la chambre est donnée par :

$$dc = -(r/V)c dt \quad (12)$$

où V est le volume de la chambre, c la concentration en soluté dans la chambre.

Une constante de vitesse de mélange, p , peut être définie par :

$$p = r/V \quad (13)$$

Par intégration de l'équation (12)

$$c/c_0 = \exp(-pt) \quad (14)$$

où c_0 est la concentration initiale en soluté dans la chambre, correspondant au moment où le

gradient de dilution est imposé.

On peut noter que $1/p$ correspond au temps moyen de séjour d'un élément de masse dans une chambre de mélange idéale, c'est-à-dire parfaitement agitée.

La **figure 3.5** montre la variation de la concentration relative c/c_0 en fonction du temps pour une série d'expériences caractéristiques effectuées à $r = 2\text{mL/min}$ et $V = 12, 18, 50, 60, 80$ et 100mL . Les considérations d'écoulement présentées ci-dessus montrent que la concentration relative en soluté décroît bien exponentiellement jusqu'à zéro avec une constante de vitesse proportionnelle à r/V . Cette figure montre la bonne linéarité (logarithme de c/c_0) entre les résultats ajustés et expérimentaux de $1/p = V/r$ durant les 100 premières minutes.

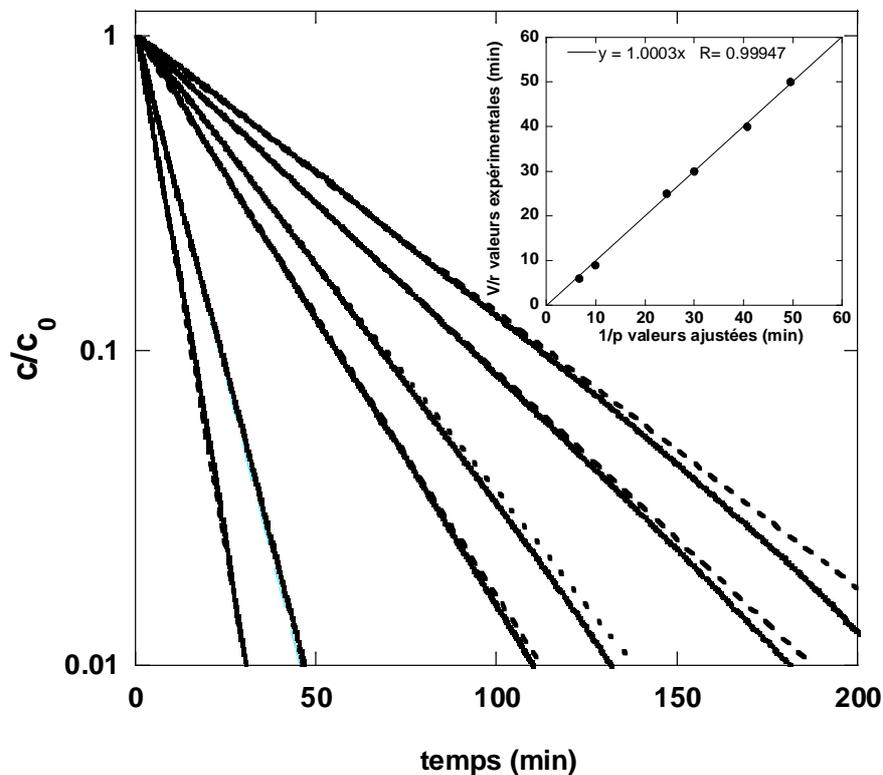


Figure 3.5 : Variation de la concentration relative en fonction du temps. En trait plein sont représentés les points expérimentaux, et en pointillé l'ajustement selon l'équation (14).

En première approximation, le concept de temps de séjour est utile pour définir la vitesse à laquelle un élément de matière traverse un système en équilibre. C'est le temps moyen qu'une substance passe dans la chambre. Ce temps doit être suffisamment grand par rapport au

temps caractéristique d'équilibre à étudier dans la chambre. Dans notre système il est de l'ordre d'une à une centaine de minutes. Ce concept est aussi un très bon indicateur pour mesurer la qualité de mélange. Il montre que celui-ci est idéal, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de fluctuation de concentration dans la chambre de mélange continu durant toute l'expérience.

En d'autres termes, nous pouvons illustrer nos propos par l'exemple du mélange de l'eau et de l'éthanol, deux solvants parfaitement miscibles, qui n'est en pratique jamais instantané. On observe souvent un temps de l'ordre de la seconde pour obtenir un mélange parfaitement homogène à l'œil nu. Pour l'ACM, il serait impossible de mesurer proprement le mélange eau/éthanol avec un temps de résidence du même ordre de grandeur. Il est nécessaire d'utiliser un rapport V/r au moins dix fois plus grand pour obtenir un mélange idéal. De ce fait, il n'est pas envisageable de développer une analyse ACM ultra-rapide. Dans tous les cas les temps d'analyse sont de l'ordre de quelques dizaines de minutes.

3.3. CALIBRATION DU REFRACTOMETRE DIFFERENTIEL

Le réfractomètre différentiel est un détecteur de concentration usuellement utilisé en chromatographie liquide, notamment en SEC. Pour des solutions diluées, il est admis que la différence d'indice de réfraction est proportionnelle à la concentration du produit analysé dans le solvant :

$$n - n_0 = c \frac{dn}{dc} \quad (15)$$

où n est l'indice de réfraction de la solution à étudier, n_0 l'indice de réfraction du solvant pur et dn/dc l'incrément d'indice de réfraction relatif à la concentration.

dn/dc dépend de la température, de la pression dans la cellule de mesure, du solvant, de la longueur d'onde du réfractomètre utilisé et de la masse molaire du polymère. Exprimé en mL/g, tous ces paramètres n'affectent que le quatrième chiffre significatif de sa valeur^[13]. Par commodité et en intégrant toutes les sources d'erreur de l'ACM, la précision sur la détermination de dn/dc est inférieure à 2%. Soit par exemple $0,135 \pm 0,001$ mL/g pour le POE^[14]

dans l'eau pure à 30°C.

Il suffit de connaître le dn/dc du couple composé/solvant (dans nos conditions d'analyse) afin de remonter à chaque instant t à la concentration exacte du produit dans la chambre de mélange. Pour cela il faut déterminer dans un premier temps la constante de calibration du réfractomètre. Le réfractomètre différentiel utilisé est un WATERS 2410 dont la source émet une longueur d'onde de 690 nm. Les incréments d'indice de réfraction de solutions de NaCl, d'acrylamide et de poly(oxyéthylène) sont pris en référence égaux à 0,172^[15], 0,150^[16] et 0,135^[14] mL/g respectivement. La constante de calibration, CF, est déterminée en injectant dans notre système des solutions de différentes concentrations connues.

La relation suivante permet de remonter à cette constante:

$$\Delta RI = CF \cdot f \cdot \text{sens} \cdot \frac{dn}{dc} \cdot c(t) \quad (16)$$

avec ΔRI : signal lu sur le réfractomètre (mV),

CF : constante de calibration,

dn/dc : l'incrément d'indice de réfraction (mL/g),

c : la concentration (g/mL)

f : le facteur d'échelle

sens : la sensibilité,

Ces deux derniers paramètres sont réglables sur le réfractomètre selon l'échelle de concentration utilisée.

La **figure 3.6**, présente la variation de ΔRI exprimée en mV en fonction de c obtenue pour une gamme de solutions de NaCl de concentrations comprises entre 0,5 et 5×10^{-3} g/mL, un facteur d'échelle de 10 et une sensibilité de 32.

La variation est parfaitement linéaire ($R^2 = 0,9999$). Il en est de même pour l'acrylamide, le POE et une variation en fonction du coefficient multiplicatif (f), et de la sensibilité (sens) du réfractomètre. Pour toute cette étude, la constante de calibration est fixée à **CF = 2,206±0,001**. De manière similaire, il est facile de remonter aux différentes valeurs de dn/dc des produits que

l'on souhaite caractériser.

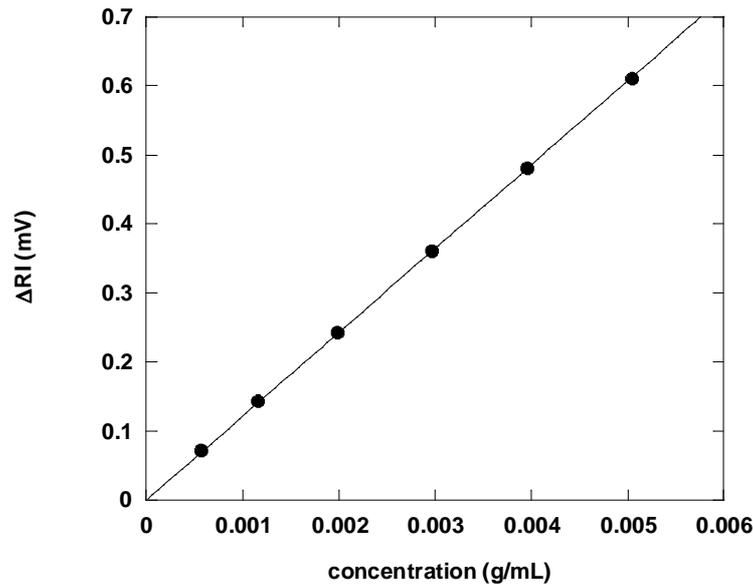


Figure 3.6 : Evolution de ΔRI en fonction de la concentration en NaCl

3.4. CALIBRATION ET NORMALISATION DU WYATT DAWN HELEOS

L'appareil de diffusion de la lumière utilisé est un WYATT DAWN HELEOS avec 18 angles de diffusion allant de 14° à 163° . Sa longueur d'onde est de 658 nm. La cellule de mesure utilisée est la cellule K5.

3.4.1. Calibration

Le détecteur produit une tension qui est proportionnelle à l'intensité de lumière diffusée. La tension doit être convertie en unité significative. Pour cela on injecte dans la cellule une solution pure de toluène filtrée sur des membranes de porosité $0,02 \mu\text{m}$. La raison pour laquelle on utilise le toluène pour la calibration est qu'il diffuse une grande quantité de lumière par rapport à d'autres solvants. Son rapport de Rayleigh est bien connu. Le logiciel ASTRA mesure la tension pour chaque photodiode émettrice du laser entre le moment où celui-ci est allumé et éteint, et la rapporte à l'angle 90° . Il calcule alors la constante de calibration qui est dans notre cas de $3,2381 \times 10^{-5}$.

3.4.2. Normalisation

Afin de relier les signaux des photodiodes de détection au signal de la photodiode à l'angle 90° et à la constante de calibration de l'appareil, de corriger la sensibilité des photodiodes ainsi que les effets géométriques, un échantillon standard doit être utilisé.

Celui-ci doit être de petite taille pour diffuser la lumière de manière isotropique (même intensité à chaque angle, $R_g < 10$ nm) et analysé dans le même solvant que les échantillons à caractériser.

Dans notre cas, une solution de poly(oxyde d'éthylène) commercial à 10 mg/mL, de faible polymolécularité ($I_p = M_w / M_n = 1,06$) et de faible masse molaire ($M_w = 20\ 000$ g/mol) permet la création du fichier de normalisation des angles de diffusion pour l'appareil de diffusion de la lumière.

3.4.3. Délai inter détecteur

Le train de détecteurs étant placé en série, il est important de connaître le délai entre deux détecteurs successifs. Effectivement, nous verrons par la suite que l'enregistrement des données pour une analyse ACM est réalisé en fonction du temps et que chaque temps est relié aux caractéristiques recherchées : concentration, viscosité, rapport de Rayleigh. Un élément de volume donné passe dans le détecteur de diffusion de la lumière à un temps t_i , ce même élément passera dans le réfractomètre au temps t_{i+j} . Pour associer l'intensité diffusée à la concentration d'un élément de volume donné il faut connaître le délai inter détecteur (did), soit $did = t_{i+j} - t_i$. Le « did » est mesuré en injectant un POE de faible masse molaire pour les mêmes raisons que la normalisation. Cette injection produit une augmentation des signaux provenant du viscosimètre, de la diffusion de la lumière et du réfractomètre respectivement à des temps différents. Les différents « did » sont mesurés et utilisés par la suite pour associer une viscosité et une intensité diffusée à une concentration pour un même élément de volume sorti de la chambre de mélange. Les « did » entre **viscosimètre-diffusion de la lumière** et **diffusion de la lumière-réfractomètre** sont respectivement de 0,40 et 0,53 min à un débit de 2mL/min.

3.5. LES DIFFERENTES CONFIGURATIONS DE L'ACM

Trois configurations différentes de l'ACM ont été utilisées. La première configuration qui a été la plus utilisée est dénommée ACM en « concentration/dilution ». Elle est basée sur la succession d'une phase de concentration et d'une phase de dilution, continue, de l'espèce à analyser dans la chambre de mélange. La seconde configuration dite en « plateau » est plus conventionnelle, elle est basée sur une augmentation discontinue de la concentration dans la chambre de mélange. La troisième configuration est un hybride des deux premières basée sur la succession d'un plateau et d'une phase de dilution. Cette troisième configuration dite en « dilution » a été utilisée pour la caractérisation des tensioactifs. Elle fait appel à des concepts identiques. Pour ne pas alourdir ce chapitre, la description de cette configuration est donnée en annexe sous la forme d'une publication.

Les solvants sont préalablement filtrés sur des membranes de porosité 0,22 μm (Millipore), en ester de cellulose dans le cas de solutions aqueuses ou en PVDF (Poly(fluorure de vinylidène)) lorsqu'il y a présence de solvant organique. L'analyse par ACM se déroulant à température ambiante, nous avons choisi de préparer toutes nos solutions à la même température. Celles-ci sont préparées au moins 24 heures avant l'analyse et sont filtrées avant injection en ACM, sur des membranes de porosité 0,45 μm , de même type que celles utilisés pour filtrer les solvants.

3.5.1. ACM en concentration/dilution

A chaque instant t_i correspond un signal sur le réfractomètre, sur le viscosimètre et sur tous les angles de la diffusion de la lumière. La **figure 3.7** présente en 3 dimensions, les signaux bruts obtenus lors d'une expérience caractéristique de concentration/dilution en ACM.

Les signaux du viscosimètre et de la diffusion de la lumière à différents angles suivent l'allure générale du détecteur en concentration : le réfractomètre. Ces signaux sont en première approximation proportionnels à cette concentration. L'intensité plus importante sur les petits angles de diffusion traduit l'anisotropie de diffusion présente pour des polymères de forte masse molaire. Cette dépendance angulaire sera utilisée pour déterminer le rayon de giration des

macromolécules, supérieur à 20 nm. Pour les valeurs inférieures, la réponse en diffusion de lumière est isotrope et l'exploitation du signal à 90° est suffisante dans la majorité des cas.

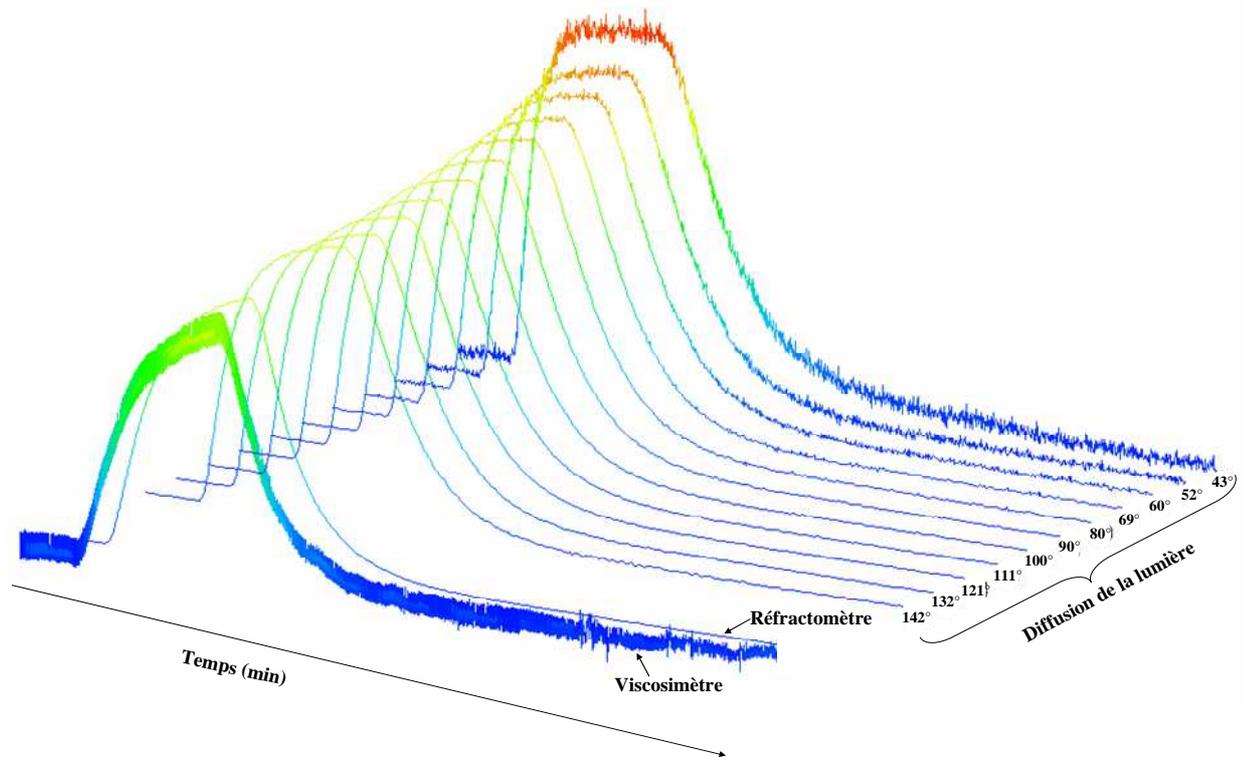


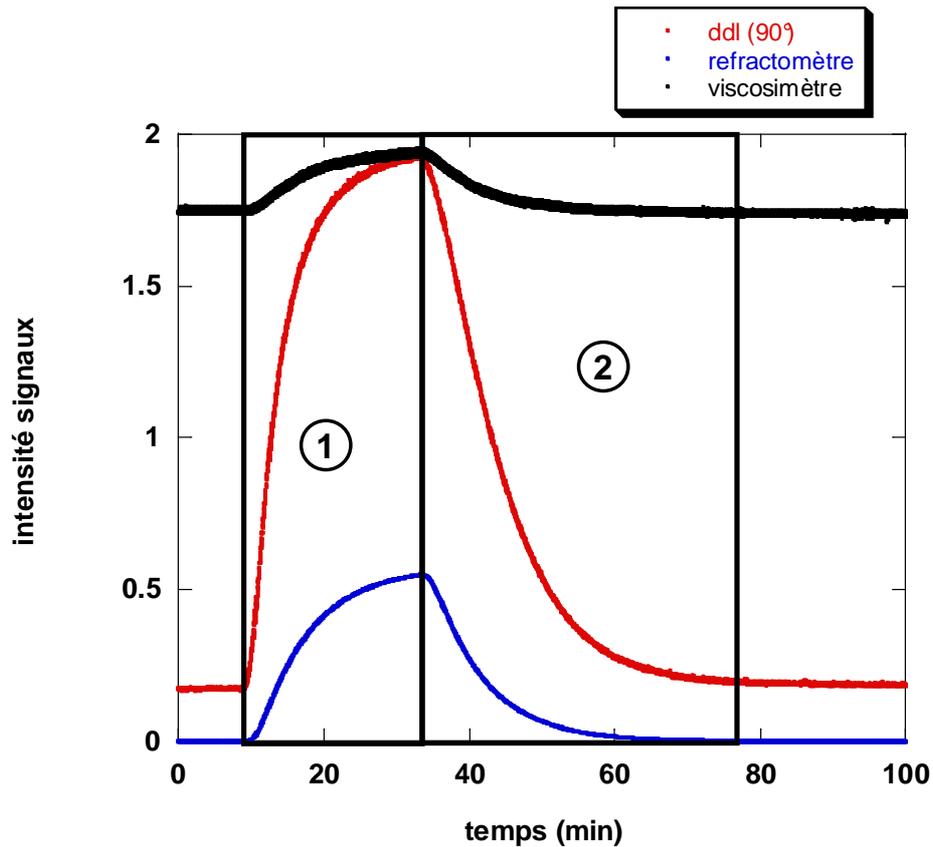
Figure 3.7 : Représentation en 3D du signal brut obtenu lors d'une expérience concentration/dilution en ACM

Afin de simplifier les représentations, à partir de maintenant pour ce qui est des signaux récupérés en diffusion de la lumière nous ne représenterons plus que le signal à 90°. Sur la **figure 3.8**, sont représentés en 2D les signaux bruts obtenus lors de la configuration concentration/dilution.

Dans cette configuration, une solution de polymère est préparée à 0,7 mg/mL, mise sous agitation au moins 24h et filtrée avant analyse. A $t = 0$ minute, la chambre de mélange contient 15 mL de solvant afin d'avoir les lignes de base de référence du solvant pour chacun des détecteurs. On injecte à 2mL/min durant quelques minutes le solvant dans le système (pompe HPLC) afin d'avoir des lignes de base significatives et stables (≈ 5 à 10 minutes), puis à l'aide de la pompe péristaltique, on concentre au même débit la chambre de mélange avec la solution de polymère. En même temps que l'on concentre la chambre de mélange, on prélève au même

débit la solution contenue dans la chambre de mélange, que l'on envoie dans le train de détecteur. Cette étape s'appelle la **phase de concentration** et correspond à la **zone 1** de la **figure 3.8**. Lorsque l'on atteint dans la chambre de mélange la concentration désirée, on peut commencer la **phase de dilution**. Cette phase de dilution correspond à la **zone 2** de la **figure 3.8**. Cette étape consiste à ajouter dans la chambre de mélange (au même débit que l'on prélève la solution contenue dans la chambre de mélange) le solvant afin de diluer petit à petit la solution en polymère de la chambre de mélange. On continue à ajouter du solvant, jusqu'à atteindre les mêmes valeurs de ligne de base qu'à l'instant $t=0$. Dans cette configuration, la chambre de mélange contient 15 mL de solution et le débit d'injection est de 2 mL/min. Ce volume et ce débit sont usuellement utilisés pour caractériser les solutions de polymère mais il est possible de modifier la constante de vitesse de mélange p en jouant sur le rapport r/V .

Lors de l'analyse d'un échantillon de masse molaire inconnue, une solution de concentration égale à 1 mg/mL est préparée comme indiqué ci-dessus et la phase de concentration qui est visualisée en direct permet de stopper la concentration et de démarrer la phase de dilution à une concentration inférieure à la c^* du polymère. Dans ce cas il suffit de suivre le signal du viscosimètre de telle sorte que la viscosité relative de la solution ne dépasse pas 2, valeur pour laquelle la solution de polymère se trouve toujours en régime dilué (voir la loi d'Huggins avec $c^* \approx 1/(\eta)$). Une conséquence directe de l'arrêt de la phase de concentration est un non respect du temps de mélange par rapport au temps caractéristique de mélange $1/p$ pour cette phase. Dans ce cas seule la phase de dilution est considérée pour l'exploitation des résultats.



**Figure 3.8 : Signal brut obtenu lors d'une expérience « concentration/dilution » en ACM.
Zone 1 : phase de concentration, Zone 2 : phase de dilution**

3.5.2. ACM en plateau

Dans cette configuration expérimentale la pompe péristaltique n'est pas utilisée. On injecte directement dans la chambre de mélange environ 20 mL de solutions à différentes concentrations du produit que l'on souhaite caractériser (5 à 6 en moyenne, agitation au moins 24h, et filtration). A $t = 0$ min, le solvant est injecté à 2mL/min afin d'avoir les différentes lignes de base des détecteurs. Ensuite sont injectées les solutions à analyser, de la plus diluée, à la plus concentrée. Sur la **figure 3.9** est représenté le signal brut obtenu dans cette configuration. Cette configuration plus proche d'une analyse conventionnelle a été mise au point dans un premier temps pour la détermination des incréments d'indice de réfraction de nos échantillons. Comme nous le verrons dans la section suivante elle peut être utilisée pour déterminer les caractéristiques de nos polymères en réalisant une moyenne des signaux bruts sur chaque plateau. L'avantage réside dans l'augmentation de la précision sur le viscosimètre et la diffusion

qui est contrebalancée par une diminution du nombre de points en concentration.

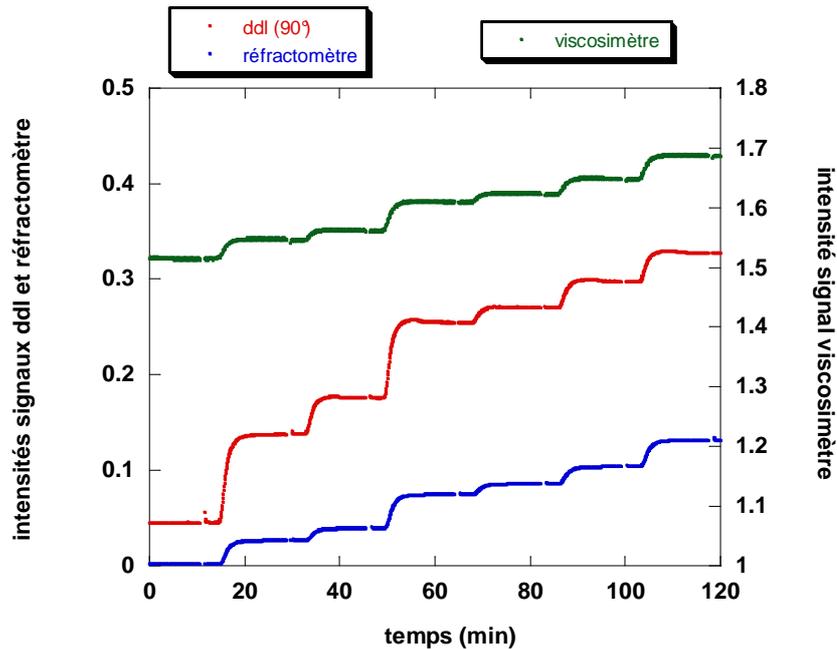


Figure 3.9 : Signal brut obtenu lors d'une expérience plateau en ACM

3.5.3. Considérations de filtration et temps d'acquisition

Dans les deux types de configurations présentés ici, il est important de préciser le rôle de la filtration des échantillons et du solvant. Au regard des spécialistes de la diffusion de la lumière, une filtration de solution aqueuse à l'aide de membranes de porosité $0,45\ \mu\text{m}$ est loin d'être suffisante pour réaliser une expérience de diffusion propre non polluée par les poussières. En fait, en ACM, de nombreuses poussières passent dans le train de détecteurs mais ne sont pas comptabilisées dans les signaux de diffusion. Ceci réside dans le fait que l'analyse est continue et s'opère sous un flux constant dans lequel l'acquisition des signaux est ultrarapide. Une acquisition toutes les secondes n'est pas l'acquisition instantanée au bout d'une seconde, mais la moyenne de milliers d'acquisitions opérées pendant une seconde. L'outil informatique permet ainsi de filtrer les augmentations brutales d'intensité dues aux poussières. Ce filtre développé par la société Wyatt ne peut être décrit dans ce manuscrit pour des raisons de confidentialité ; il repose sur la capacité de mesurer des signaux sur des incréments de temps très courts, de l'ordre de la milliseconde et de corrélérer ces signaux aux incréments de temps passé et futur pour ne conserver que la valeur moyenne la plus basse exempte de poussière. Pour ces raisons et en

ajoutant les phénomènes d'élargissement de concentration s'opérant dans la cellule de diffusion, il n'est pas possible (et pas nécessaire) de chercher à obtenir une acquisition ultrarapide, un point toutes les 1 à 10 secondes, sur un temps d'analyse total de quelques dizaines de minutes suffisent pour obtenir quelques 5000 concentrations différentes dans une configuration en « concentration/dilution », et quelques centaines de points par concentration pour une expérience en plateau. Ceci permet d'obtenir un nombre de données bien supérieur en un temps plus court, à celui acquis lors d'expériences classiques de diffusion.

3.5.4. Exploitation des résultats

Nous avons pris ici l'exemple d'un PAA, ayant été caractérisé par SEC dans une solution de nitrate de sodium (NaNO_3) à 0,1M. Ses caractéristiques sont les suivantes : $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol, et $I_p = 2,0$. L'analyse ACM est effectuée dans une solution aqueuse de NaCl 0,1M, afin d'écranter les charges électrostatiques. Le dn/dc du PAA à cette salinité est déterminé en injectant dans notre système des solutions de différentes concentrations connues. La relation ci-dessous qui a été vu précédemment (équation **(16)** cf 3.3) nous permet de remonter à son dn/dc :

$$\frac{dn}{dc} = \frac{\Delta RI}{CF \cdot f \cdot \text{sens} \cdot c(t)}$$

Connaissant **CF**, **f**, **sens** et la concentration en polymère injecté, on remonte aisément au dn/dc du PAA, qui à cette salinité est de 0,167mL/g. Le même polymère est caractérisé dans les deux configurations ACM adéquates à la caractérisation de polymère.

Sur les **figures 3.11** à **3.13**, les points noirs représentent les résultats obtenus lorsque l'ACM est en configuration « concentration/dilution » et les points bleus représentent les résultats obtenus lorsque l'ACM est en configuration « plateau ».

3.5.4.1 Détermination de M_w , A_2 et R_g

Après correction des « did », le logiciel ASTRA extrait pour chaque concentration c_i , la valeur de l'extrapolation à angle nul : $\frac{Kc_i}{R(0, c_i)} = \frac{1}{M_i}$ où M_i est une masse molaire apparente non corrigée du second coefficient du viriel; la pente $\frac{R_{g,i}^2(c_i)}{3M_i}$ où $R_{g,i}$ représente un rayon de giration apparent non corrigé du second coefficient du viriel, comme on peut le voir sur la **figure 3.10**.

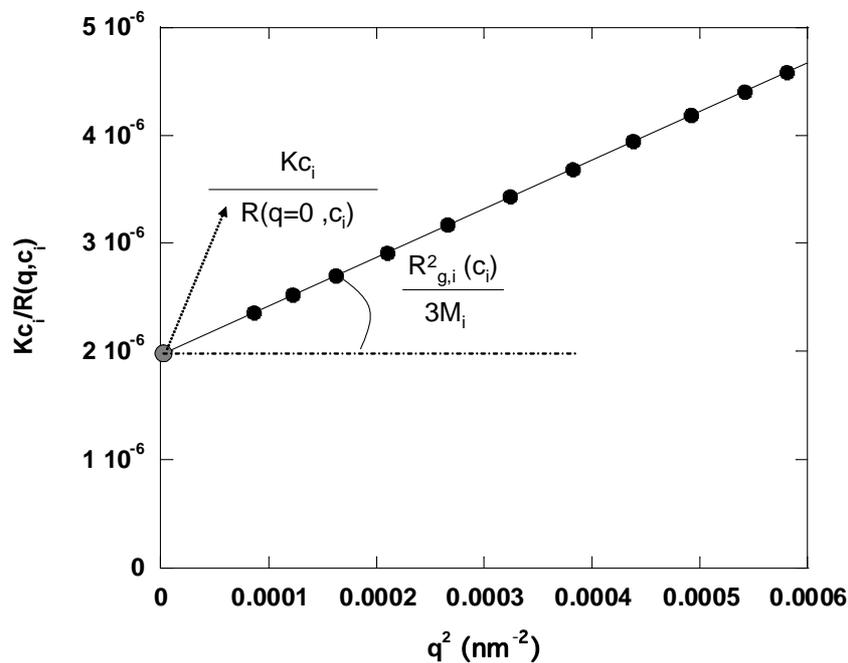


Figure 3.10 : Evolution de $\frac{Kc_i}{R(q, c_i)}$ en fonction de q^2 à la concentration c_i

Dans l'absolu, la valeur de $R_{g,i}$, calculée par cette méthode devrait être constante et donner la valeur du rayon de giration absolue indépendamment de c_i . Ce n'est pas le cas ici car l'équation de Zimm utilisée (cf 2.1 **équation 4**) est une forme simplifiée dans laquelle la compressibilité osmotique est négligée devant le facteur de forme $(1 + q^2 R_g^2 / 3 + \dots)$. Sous sa forme simplifiée, Zimm considère que la pente n'est dépendante que de l'extrapolation à angle nul, alors qu'en réalité elle est fortement dépendante de cette extrapolation et dépend

légèrement de la compressibilité osmotique, c'est-à-dire du second coefficient du viriel, donc de la concentration c_i .

Sachant que $\frac{Kc}{R(0,c)} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c$, il suffit de tracer $\frac{Kc_i}{R(0,c_i)}$ en fonction de c_i pour

déterminer :

- M_w , l'inverse de l'ordonnée à l'origine
- A_2 , la moitié de la pente

La **figure 3.11** donne un exemple représentatif de l'évolution de $\frac{Kc}{R(0,c)}$ en fonction de

la concentration en polymère pour une expérience réalisée en concentration/dilution et en plateau.

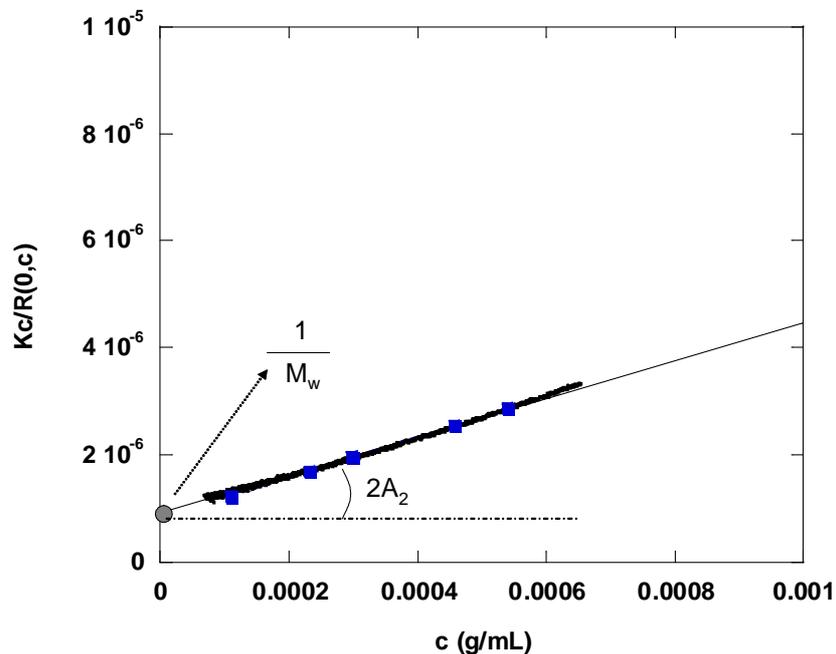


Figure 3.11 : Evolution de $\frac{Kc}{R(0,c)}$ en fonction de la concentration. [Configuration concentration/dilution (points noirs) et configuration en plateau (carrés bleus)]

Dans cet exemple, on détermine alors :

- **configuration « concentration/dilution »** : $M_w = (1,089 \pm 0,003) \times 10^6$ g/mol et $A_2 = (1,786 \pm 0,004) \times 10^{-3}$ mol.mL.g⁻²
- **configuration « plateau »** : $M_w = (1,192 \pm 0,005) \times 10^6$ g/mol et $A_2 = (1,889 \pm 0,004) \times 10^{-3}$ mol.mL.g⁻²

La détermination du rayon de giration serait plus complexe si nous devions utiliser le développement complet de l'équation de Zimm. Par souci de simplification et de manière à utiliser une simple régression linéaire pour la détermination de R_g , nous avons choisi de relier de manière empirique le rayon de giration absolu, $R_{g,i}$, à la concentration c_i . Cette relation est, dans tous les cas linéaire et permet de calculer le R_g absolu comme l'extrapolation à concentration nulle. La **figure 3.12** illustre cette démarche dans le cas d'une expérience en concentration/dilution et en plateau.

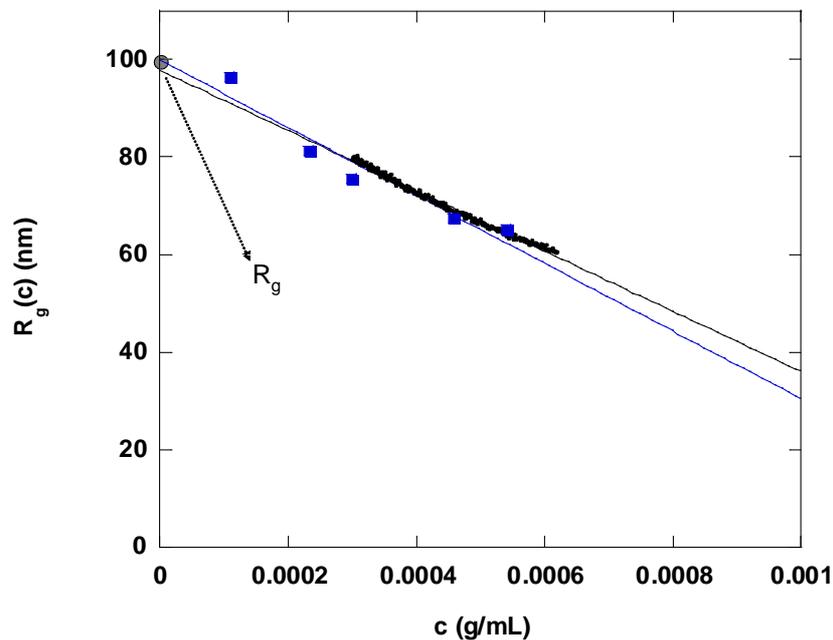


Figure 3.12 : Evolution de $R_g(c)$ en fonction de c . [Configuration concentration/dilution (points noirs) et configuration en plateau (carrés bleus)]

Dans cet exemple, on obtient :

- **configuration « concentration/dilution »** : $R_g = 98 \pm 1$ nm

- **configuration « plateau »** : $R_g = 100 \pm 4$ nm

On note un parfait accord pour la détermination du R_g entre les deux configurations.

3.5.4.2 Détermination de $[\eta]$ et k_H

En ACM le viscosimètre utilisé est un capillaire, muni d'un capteur de pression (Validyne). Les caractéristiques de ce viscosimètre, représenté de manière schématique (6) sur la **figure 3.3** sont un diamètre de 0,07 cm et une longueur de 20 cm. Le signal récupéré par le capteur de pression est une différence de pression existant entre l'entrée et la sortie du capillaire. Or d'après l'équation de Poiseuille, la viscosité est directement proportionnelle à la pression :

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8 L r} \quad (17)$$

Avec R et L respectivement le rayon et la longueur du capillaire et r le débit d'injection.

Le signal obtenu par le viscosimètre est donc proportionnel à la viscosité de la solution analysée.

Si on considère k et k' des constantes propres au viscosimètre, on peut définir S_B , S_i et $S_{Q=0}$ comme étant respectivement le signal de la ligne de base (quand seulement du solvant passe dans le viscosimètre), le signal de la solution de polymère à concentration C_i et le signal à débit nul par :

$$S_B = k\eta_0 + k' \quad (18)$$

$$S_i = k\eta_i + k' \quad (19)$$

$$S_{Q=0} = k' \quad (20)$$

D'après les équations (18) à (20) on obtient :

$$\frac{S_i - S_B}{S_B - S_{Q=0}} = \frac{\eta_i - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{spé.i} \quad (21)$$

En combinant les équations **(8)** et **(21)**, on obtient:

$$\eta_{red,i} = \frac{1}{c_i} \cdot \frac{S_i - S_B}{S_B - S_{Q=0}} \quad (22)$$

On peut remonter à la viscosité intrinsèque de notre échantillon :

- grâce aux équations **(10)** et **(21)** si l'on trace $\eta_{spé,i}$ en fonction de chaque concentration c_i (équation du second ordre).
- grâce aux équations **(11)** et **(22)** si l'on trace $\eta_{red,i}$ en fonction de chaque concentration c_i (équation linéaire).

Comme pour la diffusion de la lumière on extrait du logiciel Astra le signal viscosimétrique pour une concentration c_i . La viscosité réduite est directement déduite de l'équation **(22)**. La viscosité spécifique est calculée suivant l'équation **(10)**. L'évolution de ces deux viscosités en fonction de la concentration est représentée sur la **figure 3.13** ; celle-ci nous donnant un exemple représentatif pour une expérience réalisée en « concentration/dilution » et en « plateau ».

Dans le cas où c'est l'évolution de η_{red} qui est représentée en fonction de la concentration, la relation de Huggins, $\eta_{red} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c$, est ajustée par un polynôme de la forme : $y = a + ba^2 x$, où les coefficients du polynôme sont dépendants l'un de l'autre.

Dans le cas où c'est l'évolution de $\eta_{spé}$ qui est représentée en fonction de la concentration, la relation de Huggins, $\eta_{spé} = [\eta]c + k_H [\eta]^2 c^2$, est ajustée par un polynôme de la forme : $y = ax + ba^2 x^2$, où les coefficients du polynôme sont dépendants l'un de l'autre.

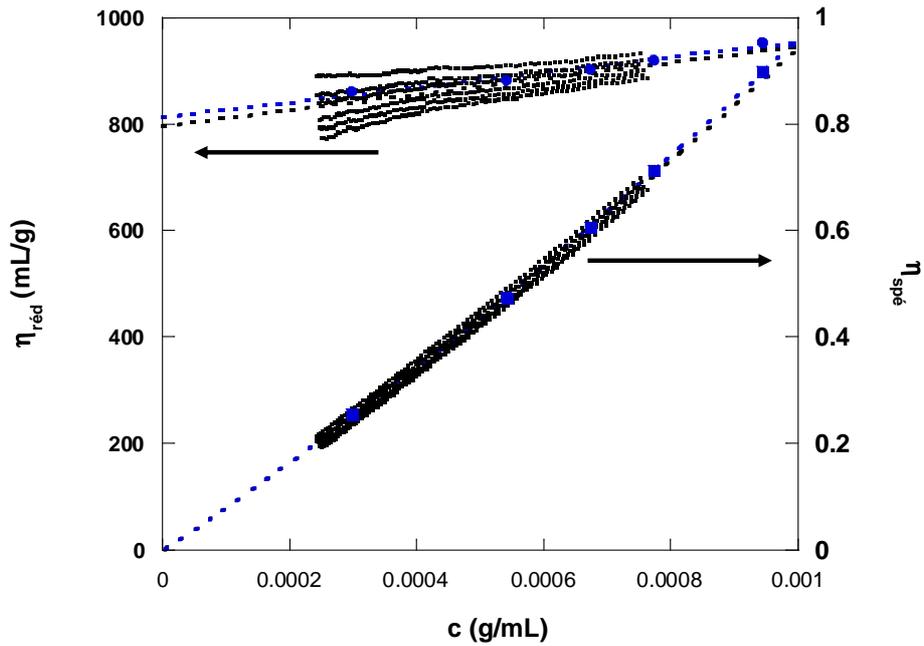


Figure 3.13 : Evolution de $\eta_{\text{réd}}$ et $\eta_{\text{spé}}$ en fonction de la concentration. Configuration concentration/dilution (points noirs) et configuration en plateau (points bleus)

On obtient dans notre exemple :

- **configuration « concentration/dilution » :**

Par l'ajustement linéaire : $[\eta] = 797 \pm 4 \text{ mL/g}$ et $k_H = 0,23 \pm 0,02$

Par l'ajustement polynomial d'ordre 2 : $[\eta] = 800 \pm 4 \text{ mL/g}$ et $k_H = 0,23 \pm 0,01$

- **configuration « plateau » :**

Par l'ajustement linéaire : $[\eta] = 810 \pm 11 \text{ mL/g}$ et $k_H = 0,21 \pm 0,03$

Par l'ajustement polynomial d'ordre 2 : $[\eta] = 800 \pm 10 \text{ mL/g}$ et $k_H = 0,26 \pm 0,03$

On observe que le bruit est plus important lors de la détermination de la viscosité intrinsèque par ajustement de l'évolution de la viscosité réduite comparativement au traitement effectué avec l'évolution de la viscosité spécifique. Cela provient essentiellement du mauvais rapport signal/bruit de notre détecteur de pression qui est évalué à 10%. Ainsi, nous utiliserons par défaut l'ajustement polynomial d'ordre 2, pour déterminer les valeurs de viscosité intrinsèque et de constante de Huggins.

3.5.5. Comparaison des configurations

Voici répertorié dans le **tableau 3.1** les résultats obtenus lors de la caractérisation par ACM, dans une solution de NaCl 0,1M, d'un PAA ayant pour caractéristiques : $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol, et $I_p = 2,0$. On calcule le pourcentage d'écart à la moyenne entre les deux valeurs obtenues par la formule suivante :

$$\text{Ecart à la moyenne (\%)} = 100 \times \frac{|Valeur_{concentration/dilution} - Valeur_{plateau}|}{(Valeur_{concentration/dilution} + Valeur_{plateau})/2}$$

	Concentration/Dilution	Plateau	Ecart à la moyenne (%)
$M_w \times 10^{-6}$ (g/mol)	1,089 ± 0,003	1,192 ± 0,005	9,3
$A_2 \times 10^3$ (mol.mL.g ⁻²)	1,786 ± 0,004	1,889 ± 0,004	5,6
R_g (nm)	98 ± 1	100 ± 4	2
$[\eta]$ (mL/g)	800 ± 4	800 ± 10	0
k_H	0,23 ± 0,01	0,26 ± 0,03	12,3

Tableau 3.1 : Comparaison des configurations concentration/dilution et plateau

Pour ce qui est de R_g et $[\eta]$ on obtient des écarts à la moyenne très faibles (< 2%).

Dans le cas de A_2 , M_w et de k_H , on note un écart à la moyenne un peu plus important respectivement de 5,6 ; 9,3 et 12,3 %. Cet écart ne dépasse toutefois pas les 10 %. On peut expliquer cette différence par le nombre de points utilisés pour effectuer la régression linéaire. Dans le cas de la configuration en « plateau » on a seulement 5 à 6 points, alors que dans le cas de la configuration en « concentration/dilution » on a plus de 2000 points (seule la phase de dilution a été exploitée).

Les solutions utilisées pour la configuration « plateau » sont toutes mises sous agitation

au moins 24h. Dans le cas de la configuration « concentration/dilution », une seule solution est préparée et mise sous agitation au moins 24h. C'est cette même solution qui servira à concentrer la chambre de mélange. On peut se demander si le polymère a suffisamment de temps, lors de l'étape de concentration pour adopter la bonne conformation. Les points de la configuration concentration/dilution étant parfaitement superposables avec la configuration plateau, on peut conclure sur la bonne qualité de mélange lors de l'analyse ACM en configuration concentration/dilution, ce qui corrobore les résultats obtenus sur la **figure 5** (chambre de mélange idéale), qui mettait en évidence la bonne qualité de mélange.

3.5.6. Comparaison ACM/SEC

Dans cette partie, nous nous attacherons à comparer les résultats obtenus par ACM dans une solution de NaCl 0,1M et ceux obtenus par SEC dans une solution de NaNO₃ 0,1M. Dans le **tableau 3.2** sont répertoriés les masses molaires et R_g obtenus par ces deux techniques pour deux PAA de masses molaires de l'ordre de 1×10^6 et 3×10^5 g/mol.

	ACM	SEC	Ecart à la moyenne(%)
PAA de $M_w \approx 1 \times 10^6$ g/mol			
M_w (g/mol)	1,089 x10 ⁶	1,110 x10 ⁶	1,9
R_g (nm)	98	98	0
PAA de $M_w \approx 3 \times 10^5$ g/mol			
M_w (g/mol)	2,86 x 10 ⁵	2,70 x 10 ⁵	5,8
R_g (nm)	45	38	16,9

Tableau 3.2 : Comparaison ACM et SEC

On note une très grande cohérence pour le PAA de masse molaire de l'ordre de

1×10^6 g/mol, alors que dans le cas du PAA de masse molaire plus faible, on obtient des écarts plus importants, dû au fait qu'il est délicat d'obtenir une bonne dépendance angulaire en SEC dans le domaine des faibles masses molaires.

3.5.7. Répétabilité/ Reproductibilité

Il ne faut pas confondre les deux notions bien différentes de « répétabilité » et de « reproductibilité ». Nous avons donc cherché à définir ci-dessous ces deux termes.

Répétabilité : un même opérateur effectue plusieurs fois la même mesure, et l'on relève les résultats ; ceci permet d'évaluer la stabilité dans le temps de l'appareil et de l'échantillon (vieillessement dans l'appareil ou hors de l'appareil) ; dans le cas d'une analyse chimique, on mesure plusieurs fois le même échantillon ;

Reproductibilité : on mesure plusieurs fois le même matériau ou phénomène ; la différence avec la répétabilité est que l'on reprepare à chaque fois la mesure (par exemple prélèvement de l'échantillon et conditionnement pour la mesure, ou bien mise en place de l'appareil de mesure et réglage préalable) et que ceci est fait par différentes personnes ; permettant ainsi de prendre en compte la totalité de la chaîne de mesure et les erreurs humaines.

Dans notre cas on peut à la fois parler de répétabilité et de reproductibilité, sachant que je suis la seule opératrice à avoir effectué toutes les expériences faisant l'objet de cette étude, mais qu'en même temps, je ne suis plus tout à fait la même opératrice, sachant que 3 années se sont écoulées entre le début et la fin de ma thèse, et que je suis passée de l'état de débutante en caractérisation par ACM à une personne plus expérimentée. De plus, pour chaque série d'analyses le système ACM est systématiquement remis en configuration, ajouté au fait que l'ACM a subi un déménagement et qu'en fin de thèse un nouveau détecteur de diffusion de la lumière a été installé.

Sur une période de trois ans, un même POE de masse molaire 20 000 g/mol a été utilisé pour normaliser les signaux issus des différentes photodiodes (cf 3.4.2) avant chaque campagne d'analyses ACM et dans différents solvants comme NaCl 0,1M, NaNO₃ 0,1M, CH₃COOH 0,3M/CH₃COONa 0,2M, ou encore Eau/Méthanol 80/20 (v/v) NaCl 0,1M. Nous pouvons utiliser les résultats issus de 13 campagnes pour estimer la reproductibilité sur la masse molaire

moyenne en masse obtenue dans chacun de ces solvants (M_w) et de 7 campagnes pour les valeurs de viscosité intrinsèque et du second coefficient de viriel effectuées dans un même solvant (NaCl 0,1M).

Les valeurs moyennes sont déterminées par la formule suivante :

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)$$

Avec n étant le nombre d'expériences réalisées et X étant soit la masse molaire, soit la viscosité intrinsèque, soit le second coefficient de Viriel. L'écart-type (σ) est déterminé par la formule

suivante :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

L'erreur due à la dispersion statistique est alors estimée par : $\Delta X = k\sigma$, avec k , une constante dépendant du niveau de confiance, c'est-à-dire de l'erreur admissible (cf annexe 2 : table de distribution de Student). Dans notre cas, nous prendrons un niveau de confiance de 99,5%, c'est-à-dire que 99,5% des valeurs seront comprises entre $\bar{X} - \Delta X$ et $\bar{X} + \Delta X$.

Nous avons 13 valeurs dans le cas de la détermination de la masse molaire moyenne en masse du POE, donc la valeur de k est prise égale à 3,012. Dans le cas de la détermination de la viscosité intrinsèque et du second coefficient de Viriel du même POE à salinité de 0,1M, 7 expériences ont été réalisées, donc la valeur de k est prise égale à 3,499. Les résultats sont représentés sur la **figure 3.14**.

On détermine alors par mesure dans différents solvants que ce POE a un $M_w = 9\,700 \pm 1300$ g/mol. Les différentes expériences réalisées dans du NaCl 0,1M nous donnent $[\eta] = 39 \pm 3$ mL/g et $A_2 = (0,0023 \pm 0,0004)$ mol/mL.g⁻². Ce qui donne un écart à la moyenne pour M_w , $[\eta]$ et A_2 , respectivement de 7,6 ; 7,7 et 17,4 %. On peut donc conclure sur une bonne répétabilité/reproductibilité des expériences effectuées en ACM, pour ce qui est de la détermination de la masse molaire et de la viscosité intrinsèque, de plus le solvant n'influe pas sur les mesures lorsque nous sommes dans les conditions de bon solvant. Pour ce qui est du second coefficient de Viriel, l'écart à la moyenne est deux fois plus important que dans les cas de la masse molaire moyenne en masse et de la viscosité intrinsèque. Cet important écart est certainement dû à l'incertitude existante sur la concentration en NaCl des solutions préparées,

qui influence plus fortement la valeur du A_2 que celle de $[\eta]$.

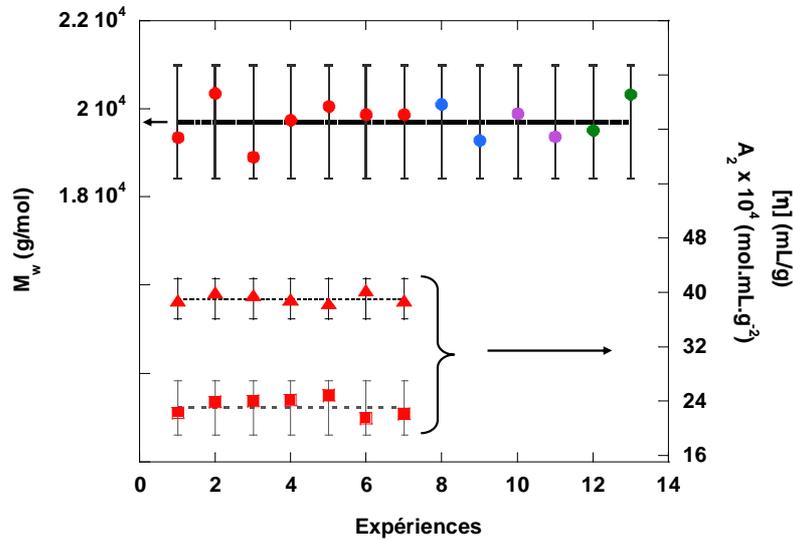


Figure 3.14 : Répétabilité/Reproductibilité du calcul de M_w d'un POE 20 000 g/mol dans différents solvants (rouge : NaCl 0,1M, bleu : CH_3COOH 0,3M/ CH_3COONa 0,2M, violet : $NaNO_3$ 0,1M, vert : Eau/Méthanol 80/20 (v/v) NaCl 0,1M), et de A_2 et $[\eta]$ dans NaCl 0,1M (rond : M_w , carré : A_2 , triangle : $[\eta]$)

4. ACM SUR LES POLYMERES ASSOCIATIFS

La problématique de caractérisation des dimensions macromoléculaires de polymères associatifs remontent aux années 1950, où des copolymères préparés par n-alkylation de poly(vinylpyridine)^[17] ont servi de composés modèles pour appréhender la conformation des protéines. Depuis plus d'un demi-siècle, la littérature a fourni très peu d'informations sur la détermination des masses molaires des polyamphiphiles. La problématique reste intacte et empêche une comparaison significative de leurs propriétés particulières en solution aqueuse. La raison principale est l'existence de fortes interactions hydrophobes entre chaînes macromoléculaires qui génèrent des agrégats en solution. Certains auteurs ont estimé les masses molaires à partir de mesures réalisées sur des polymères non-modifiés synthétisés dans des conditions similaires^[18-22], ou bien, à partir de mesure de viscosité intrinsèque en solution aqueuse en utilisant une relation de Mark-Houwink connue pour la chaîne principale

hydrosoluble^[23-29]. Cette dernière procédure fournit des résultats plus ou moins erronés car la conformation de la chaîne modifiée par des greffons hydrophobes est plus compacte que son homologue non modifié et conduit ainsi à une masse molaire viscosimétrique sous-estimée.

Pour une détermination sérieuse des masses molaires, la communauté scientifique s'est accordée sur le fait d'utiliser un solvant commun à la chaîne hydrophile et au greffon hydrophobe dans lequel le copolymère serait moléculairement dispersé et absent de toute forme agrégée. Le formamide a été utilisé pour la détermination des masses molaires par diffusion de la lumière de polyacrylamide modifié^[30-34]. Feng *et al.*^[33] ont montré une très bonne concordance entre les masses obtenues pour le polyacrylamide précurseur et le copolymère acrylamide-co-N-octylacrylamide obtenu par modification chimique, i.e. sans dégradation. Par ailleurs, Maia *et al.*^[34] ont mis en évidence la formation d'agrégats dans ce solvant pour des copolymères acrylamide-co-N,N-dihexylacrylamide obtenus par copolymérisation micellaire. Il semblerait que l'agrégation persiste dans le formamide pour les polymères présentant un caractère associatif marqué et généralement obtenu soit par copolymérisation micellaire, soit par l'utilisation d'une forte teneur en chaîne alkyle; i.e. possédant des effets épaississant prononcés. D'autres travaux se sont attachés à caractériser les masses molaires par des techniques de diffusion de la lumière en utilisant un cosolvant à l'eau pour éliminer la formation des agrégats. Par cette voie, il est possible de comparer les échantillons tout en reconnaissant que la masse molaire obtenue n'est pas absolue, sauf dans le cas de l'utilisation d'un mélange de solvants isoréfractifs, comme par exemple l'eau et le méthanol^[35-36], qui ont des indices de réfraction respectivement égaux à 1,333 et 1,329 à température ambiante. Cette méthode sera détaillée ci-dessous dans le cas des PAA modifiés. Les techniques de chromatographie d'exclusion stérique en milieu aqueux ne sont pas adaptées aux polymères associatifs. De manière générale, en phase aqueuse, le polymère qui a la possibilité de se désagréger aux cours de la séparation reste absorbé sur les colonnes. Cependant, Blagodatskikh *et al.*^[37] ont montré la séparation en SEC de terpolymère acrylamide-co-(acrylamido-2-méthyl-propanesulfonate de sodium)-co-nonylméthacrylate dans un mélange de solvant eau/acétonitrile (0,05–0,1 M NaNO₃–AN : 80/20 ou 70/30 (v/v)) sur une colonne Ultrahydrogel de Waters. Des expériences similaires réalisées au laboratoire sur des copolymères de même nature ont montré cependant une adsorption sur les colonnes Ultrahydrogel.

Il nous a semblé intéressant d'évaluer la technique ACM pour la caractérisation des

polymères associatifs. Les premiers résultats obtenus en solution saline par cette technique sur des polymères associatifs neutres à base d'acrylamide, synthétisés par copolymérisation micellaire, ont donné un jeu de résultats cohérents entre la détermination des masses molaires, des viscosités intrinsèques et leurs propriétés viscosifiantes^[6,7]. Cependant, ces résultats ont supposé l'absence d'agrégats. Les PAA modifiés ont pour avantage de présenter des masses molaires identiques à leur précurseur comme nous avons pu le montrer dans le chapitre 2. Cette spécificité est utilisée pour non seulement évaluer l'ACM mais aussi donner des précisions sur cette problématique de détermination des masses molaires des polymères associatifs.

4.1.EFFET DU METHANOL

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de l'ajout de méthanol sur les agrégats hydrophobes. Dans le **tableau 3.3** sont reportés les résultats obtenus pour la caractérisation de différents polymères associatifs dans différents mélanges eau/méthanol, tout en gardant une salinité constante égale à 0,1M (NaCl). Dans la première colonne est donnée la masse molaire du polymère précurseur, déterminée par ACM dans une solution de chlorure de sodium à 0,1M. Dans les quatrième et cinquième colonnes sont données respectivement les masses molaires apparentes du polymère précurseur et de son homologue associatif déterminées par ACM dans le solvant répertorié dans la troisième colonne.

Dans l'étude effectuée dans un solvant composé d'Eau/Méthanol à 100/0, on surestime énormément la masse molaire du polymère associatif, puisque l'on obtient un rapport $A = 13$. Ce résultat met bien en évidence l'associativité des polymères modifiés de manière hydrophobe, même à une concentration très inférieure à la concentration de recouvrement, ce qui a déjà été montré dans d'autres études^[38].

Masse molaire du précurseur $M_w \times 10^{-5}$ (g/mol)	Hydrophobes	Solvant ACM NaCl 0,1M	<u>PRECURSEUR</u> $M_{w,app}^{précurseur}$ $\times 10^{-5}$ (g/mol)	<u>ASSOCIATIF</u> $M_{w,app}^{associatif}$ $\times 10^{-5}$ (g/mol)	$\frac{M_{w,app}^{associatif}}{M_{w,app}^{précurseur}}$ = A
7,03	3 %C ₁₂	Eau/Méthanol 100/0 (v/v)	7,03 ± 0,04	93 ± 4	13
10,9	2 %C ₁₂	Eau/Méthanol 80/20 (v/v)	7,42 ± 0,02	15,50 ± 0,03	2
10,9	2%C ₁₂ +2 %C ₄	Eau/Méthanol 70/30 (v/v)	5,87 ± 0,02	6,09 ± 0,07	1

Tableau 3.3 : Effet du méthanol sur les agrégats hydrophobes

Dans l'étude effectuée dans un solvant composé d'Eau/Méthanol à 80/20, on note que la masse apparente du précurseur est sous-estimée et que le rapport **A** diminue et est de l'ordre de 2. On voit nettement l'effet du méthanol, qui détruit certains agrégats hydrophobes, mais pas en totalité, car le rapport n'est pas égal à 1.

Dans l'étude effectuée dans un solvant composé d'Eau/Méthanol à 70/30, on note encore que la masse du précurseur est sous-estimée. Par contre, cette proportion de méthanol semble rompre tous les agrégats car le rapport **A** est égal à 1.

Le jeu de résultats présenté dans le **tableau 3.3** n'est malheureusement pas issu d'un ensemble cohérent de polymère précurseur et modifié au niveau de leur masse molaire et de leur taux de modification. Cependant, en fonction de la teneur en méthanol, les résultats montrent clairement une diminution du rapport des masses molaires des polymères modifiés sur celles de leurs précurseurs.

A 30% en méthanol, le rapport **A** est égal à 1 et montre bien l'effet du méthanol qui, effectivement, joue son rôle : rompre les interactions hydrophobes présentes en solution. Le problème est que la masse du polymère précurseur déterminée en présence de méthanol est

faussée comme démontrée ci après.

Dans l'exemple suivant, nous avons cherché à étudier l'effet du méthanol sur un PAA précurseur ayant comme caractéristiques : $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol et $l_p = 2,0$. La **figure 3.15** représente l'évolution de $\frac{Kc}{R(0,c)}$ en fonction de c de ce polymère dans différents mélanges.

L'analyse réalisée dans un mélange Eau/méthanol 70/30 est issue d'une ACM en configuration plateau, alors que les 2 autres le sont d'une analyse en concentration/dilution.

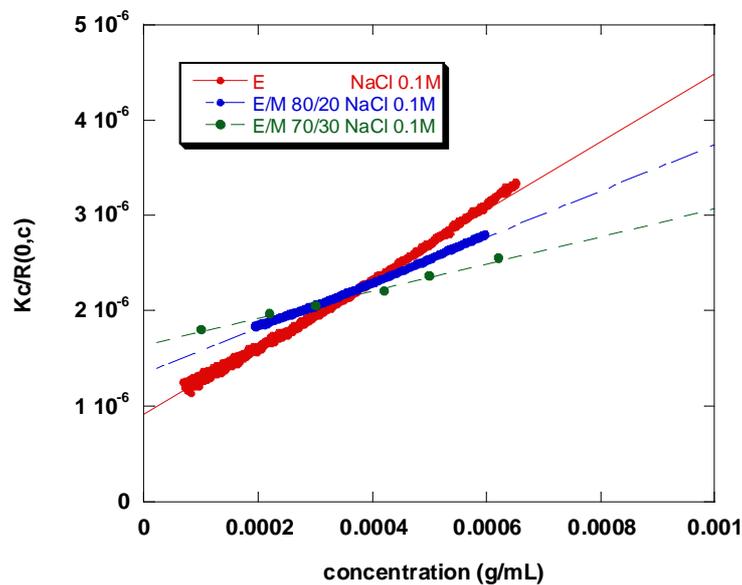


Figure 3.15 : Effet du méthanol sur M_w et A_2 d'un PAA

On remarque que l'ajout de méthanol amène une augmentation de la valeur de l'extrapolation à concentration nulle (rapport $\frac{Kc}{R(0,0)}$) et une diminution de la pente, cela impliquant une

diminution de la masse molaire et une diminution du second coefficient de Viriel, respectivement. Les résultats sont répertoriés dans le **tableau 3.4**.

L'ajout de méthanol dans le solvant d'analyse d'ACM induit une diminution de la masse apparente de $10,89 \times 10^5$ g/mol à $7,42 \times 10^5$ g/mol pour une proportion de méthanol de 20%, et de $6,09 \times 10^5$ lorsque celle-ci est augmentée à 30%. On observe le même comportement pour

second coefficient de Viriel.

Solvant ACM NaCl 0,1M	$M_{w,app} \times 10^{-5}$ (g/mol)	$A_2 \times 10^4$ (mol.mL.g ⁻²)	$\frac{M_{w,app}}{M_w}$	$\frac{A_{2,NaCl0,1M}}{A_{2,solvantACM}}$
<i>Eau/méthanol 100/0 (v/v)</i>	10,89 ± 0,03	17,86 ± 0,04	1	1
<i>Eau/Méthanol 80/20 (v/v)</i>	7,42 ± 0,02	11,98 ± 0,03	0,68	0,67
<i>Eau/Méthanol 70/30 (v/v)</i>	6,09 ± 0,07	7,2 ± 0,3	0,56	0,4

Tableau 3.4 : Effet du méthanol sur M_w et A_2 d'un PAA

La diminution significative du A_2 lorsque l'on augmente le proportion de méthanol, met en évidence une diminution de la qualité du solvant. La diminution de la masse molaire et du A_2 , lorsque l'on rajoute du méthanol peut s'expliquer par une solvation préférentielle du polymère par l'eau, le PAA n'étant pas soluble dans le méthanol. On se retrouve alors avec une phase ternaire (polymère/eau/méthanol) pour laquelle le solvant binaire n'est pas en équilibre des potentiels chimiques des solvants avec la phase solvant constituée d'eau et de méthanol

4.2. EFFET DU CISAILLEMENT

La complexité des chemins empruntés par les chaînes de polymère dans la technique ACM rend impossible le calcul du gradient de vitesse. On estime à plus de 900 s⁻¹ la vitesse minimale subi par les chaînes de polymère, valeur calculée pour une solution aqueuse qui traverse le capillaire (cf n° 6 sur **figure 3.3**). Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle calculée pour un viscosimètre de type Ubbelohde (0,2 < diamètre (mm) < 1 ; 5 < longueur (cm) < 15), viscosimètre usuellement utilisé dans les travaux de la littérature pour la détermination des viscosités intrinsèques des polymères associatifs. On a voulu voir l'effet que peut apporter ce fort cisaillement sur les agrégats présents dans les solutions de polymère associatif. Les solutions de polymère sont injectées en boucle pendant 600 min, c'est-à-dire que la sortie du train de détecteur est plongée dans la chambre de mélange. Un PAA précurseur et

son homologue modifié à 1% en C₁₂ sont injectés à une concentration de 1 mg/mL ($c^* = 3,21$ mg/mL). Les caractéristiques de ces polymères sont : $M_w = 2,86 \times 10^5$ g/mol, $I_p = 2,0$

Voici représenté sur la **figure 3.16**, l'effet du cisaillement au cours du temps sur les signaux bruts des différents détecteurs.

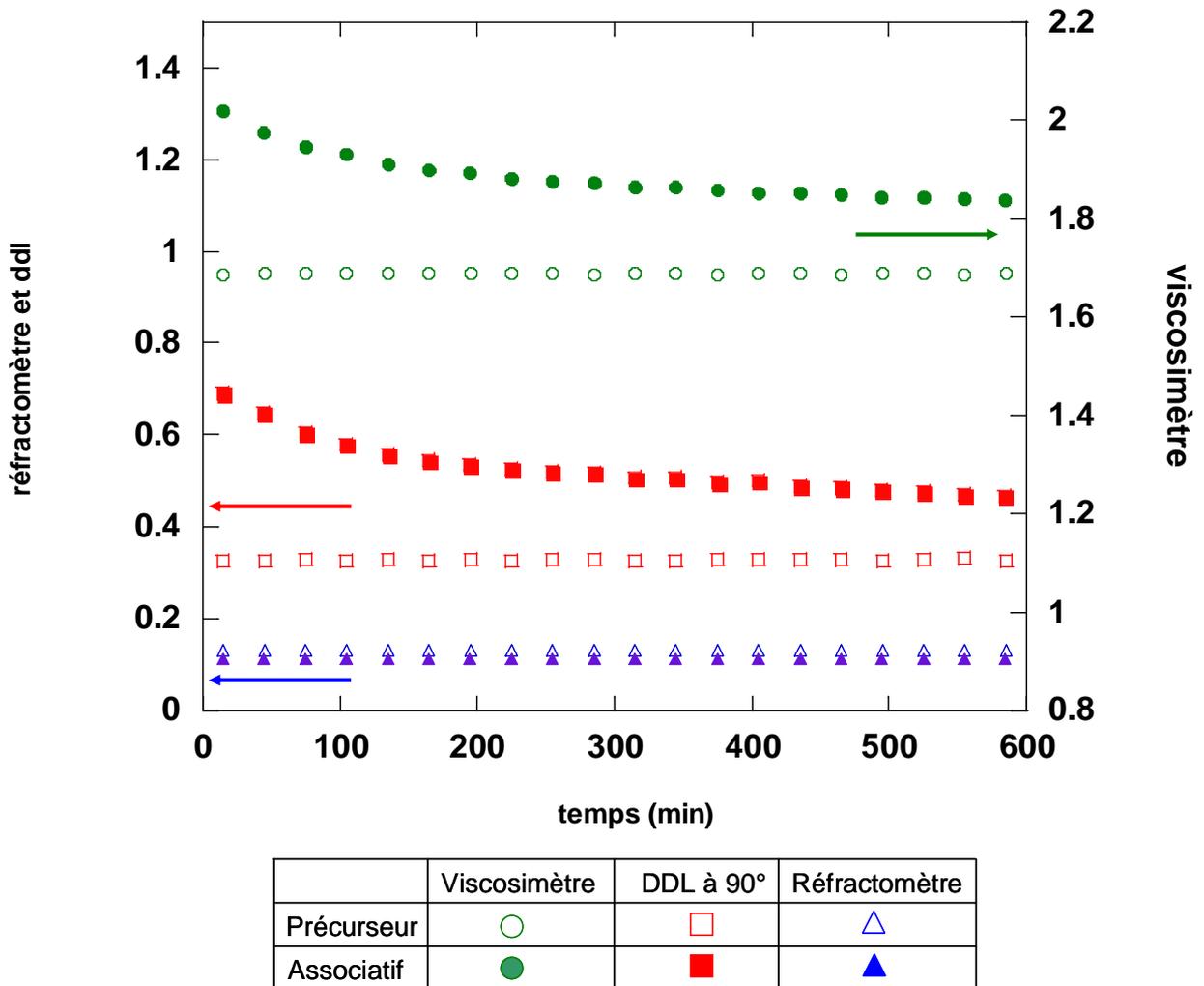


Figure 3.16 : Effet du cisaillement au cours du temps sur les signaux bruts des différents détecteurs

On observe dans le cas du réfractomètre (courbes bleues), un signal légèrement plus bas dans le cas du polymère associatif (10% d'écart), alors que les solutions sont injectées à la même concentration. Cela s'explique par les résultats obtenus par thermogravimétrie (TGA) qui montre que cet écart est essentiellement dû à la teneur en eau résiduelle présent dans les échantillons.

La variation de dn/dc lié à l'incorporation de 1% molaire de greffons C12 et la rétention d'agrégats du polymère associatif sur le filtre ne sont pas à négliger, mais leur contribution est très faible.

Dans le cas du polymère précurseur (symbole vide), on remarque que tous les signaux restent stables au cours du temps. Cela montre que l'on n'a aucune dégradation de notre polymère par cisaillement.

Dans le cas du polymère associatif, pour ce qui est du signal du réfractomètre au cours du temps on observe comme pour le précurseur, une réponse constante. Par contre, on observe une diminution des signaux bruts du viscosimètre (symbole plein vert) et de la diffusion de la lumière (symbole plein rouge) qui montrent que le cisaillement provoque une désagrégation des domaines hydrophobes. Par contre, on note que, même après 600 minutes de cisaillement, les signaux restent toujours plus élevés que ceux du précurseur.

En tenant compte du traitement des signaux bruts présenté préalablement, on peut estimer que l'écart de viscosité spécifique entre le polymère modifié cisailé au temps très court et cisailé au temps infini est de 20%. Ces écarts impliquent une surestimation d'au plus 20% des valeurs de viscosité intrinsèque déterminées par cette méthode en configuration dilution/concentration pour les polymères associatifs. Cette surestimation est à considérer pour les valeurs de la littérature obtenues par viscosimétrie capillaire de type Ubbelohde et peut être plus élevée pour les valeurs obtenues sur des rhéomètres à bas gradient de type LS30.

Le même raisonnement appliqué à la diffusion de la lumière corrobore les résultats obtenus précédemment en cosolvant et précise que les écarts de masses molaires entre polymères modifié et précurseur obtenus dans l'eau salée sont liés aux phénomènes d'agrégation.

Au bout de 600 minutes et pour le polymère modifié, on peut considérer les signaux viscosimétrique et de diffusion constants et comparer leurs niveaux à ceux des précurseurs. En viscosimétrie, la valeur plus élevée par rapport au précurseur ne permet pas de conclure sur la désagrégation totale du polymère modifié. Effectivement, il est connu que k_H est plus élevé dans le cas des polymères modifiés, et que cette augmentation peut expliquer la valeur plus élevée de viscosité à cette concentration.

En diffusion de la lumière, il est plus difficile de conclure car il faut tenir compte à la fois de la dépendance angulaire et de la compressibilité osmotique (du A_2). Il aurait fallu faire une ACM en configuration « dilution » en fin de cisaillement et reproduire ces expériences sur plusieurs échantillons. Cela engage de bonnes perspectives d'étude à ce chapitre.

4.3. CONCLUSIONS PARTIELLES

Pour nos systèmes, nous avons montré que:

- le cisaillement n'engendre pas de dégradation mécanique de la chaîne de polymère pour une concentration de travail inférieure à la concentration de recouvrement.
- il est possible de défaire une majorité des agrégats présents dans les solutions de polymère associatif en appliquant un gradient de vitesse élevé ($> 900 \text{ s}^{-1}$) sur des temps longs (> 10 heures).
- il n'est pas envisageable d'utiliser l'ACM en configuration plateau pour analyser les polymères associatifs du fait des temps de plateau beaucoup trop longs (> 10 heures).

De manière plus générale et en relation avec tous les travaux déjà publiés, nous pouvons conclure que :

- les valeurs de viscosité intrinsèque déterminées par viscosimétrie capillaire sont surestimées d'au plus 20 %, et certainement plus avec des rhéomètres à bas gradient.
- les valeurs de masses molaires déterminées par diffusion de la lumière en cosolvant sont largement sous-estimées, d'au moins 50% que ce soit en détermination classique ou en couplage chromatographique.
- des méthodes de mise en solution des polymères associatifs sous fort cisaillement mais non destructives sont nécessaires.

5. CONCLUSION

Les travaux exposés dans ce chapitre présentent un nouveau développement analytique dédié à la caractérisation des dimensions macromoléculaires d'une chaîne polymère : sa masse molaire en masse, son second coefficient de Viriel, sa viscosité intrinsèque. Cette technique dénommée ACM pour « analyse continue de mélange » permet de déterminer ces caractéristiques avec une précision et une répétabilité très satisfaisantes au regard des autres techniques existantes jusqu'à présent, comme par exemple la viscosimétrie capillaire et la diffusion statique de la lumière. Nous avons montré que l'ACM présente de nombreux avantages comme i) la préparation d'un seul échantillon (en configuration concentration/dilution), ii) la détermination de la concentration absolue par l'utilisation d'un détecteur de concentration iii) l'utilisation de la même cellule en diffusion de la lumière iv) l'acquisition d'un nombre de conséquent points qui augmente la précision v) une économie de produit vi) des opérations de filtration réduites, notamment pour les solutions aqueuses. Tout en étant plus efficace, cette technique est beaucoup moins laborieuse et permet un gain de temps considérable : en 2 heures elle fournit au moins 5000 points, contrairement aux méthodes conventionnelles qui nécessitent au moins deux jours de travail pour seulement 5 ou 6 concentrations.

Néanmoins, cette technique n'est pas encore suffisamment instrumentée et automatisée pour remplacer la chromatographie d'exclusion stérique multi détection (concentration, diffusion, viscosité) pour les polymères ne présentant aucune affinité avec les supports chromatographiques, sauf dans le cas de la détermination des caractéristiques physicochimiques $[\eta]$, A_2 et R_g en fonction de la concentration d'un additif comme la salinité par exemple. Pour les polymères présentant une affinité particulière avec les supports chromatographiques comme les polymères associatifs, les conclusions sont plus modérées. Effectivement, il n'a pas été possible de déterminer les caractéristiques absolues de ces polymères mais seulement des valeurs apparentes. Toutefois, le travail fourni permet de proposer quelques précisions sur les résultats présents dans la littérature, notamment sur la légère surestimation des viscosités intrinsèques obtenues en solution aqueuse, et la très forte sous-estimation des masses molaires obtenues en mélange de cosolvant.

Par ailleurs, cette technique a montré ses potentialités dans la détermination des

concentrations d'association critiques et la détermination des nombres d'agrégation de systèmes micellaires pour des tensioactifs non-ionique, ionique et zwitterionique (annexe 2); pour la micellisation de copolymères amphiphiles à blocs dépendante du pH^[39], l'agrégation d'oligomères de polyacrylamide synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée^[40].

Ces travaux ouvrent des perspectives d'études intéressantes, notamment dans le domaine de la récupération assistée des hydrocarbures, où il serait intéressant d'enregistrer les caractéristiques du polymère en sortie d'un milieu poreux modèle pour quantifier à la fois son adsorption comme nous le verrons dans le chapitre 5, mais aussi l'évolution de ses dimensions macromoléculaires au cours de l'injection.

Bibliographie

- [1] A.M. Alb, M.F. Drenski, W.F. Reed, *Polymer International*, 2008, n° 57, pp. 390–396
- [2] A.K. Attri, A.P. Minton, *Analytical Biochemistry*, 2005, n°337, pp. 103-110
- [3] A.K. Attri, A.P. Minton, *Analytical Biochemistry*, 2005, n°346, pp. 132-138
- [4] K. Kameyama, A.P. Minton, *Biophysical Journal*, 2006, n°90, pp. 2164-2169
- [5] C. Thévenot, B. Grassl, G. Bastiat, W. Binana, *Colloids and surface Part A : Physicochemical and Engineering Aspects* , 2005, n°252, 105-111
- [6] Z. Zhu, O. Jian, S. Paillet, J. Desbrières, B. Grassl, *European Polymer Journal* , 2007, n°43, pp 824-834
- [7] L. Gouveia, S. Paillet, A. Khoukh, B. Grassl, A. Müller, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, n°322, pp 211-218
- [8] B. Zimm, *Journal of Chemicals Physics*, 1948, n° 16; pp. 1093-1099
- [9] Zimm, *Journal of Chemicals Physics*, 1948, n° 16; pp. 1099-1116
- [10] P. Debye, *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1947, n°51, pp. 18-32
- [11] G.C. Berry, *Journal of Chemicals Physics*, 1966, n°44, pp. 4550-4564
- [12] M-L. Huggins, *Journal of the American Chemical Society*, 1942, n°64, pp. 2716-2718
- [13] F. Candau, J. François, H. Benoit, *Polymer*, 1974, n°15, pp. 626-630
- [14] *Handbook* (3rd edition J. Brandrup, E.H. Immergut, chap.VII, p.454
- [15] A.P. Rodenhiser, J.C.T Kwak, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, n°150, pp. 191-206
- [16] J.L. Brousseau, W. Catalgil-Giz, W.F. Reed, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, n° 77, pp. 3259-3262

- [17] U.P. Strauss, N.L. Gershfeld, *Journal of Physical Chemistry*, 1954, n°58, pp. 747-753.
- [18] J.J. Effing, I.J. McLennan, J.C.T. Kwak, *Journal of Physical Chemistry*, 1994, n°98, pp. 2499-2502.
- [19] J.J. Effing, L.J. McLennan, N.M. Van Os, J.C.T. Kwak, *Journal of Physical Chemistry*, 1994, n°98, pp. 12397-12402
- [20] C.L. McCormick, J.C. Middleton, D.F. Cummins, *Macromolecules*, 1992, n°25, pp. 1201-1206
- [21] C.L. McCormick, J.C. Middleton, C.E. Grady, *Polymer*, 1992, n°33, pp. 4184-4190
- [22] C.L. McCormick, T. Nonaka, C.B. Johnson, *Polymer*, 1988, n°29, pp. 731-739.
- [23] S.A. Ezzell, C.L. McCormick, American Chemical Society, *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*, 1989, n°30, pp. 340-341.
- [24] S.A. Ezzell, C.L. McCormick, *Macromolecules*, 1992, n°25, pp. 1881-1886
- [25] S.A. Ezzell, C.E. Hoyle, D. Creed, C.L. McCormick, *Macromolecules*, 1992, n°25, pp. 1887-1895
- [26] D.N. Schulz, J.J. Kaladas, J.J. Maurer, J. Bock, S.J. Pace, W.W. Schulz, *Polymer*, 1987, n°28, pp. 2110-2115
- [27] K.C. Dowling, J.K. Thomas, *Macromolecules*, 1990, n°23, pp. 1059-1064
- [28] C.E. Flynn, J.W. Goodwin, *Polymeric Materials Science and Engineering, Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering*, 1989, n°61, pp. 522-527
- [29] B. Gao, H. Guo, J. Wang, Y. Zhang, *Macromolecules*, 2008, n°41, pp. 2890-2897
- [30] A. Hill, F. Candau, J. Selb, *Macromolecules*, 1993, n°26, pp. 4521-4532
- [31] S. Biggs, A. Hill, J. Selb, F. Candau, *Journal of Physical Chemistry*, 1992, n°96, pp. 1505-1511
- [32] E. Volpert, J. Selb, F. Candau, *Macromolecules*, 1996, n°29, pp. 1452-1463
- [33] Y. Feng, L. Billon, B. Grassl, A. Khoukh, J. François, *Polymer*, 2002, n°43, pp. 2055-2064
- [34] A.M.S. Maia, M. Costa, R. Borsali, R.B. Garcia, *Macromolecular Symposia*, 2005, n°229, pp.

217-227

[35] P. Kujawa, A. Audibert-Hayet, J. Selb, F. Candau, *Macromolecules*, 2006, n°39, pp. 384-392

[36] P. Kujawa, A. Audibert-Hayet, J. Selb, F. Candau, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2003, n°41, pp. 3261-3274

[37] I.V. Blagodatskikh, O.V. Vasil'eva, E.M. Ivanova, S.V. Bykov, N.A. Churochkina, S.A. Ezzell, C.L. McCormick T.A. Pryakhina, V.A. Smirnov, O.E. Philippova, A.R.Khokhlov, *Polymer*, 2004, n°45, pp. 5897-5904

[38] J. Desbrières, *Polymer*, 2004, n°45, pp. 3285-3295

[39] G. Laruelle, « *Auto-assemblages réversibles pH-sensibles de copolymères amphiphiles en milieux aqueux* ». Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2007

[40] B. Grassl, G. Clisson, A. Khoukh, L. Billon, *European Polymer Journal*, 2008, n°44, pp. 50-58

CHAPITRE 4
ETUDE EN ECOULEMENT

1. INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents nous avons montré que nous pouvons contrôler la synthèse du poly(acide acrylique) (PAA) mono et bigreffé par des chaînes alkyle en C4 et C12 dans un domaine de masses molaires étendu à $1,1 \cdot 10^6$ g/mol par rapport aux données connues de la littérature et pour des teneurs en groupements C4 et C12 inférieures à 10 et 6% respectivement. L'ensemble des échantillons présente le même degré de polymérisation que leur précurseur, ainsi qu'une distribution homogène des greffons. Ces caractéristiques vont permettre de mieux comparer les comportements rhéologiques en milieu aqueux, à la fois en régime dilué et semi-dilué pour une série de polymères présentant les caractéristiques suivantes :

- des PAA précurseurs avec $2,10^5 < M_w < 2,10^6$ g/mol, et $I_p = 2,0$
- une famille de polymères mono- et bigreffés dont le PAA précurseur a pour caractéristiques $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol, et $I_p = 2$, et ses homologues modifiés :
 - 2% de chaînes alkyle en C4
 - 10% de chaînes alkyle en C4
 - 2% de chaînes alkyle en C12
 - 2% de chaînes alkyle en C4 + 2% de chaînes alkyle en C12
 - 10% de chaînes alkyle en C4 + 2% de chaînes alkyle en C12

Dans une première partie, nous avons étudié le comportement de PAA en milieu dilué et de leurs homologues modifiés par des groupements hydrophobes à température ambiante, en fonction de la salinité. Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés au domaine semi-dilué. Les effets de la concentration en polymère, de l'hydrophobie de la chaîne, de la salinité (NaCl) et de la température seront étudiés pour mieux comprendre l'influence de chacun. L'étude bibliographique (chapitre 1), nous a montré que seule l'équipe de Pokhrel *et al.*^[1] s'est intéressée à la modification de PAA de fortes masses molaires, pourtant il paraît intéressant de travailler avec de tels polymères, afin d'obtenir des propriétés rhéologiques performantes à

quantité moins importante en polymère.

C'est grâce à l'hydrophobie des longues chaînes alkyle que les solutions aqueuses de polymères associatifs acquièrent leurs performances rhéologiques. Cet effet hydrophobe, caractéristique de l'interaction de la molécule avec l'eau, peut être relié pour les hydrocarbures à l'enthalpie de mélange avec l'eau. L'enthalpie totale de mélange ($\Delta H_{mél}$) est un équilibre entre deux contributions opposées, et son signe varie suivant la longueur de la chaîne. A 25°C, une relation linéaire^[2] est obtenue entre $\Delta H_{mél}$ (en kJ/mol) des hydrocarbures et leur nombre de carbones (n)

$$\Delta H_{mél} = -15 + 2,6n$$

Plus la chaîne est longue, moins l'eau devient un solvant favorable. L'enthalpie de mélange est exothermique pour les chaînes faiblement hydrocarbonées (elle est égale à - 4,6 kJ/mol dans le cas du butane), athermique pour l'hexane, et endothermique pour les plus hauts alcanes (elle est égale à + 16,2 kJ/mol dans le cas du dodécane). Le fait qu'une courte chaîne alkyle de 4 atomes de carbone ait une enthalpie de mélange négative, nous laisse penser que l'ajout de ce type de groupement sur un PAA ne gêne en rien sa solubilisation. Par contre on peut espérer que ces groupements puissent participer à l'obtention de meilleures performances rhéologiques, en participant aux interactions intra et/ou interchaînes des groupements hydrophobes des longues chaînes alkyle en C12, sans toutefois diminuer la solubilité de la chaîne de polymère.

2. COMPORTEMENT EN MILIEU DILUE

Dans cette section, nous présenterons les principaux résultats viscosimétriques obtenus en régime dilué sur quelques polymères précurseurs et modifiés dont la synthèse et la caractérisation ont été présentées dans le chapitre 2. Les mesures viscosimétriques ont consisté en la détermination des viscosités intrinsèques à température ambiante à l'aide de la technique ACM présentée dans le chapitre 3.

2.1. ETUDE DES PRECURSEURS

2.1.1. Effet de la masse molaire

La **figure 4.1** présente l'effet de la masse molaire, sur la viscosité de nos PAA dans une solution de NaCl à 0,1 mol/L, à température ambiante pour un domaine de masses molaires compris entre $2 \cdot 10^5$ et $2 \cdot 10^6$ g/mol, et une polymolécularité proche de 2 (cf chapitre 2). La loi de Mark-Houwink lie la viscosité intrinsèque à la masse molaire moyenne en masse de polymères synthétisés dans les mêmes conditions, pour une salinité et une température constantes, par la relation suivante : $[\eta] = K_{MH} \cdot M_w^a$, avec K_{MH} et a les constantes de Mark-Houwink ($a = 0,5$ correspondant aux conditions θ ; $0,7 < a < 0,8$ à un bon solvant et $a > 0,8$ à une pelote rigide).

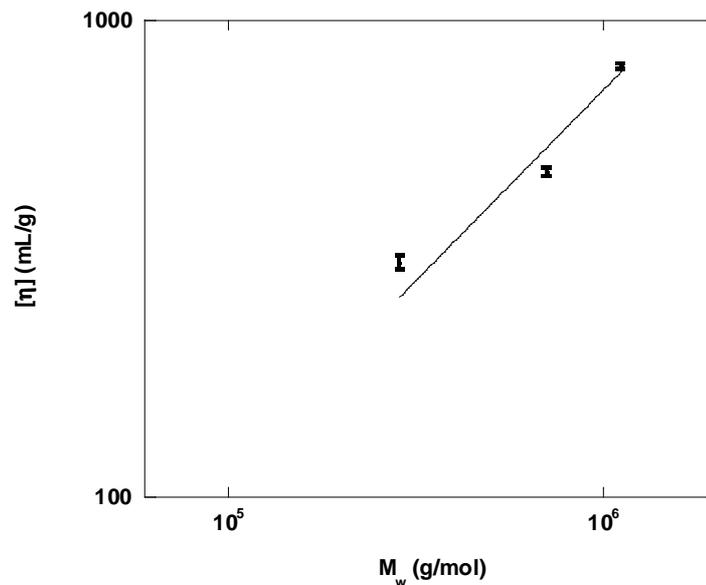


Figure 4.1 : Effet de M_w sur $[\eta]$ pour des PAA avec un $I_p \approx 2,0$ dans NaCl 0,1 mol/L à $T = 25^\circ\text{C}$

Dans la littérature^[3], pour des PAA de masses molaires comprises entre $9,4$ et 60×10^{-4} g/mol ($2 < I_p < 2,5$), dans les mêmes conditions, la loi de Mark-Houwink est : $[\eta] = 0,0146 \cdot M_w^{0,8}$ avec $[\eta]$ en mL / g et M_w en g/mol. En prenant également une pente de 0,8, nous avons déterminé dans le cas de nos trois PAA la loi de Mark-Houwink (cf **figure 4.1**)

suivante ; $[\eta] = 0,0113.M_w^{0,8}$, avec une précision de 5% sur la valeur de K_{MH} . On remarque que les valeurs de K_{MH} sont du même ordre, la différence venant certainement du nombre réduit de points expérimentaux.

2.1.2. Effet de la salinité

L'étude de l'effet de la salinité (NaCl) a été effectuée à température et masse molaire constantes, respectivement 25°C et $1,1 \times 10^6$ g/mol ($I_p = 2$). L'évolution de la viscosité intrinsèque en fonction de la salinité est reportée dans le **tableau 4.1**.

[NaCl] (mol/L)	$[\eta]$ en mL/g
0,10	801
0,171	647
0,342	501
0,513	377
1,00	280

Tableau 4.1 : Effet de la salinité sur la viscosité intrinsèque d'un PAA de $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol et $I_p = 2,0$ ($T = 25^\circ\text{C}$)

Les PAA présentent un comportement caractéristique des polyélectrolytes puisque leur viscosité intrinsèque décroît lorsque la force ionique (I) augmente. Cette décroissance peut être décrite par la loi suivante^[4] :

$$[\eta]_{[I]} = [\eta]_{\infty} + SI^{-0,5}$$

$$\text{soit } [\eta]_{[NaCl]} = [\eta]_{\infty} + S[NaCl]^{-0,5}$$

où S exprime la tolérance en sel et $[\eta]_{\infty}$ est la viscosité intrinsèque extrapolée à force ionique

infinie.

Afin de comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature, on exprimera $[\eta]$ en mL/g et la concentration en NaCl en mol/L. Ainsi on aura S (tolérance en sel) en mL (mol/L)^{0,5}/g et $[\eta]_{\infty}$ en mL/g. Sur la **figure 4.2** est représentée l'évolution de $[\eta]_{[\text{NaCl}]}$ à 25°C en fonction de $[\text{NaCl}]^{0,5}$ pour le PAA de masse molaire moyenne en masse $1,1 \times 10^6$ g/mol ($l_p = 2,0$).

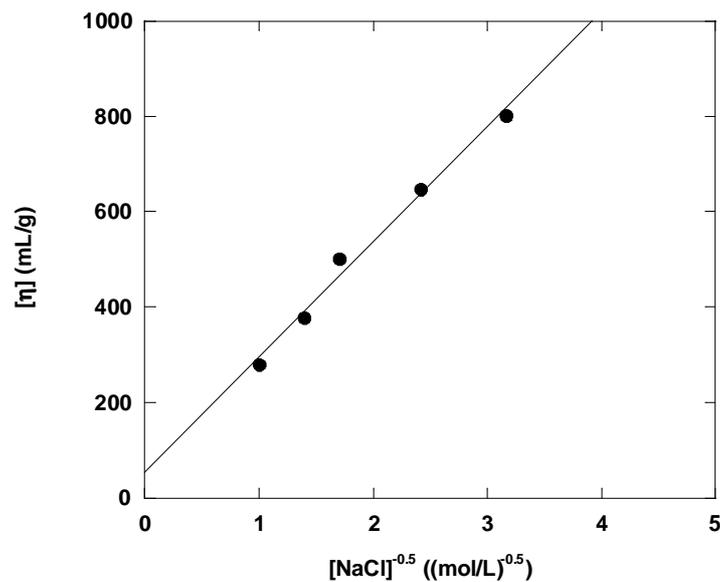


Figure 4.2 : Evolution de $[\eta]$ en fonction de $[\text{NaCl}]^{0,5}$

On détermine ainsi $[\eta]_{\infty} = 54,5$ mL/g et $S = 214$ mL (mol/L)^{0,5}/g.

Si ce calcul est effectué pour différentes masses molaires, il est possible de déterminer le facteur de rigidité de la chaîne (**B**), à partir des valeurs de tolérance en sel et de la viscosité intrinsèque à la même salinité. Cette loi, appelée loi de Smidsrod^[4] est : $S = B[\eta]_{0,1}^v$, où v est une constante et 0,1 la salinité à laquelle le polymère est analysé. Il ne nous a pas semblé utile de déterminer B pour nos PAA, la valeur étant reportée dans la littérature et égale à 0,230^[5]. Ce type de calcul est plus souvent utilisé dans le cas des polymères naturels, ceux-ci étant connus pour avoir une certaine rigidité. On peut comparer les différentes rigidités de polymères à partir de la connaissance de B . Ce paramètre sera d'autant plus faible que la chaîne de polymère sera

rigide. Nous avons pris l'exemple de la détermination de $[\eta]_{\infty}$ et de S, dans le **tableau 4.2**, du xanthane^[6] et du chitosane^[7], eux aussi étudiés à une salinité de 0,1 mol/L (NaCl). Leur facteur de rigidité étant respectivement 0,00525 et 0,06.

Polymère	M_w (g/mol)	$[\eta]_{\infty}$ (mL/g)	S mL (mol/L) ^{0.5} /g	B
Xanthane	$8,7 \times 10^6$	7149	857	0,00525
	$3,4 \times 10^6$	2632	294	
	$2,6 \times 10^6$	2173	190	
	$1,4 \times 10^6$	1091	78	
	8×10^5	625	31	
	$6,4 \times 10^5$	479	12	
	$3,3 \times 10^5$	270	8.6	
Chitosane Hydrochloré (22,3 < DA < 23,3 %)	A	1003	167,5	0,06
	4A	873	1377	
	7A	820	1382	
	10A	750	1064	

Tableau 4.2 : Détermination de $[\eta]_{\infty}$, S et B dans le cas de xanthane et chitosane^[6,7]
Le polymère A est dégradé par ultrasons, DA est le Degré d'Acétylation et le chiffre écrit devant le A correspond au temps durant lequel celui-ci est passé aux ultrasons (en minutes).

Un xanthane et un PAA de masses molaires voisines (respectivement $1,4$ et $1,1 \times 10^6$ g/mol) ont des viscosités intrinsèques à dilution infinie très différentes (respectivement 1091 et 54,5 mL/g). Ces écarts sont dues aux différences de rigidité bien connues. Le xanthane est un polymère fortement rigide puisque son facteur de rigidité est de 0,00525, alors que le PAA est un polymère semi-flexible avec un facteur de rigidité de 0,230. La valeur des viscosités à dilution infinie nous donne un ordre de grandeur du volume hydrodynamique de la pelote de polymère

dans les conditions θ . Cette différence est donc expliquée par le fait qu'un polymère rigide aura moins de facilité qu'un polymère semi-flexible de même masse molaire à se contracter; il occupera donc un volume hydrodynamique plus important. Cette comparaison a pour intérêt de montrer l'importance de la rigidité sur les comportements rhéologiques et ouvre des perspectives d'études intéressantes notamment sur les carboxyméthylcelluloses modifiées pour lesquelles Charpentier-Valenza *et al.*^[8] ont montré des propriétés intéressantes sur des systèmes présentant la même chimie que celle développée ici.

2.2. ETUDE DES POLYMERES MODIFIES

2.2.1. Effet des groupements hydrophobes

Dans cette étude nous travaillerons à température, masse molaire (M_w) et salinité constantes, respectivement 25°C, $1,1 \times 10^6$ g/mol et 1 mol/L. Les résultats sont répertoriés dans le **tableau 4.3**.

Polymère	$[\eta]$ en mL/g	$[\eta]_{\text{modifié}} / [\eta]_{\text{précurseur}}$
PAA	280 ± 22	
PAAm2%C4	281 ± 22	1
PAAm2%C12	245 ± 20	0,88
PAAm2%C12m2%C4	195 ± 16	0,70
PAAm2%C12m10%C4	179 ± 14	0,64

Tableau 4.3 : Effet des groupements hydrophobes sur la viscosité intrinsèque d'un polymère amphiphile obtenu à partir d'un précurseur de $1,1 \times 10^6$ g/mol et $[NaCl]= 1$ mol/L

Dans le cas du polymère précurseur, on détermine une viscosité intrinsèque de 280 mL/g. L'ajout de courtes chaînes hydrophobes (C4) à faible degré de substitution, n'influe pas sur la valeur de la viscosité intrinsèque. Ce résultat corrobore les travaux de Magny^[9] qui avait

remarqué que des chaînes alkyle en C8 (3%) greffées sur un PAA ($M_w = 3,75 \times 10^5$ g/mol) étaient trop courtes pour former des interactions intrachaînes. Par contre, l'ajout de longues chaînes hydrophobes (C12) le long du squelette hydrophile provoque une diminution de la viscosité intrinsèque. Pour les polymères bigreffés le paramètre constant est le taux de chaînes alkyle en C12 pris égal à 2%. Le paramètre variable est le taux de C4 pris égal à 0, 2 et 10%.

Le rapport $\frac{[\eta]_{\text{modifié}}}{[\eta]_{\text{précurseur}}}$ est déterminé pour chacun des polymères associatifs. Il est égal à

1 lorsqu'aucune interaction hydrophobe n'a lieu. Il est inférieur à 1, lorsque l'ajout de chaînes hydrophobes provoque une contraction de la chaîne de polymère induite par des interactions intrachaînes. Il est supérieur à 1 si l'ajout de chaînes hydrophobe induit une expansion de la chaîne. On remarque que dans le cas des polymères contenant des groupements hydrophobes en C12, ce rapport est toujours inférieur à 1, montrant la présence d'interactions intrachaînes des groupements hydrophobes. Ce rapport est respectivement égal à 0,88 ; 0,70 et 0,64 pour les polymères bigreffés contenant 0, 2 et 10% de C4. L'observation de ces résultats montre que plus la teneur en C4 augmente, plus ce rapport diminue, démontrant ainsi la participation des chaînes alkyle en C4 aux interactions intra-chaînes.

On note donc que les chaînes alkyle en C4 sont trop courtes, pour former à elles seules des interactions hydrophobes intrachaînes, mais combinées à des chaînes alkyle en C12, elles participent aux interactions intrachaînes des groupements hydrophobes. Plus on ajoute de chaînes alkyle en C4, plus on augmente l'hydrophobie de la chaîne.

La contraction de la chaîne de PAA, lorsque l'hydrophobie de la chaîne augmente a été montré par Magny^[9]. Pour un PAA de masse molaire moyenne en masse égale à $3,75 \times 10^5$ g/mol, ils ont étudié l'effet de la longueur de la chaîne greffée (C12 et C14). Le taux d'hydrophobe étant constant et égal à 3%, il observe pour une concentration en NaCl égale 0,855 mol/L, une

contraction de la chaîne, quantifiée par le rapport $\frac{[\eta]_{\text{modifié}}}{[\eta]_{\text{précurseur}}}$, respectivement égal à 0,831 et

0,610 pour les polymères respectivement greffés avec des chaînes alkyle en C12 et C14. Le fait d'augmenter le nombre d'atomes des groupements hydrophobes de 12 à 14 atomes de carbone montre une contraction plus importante lorsque l'on augmente l'hydrophobie de la chaîne.

2.2.2. Effet de la salinité. Comparaison précurseur/associatif

Dans cette étude, nous travaillerons à température et masse molaire moyenne en masse du précurseur constantes, respectivement 25°C et $1,1 \times 10^6$ g/mol et nous comparerons le polymère précurseur avec son homologue modifié avec 2% de C12 et 2% de C4. Les viscosités intrinsèques obtenues sont répertoriées dans le **tableau 4.4**.

Salinité (mol/L)	$[\eta]$ en mL/g du polymère PRECURSEUR	$[\eta]$ en mL/g Du polymère modifié par 2%C12 et 2%C4	$[\eta]_{\text{modifié}} / [\eta]_{\text{précurseur}}$
0,342	501 ± 40	482 ± 39	0,96
1	280 ± 22	195 ± 16	0,70

Tableau 4.4 : Effet de la salinité sur les viscosités intrinsèques d'un PAA de $M_w = 1,11 \times 10^6$ g/mol et son homologue associatif

Les solutions de polyélectrolyte associatif sont très influencées par le changement de la force ionique dans le milieu. Il existe une compétition, entre les effets hydrophobe et électrostatique. L'augmentation de la salinité induit une diminution des répulsions électrostatiques par écrantage des sites chargés, conduisant ainsi à une réduction du volume hydrodynamique de la macromolécule, impliquant une diminution de la viscosité. Cet ajout de sel, par effet de « salting-out » favorise les associations hydrophobes. Selon la prépondérance de l'un ou l'autre effet, on note une augmentation ou une diminution de la viscosité

On observe, dans le cas d'une salinité de 0,342 mol/L, quasiment le même résultat sur les viscosités intrinsèques du précurseur et du polymère associatif, puisque le rapport des viscosités intrinsèques est proche de 1. On peut conclure qu'à une salinité de 0,342 mol/L, l'effet polyélectrolyte prédomine, ce qui se traduit par un effet négligeable des d'interactions intrachaînes dans le cas du polymère modifié.

Dans le cas d'une salinité de 1 mol/L, on note une différence significative des viscosités intrinsèques puisqu'on obtient un rapport de viscosité égal à 0,70 ; montrant ainsi une contraction plus importante de la chaîne de polymère, pour le polymère modifié. On peut

conclure qu'à une salinité de 1 mol/L, les interactions intrachaînes des groupements hydrophobes prédominent sur l'effet polyelectrolyte.

3. COMPORTEMENT EN MILIEU SEMI-DILUE

3.1. INTRODUCTION

La **figure 4.3** représente le comportement rhéologique classique d'un polymère associatif. Le rhéogramme présente en général trois domaines d'écoulement : i) à faible taux de vitesse ($\dot{\gamma}$), le comportement est Newtonien, la viscosité est indépendante de $\dot{\gamma}$ (**zone 1**), ii) aux taux de cisaillement intermédiaires il peut apparaître un effet rhéoépaississant plus ou moins prononcé (**zone 2**); iii) aux forts taux de cisaillement un effet de rhéofluidification de l'échantillon (**zone 3**).

Ce comportement a été reporté pour d'autres systèmes associatifs comme par exemple les ionomères en solvant organique apolaire^[10], les « hydrophobically modified alkali-soluble emulsion (HASE) » en solution aqueuse^[11,12], des cyclopolymères amphiphiles^[13] et des « hydrophobic ethoxylated urethane (HEUR) polymers »^[14] dans l'eau pure. Quelques divergences sont à noter pour les polyacrylamide associatifs neutres et anioniques^[15-18] qui présentent ce comportement dans l'eau pure. Quoi qu'il en soit, la littérature s'accorde à dire que cet effet est exalté soit par augmentation de la longueur du groupement hydrophobe, soit par l'ajout de sel^[15,19-20]. Ces effets rhéoépaississants pour les polymères associatifs ont fait l'objet de quelques approches théoriques pour lesquelles l'idée dominante est que la balance intra/inter des interactions moléculaires se déplace sous l'effet du cisaillement. Un des premiers mécanismes proposés par Witten *et al.*^[21] explique que les chaînes allongées sous l'effet du cisaillement favorisent les interactions interchaînes vis-à-vis des interactions intramoléculaires. Wang *et al.*^[22] suggèrent la participation de groupements hydrophobes « libres », non inclus dans un domaine, au cours du cisaillement.

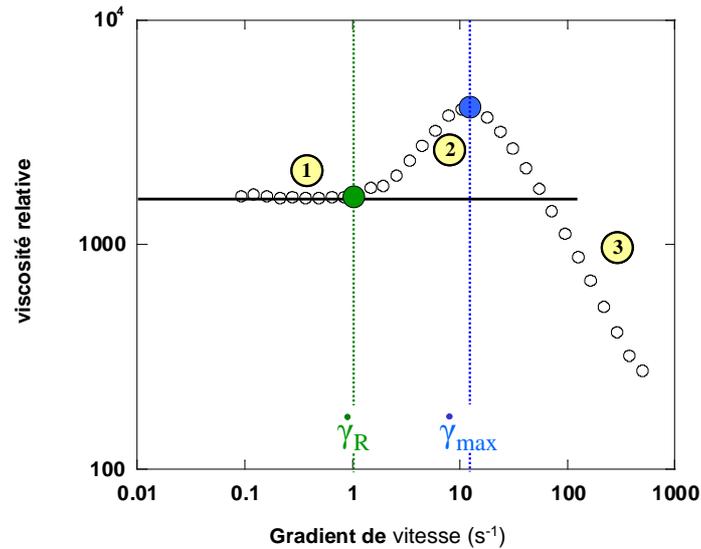


Figure 4.3 : Comportement rhéologique classique d'un polymère associatif.

C'est dans ce schéma général que nous avons étudié les propriétés d'écoulement de nos systèmes à différentes salinités et températures afin d'apporter quantitativement et qualitativement des éléments de réponse sur l'image que nous pouvons nous faire de ces comportements rhéologiques, à la fois sur les polymères associatifs monogreffé et bigreffé.

Par souci de lisibilité, nous présenterons successivement une première partie sur la description du matériel, des rhéomètres et de leurs conditions d'utilisation (section 3.2), une seconde partie sur le comportement au plateau newtonien (section 3.3) puis une dernière partie sur les effets rhéoépaississants en donnant une description quantitative des gradients de vitesse caractéristiques illustrés sur la **figure 4.3.** (section 3.4).

3.2. MATERIEL ET CONDITIONS OPERATOIRES

Cette étude porte sur un PAA sous sa forme acrylate de sodium, ayant pour caractéristiques $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol et $I_p = 2,0$, dont la synthèse et la caractérisation ont été décrites lors des chapitres 2 et 3 et dans la section 3.1 de ce chapitre. Les polymères associatifs étudiés ont été obtenus par greffage de chaînes alkyle en C12 et/ou C4 sur le PAA précurseur, dont la synthèse et la caractérisation ont été vues lors du chapitre 2. Le sel utilisé est du chlorure de sodium (NaCl) provenant de Fluka (pureté > 99.5%). Cette étude ayant fait l'objet de collaborations avec l'Université Simon Bolivar (Caracas), deux rhéomètres ont été utilisés pour effectuer les mesures de viscosité.

- rhéomètre ARES (Advanced Rheometrics Expansion System), qui est un rhéomètre de type couette à déformation imposée (géométrie double entrefer)
- rhéomètre Bohlin C-VOR couplé à un dispositif Peltier permettant le contrôle de la température (à 0,1°C près). La géométrie utilisée est de type cône-plan avec un cône en acier de 60 mm de diamètre et un angle de 2°

Les solutions de polymères non-associatif et associatif sont préparées de la même manière, à température ambiante. Toutes les solutions sont préparées par gravimétrie (g/g) et exprimées en g/mL en supposant une densité égale à 1 pour toutes nos préparations.

Afin de permettre une meilleure solubilisation du polymère associatif, on laisse dans un premier temps gonfler le polymère dans la saumure. Cette étape se passe sans agitation pendant au moins une nuit. Ensuite la solution de polymère est agitée pendant 48h, puis est laissée au repos pendant au moins une nuit.

Les courbes présentées (viscosité = f(gradient de vitesse)) ont été réalisées avec une rampe continue de contrainte. On note des effets thixotropiques lorsque l'on effectue les mesures à contraintes croissantes ou décroissantes. Les résultats présentés dans ce manuscrit sont ceux obtenus pour les mesures effectuées à contraintes croissantes.

3.3. COMPORTEMENT AU PLATEAU NEWTONNIEN

3.3.1. Précurseur

Sur la **figure 4.4** est représenté l'effet de l'augmentation de la salinité sur la viscosité relative du polymère précurseur à une température de 25°C. Lorsque le polymère est caractérisé en absence de sel, on observe de fortes viscosités dues à l'effet polyélectrolyte de la chaîne. Dans l'eau, la chaîne de polymère a tendance à s'expanser et la viscosité devient très importante. L'ajout de sel (symboles circulaires pleins et vides), induit une diminution du volume occupé par la pelote macromoléculaire, car les répulsions électrostatiques sont moins importantes.

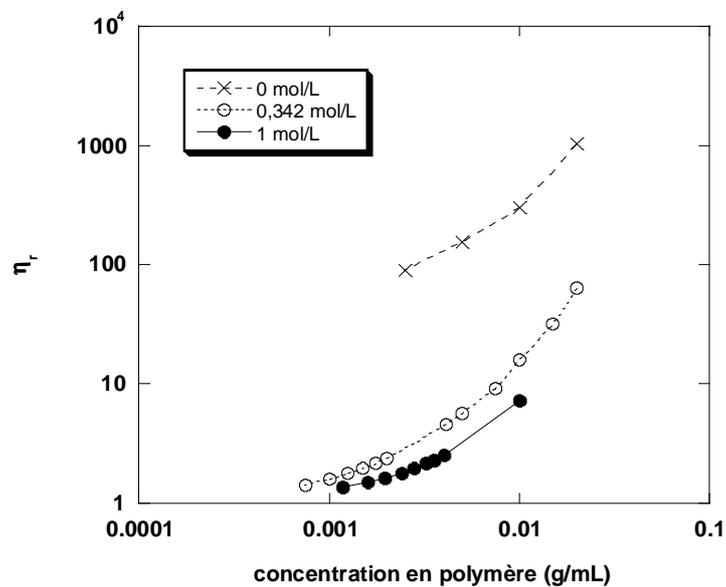


Figure 4.4 : Effet de la salinité (NaCl) sur la viscosité relative d'un PAA (T = 25°C)

L'effet de la salinité sur la viscosité d'une solution de polyélectrolyte peut être représenté sur une même courbe maîtresse, en représentant l'évolution de la viscosité spécifique des solutions en fonction du paramètre de recouvrement $c[\eta]$. Cette courbe maîtresse est représentée sur la **figure 4.5**.

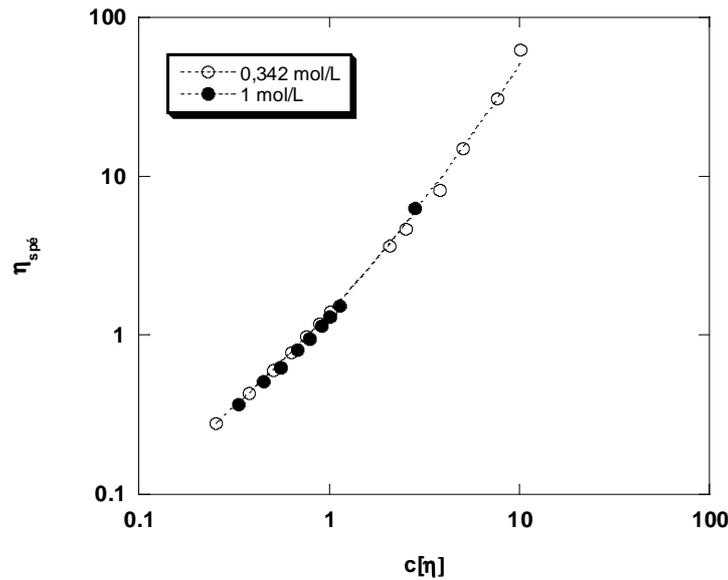


Figure 4.5 : Evolution de η_{sp}/c en fonction de $c[\eta]$ du PAA dans l'eau salée

La relation de Kwei^[23] lie η_{sp}/c et $c[\eta]$ de la manière suivante :

$$\eta_{sp}/c = c[\eta] + k_1(c[\eta])^2 + k_2(c[\eta])^3 + k_3(c[\eta])^4 + \dots$$

Avec k_1 , la constante de Huggins. $k_2 = \frac{k_1^2}{2!}$ et $k_3 = \frac{k_1^3}{3!}$

Dans cette publication, k_1 est pris égal à 0,4 par référence à un bon solvant. Dans notre cas le développement à l'ordre 2 suffit ; il montre que la courbe théorique passe bien par les points expérimentaux. On peut conclure qu'il n'y a pratiquement pas d'interactions entre les molécules de PAA à ces salinités, c'est-à-dire que les interactions polymère-solvant sont favorisées par rapport aux interactions polymère-polymère. Ainsi, nous pourrions considérer par la suite une concentration critique de recouvrement des chaînes, c^* égale approximativement à l'inverse de la viscosité intrinsèque : $c^* \approx 1/[\eta]$.

3.3.2. Comportement des polymères associatifs mono et bigreffé

Le nombre important de paramètres à étudier, 5 échantillons de polymère, l'effet de la température et l'effet de la salinité, nous ont conduit à cerner préalablement quelques

constantes. Nous avons vu précédemment que l'ajout de NaCl dans une solution de polyélectrolyte associatif induit une compétition entre les effets hydrophobe et électrostatique et que selon la prépondérance de l'un ou l'autre effet, on note une augmentation ou une diminution de la viscosité. Dans cette partie, notre objectif étant d'étudier l'effet du bigreffage sur les propriétés associatives, nous avons cherché à nous placer à une concentration en NaCl pour laquelle l'effet des groupements hydrophobes prédomine. L'effet de l'augmentation de la force ionique sur la viscosité relative d'une solution de polymère précurseur (de $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol et $I_p = 2,0$) et de son homologue associatif (2% C12), à une concentration et une température constantes égales respectivement à 10 g/L et 25°C, est représenté sur la **figure 4.6**.

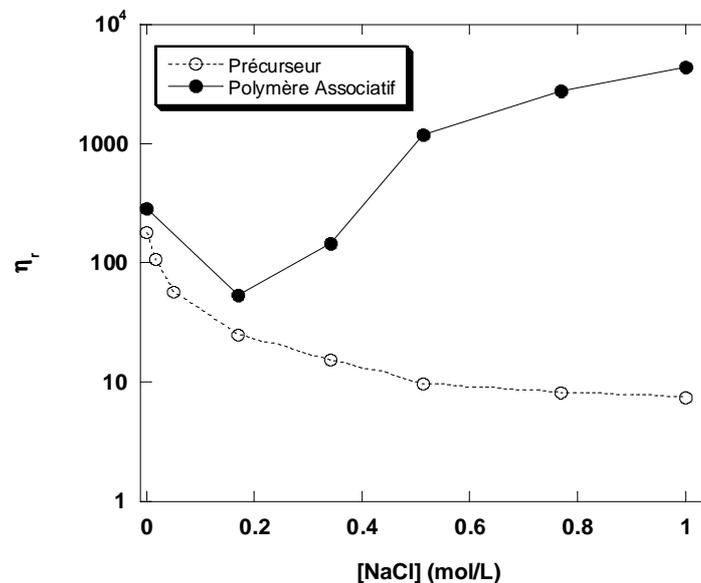


Figure 4.6 : Evolution de la viscosité relative d'un PAA et de son homologue associatif (2% C12) lors de l'augmentation de la salinité à $C_p = 10$ g/L et $T = 25^\circ\text{C}$

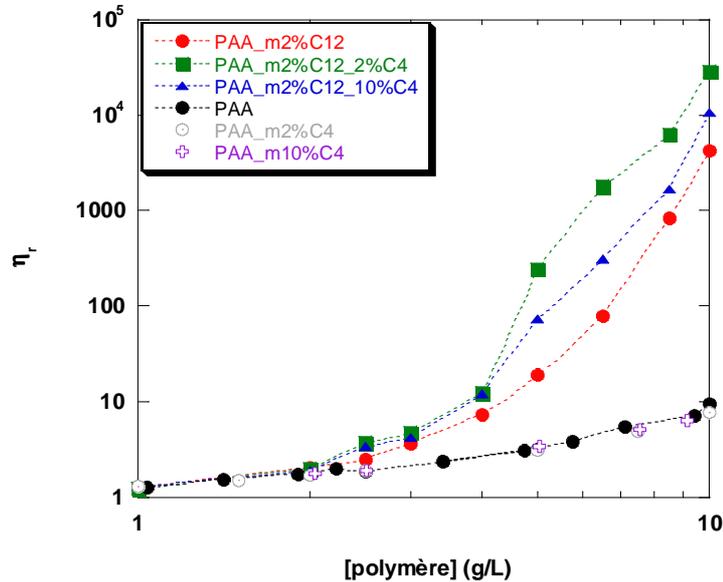
Dans le cas du polymère précurseur, l'observation de la **figure 4.6** montre bien une diminution de la viscosité lorsque l'on augmente la concentration en NaCl, ce dernier jouant bien son rôle, celui d'écranter les charges électrostatiques présentes le long de la chaîne de polymère. On remarque que l'on atteint une viscosité quasi constante à partir d'une salinité de 0,77 mol/L.

Dans le cas du polymère associatif, l'observation de la **figure 4.6** met bien en évidence cette compétition existant entre les effets hydrophobe et électrostatique. On remarque que l'ajout de NaCl provoque dans un premier temps la diminution de la viscosité lorsque l'on passe d'une concentration saline de 0 à 0,171 mol/L, liée à la prédominance des interactions électrostatiques. Puis l'augmentation de la salinité à une concentration égale à 0,342 mol/L provoque une augmentation de la viscosité (par rapport à celle à 0,171 mol/L), sans toutefois dépasser celle de la solution de polyélectrolyte associatif sans sel ; cela montre ainsi la compétition existant entre ces deux effets. Au dessus d'une salinité égale à 0,77 mol/L, on observe que la viscosité de la solution dépasse celle obtenue sans sel, montrant ainsi la prédominance des interactions hydrophobes. On peut donc conclure de cette étude qu'à partir d'une salinité égale à 0,77 mol/L, l'effet hydrophobe prédomine sur l'effet polyélectrolyte. Pour ces raisons, nous avons mené la comparaison de nos polymères précurseur, associatifs mono et bigreffés à une salinité de 1 mol/L et une température de 25°C.

Les résultats en termes d'effet épaississant en fonction de la concentration sont reportés sur la **figure 4.7**, et montre clairement que :

- Les courbes du polymère modifié seulement avec des chaînes en C4 (2 et 10%) et celle du précurseur sont superposables. On n'observe aucun effet lorsque l'on ajoute seulement des chaînes en C4 par rapport au polymère précurseur. Les chaînes alkyle en C4 sont trop courtes pour former à elles seules des interactions interchaînes hydrophobes. Ce résultat corrobore l'étude en milieu dilué, qui avait montré que la présence de chaînes alkyle en C4 sur la chaîne de PAA, n'influçait pas la viscosité intrinsèque montrant ainsi que ces courtes chaînes ne formaient pas à elles seules des interactions intrachaînes.
- Lorsque seulement 2% de chaînes alkyle en C12 sont présentes sur la chaîne de polymère, on observe un comportement épaississant classique, *i.e.* une augmentation monotone de la viscosité beaucoup plus accentuée par rapport à son homologue non-modifié lorsque l'on augmente la concentration en polymère.
- On note une influence de l'ajout de courtes chaînes sur les propriétés associatives, puisque l'augmentation de viscosité est encore plus accentuée lorsque l'on ajoute 2% de

chaînes en C4 à 2% de C12. Par contre on note que cette accentuation ne suit pas la teneur en C4, elle croît selon l'ordre suivant : 0%, 10% et 2% de C4 incorporé à 2% de C12.



**Figure 4.7 : Effet du bigreffage ([NaCl] = 1 mol/L et T = 25°C)
M_w = 1,1 x 10⁶ g/mol**

On peut déduire de ces résultats, que les chaînes en C4 sont trop courtes pour former à elles seules des agrégats hydrophobes, mais combinées à de longues chaînes alkyle en C12 elles peuvent participer aux interactions hydrophobes et ainsi améliorer les propriétés associatives d'un monogreffé.

Précédemment, nous avons montré que l'incorporation de chaînes alkyle en C4 sur une chaîne comportant des chaînes alkyle en C12 diminuait considérablement la viscosité intrinsèque des solutions de polymères (**tableau 4.3**), prouvant la participation des chaînes alkyles en C4 à l'association intra-chaîne des groupements hydrophobes. De façon similaire, on peut conclure que les chaînes alkyle en C4 participent à l'associativité interchaîne lorsque la concentration en polymère augmente. Le polymère monogreffé avec des chaînes alkyle en C4 a le même comportement que son précurseur montrant que les chaînes alkyle en C4 ne peuvent pas induire par elles seules des domaines hydrophobes suffisamment forts, *i.e.* capables de former une interaction suffisamment forte pour former des nœuds de réticulation physique. Cette conclusion est en accord avec l'effet recherché et correspond bien aux données de la littérature

où il a été montré par Magny *et al.*^[9], à une salinité de 0,86 mol/L, qu'un nombre minimal de 12 atomes de carbone était nécessaire dans le cas d'un PAA pour observer un effet macroscopique sur la rhéologie des solutions de polymères associatifs. Il a montré qu'un PAA comportant 3% de chaînes alkyle en C8 avait le même comportement que son précurseur ($M_w = 3,75 \times 10^5$ g/mol), alors que le même polymère modifié par 3% de chaînes alkyle en C12 présentait des propriétés viscosifiantes.

On observe sur la **figure 4.7** que, contrairement au polymère ne contenant que des chaînes alkyle en C12, le comportement épaississant en fonction de la concentration des polymères contenant en plus du C4 est non-monotone. Sur la **figure 4.8** est représenté l'effet qu'apporte le C4, en représentant l'évolution du rapport de viscosité du bigreffé par rapport au monogreffé en fonction de la teneur en chaînes alkyle en C4 et de la concentration.

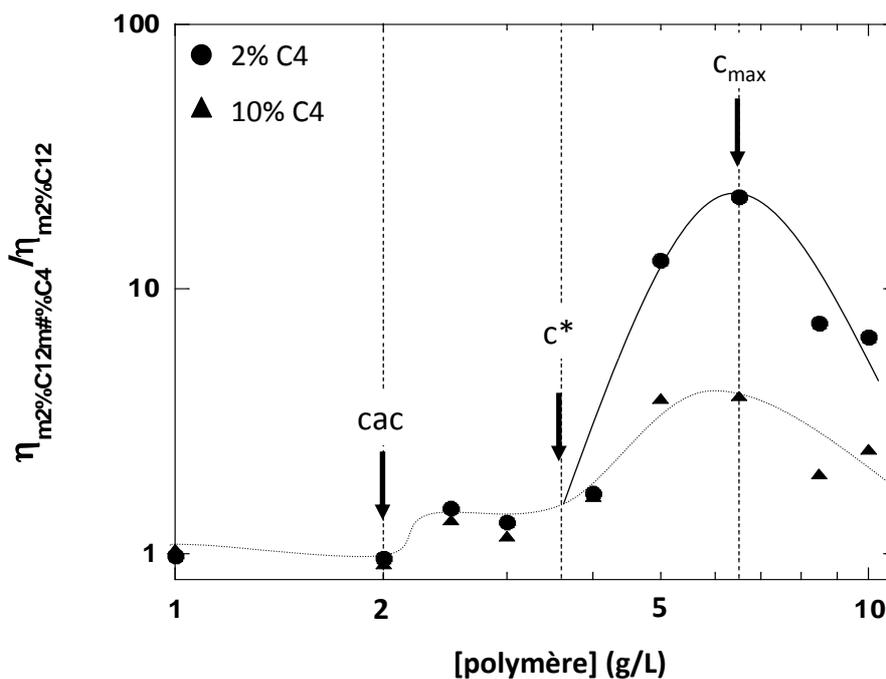


Figure 4.8 : Effet de l'ajout de C4 sur une chaîne de PAA associatif comportant 2%C12, $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol, $T=25^\circ\text{C}$ et $[\text{NaCl}] = 1$ mol/L

L'effet associatif est caractérisé généralement par une concentration d'association critique, cac, qui est définie comme la concentration à partir de laquelle la viscosité augmente

brutalement par rapport à son homologue non-modifié. Pour nos systèmes, cette cac, de l'ordre de 2 g/L, est similaire dans le cas des polymères mono et bigreffés ; il n'y a pas de différence significative. La concentration de recouvrement du polymère précurseur (c^*) à cette salinité est de 3,6 g/L.

Les variations non-monotones du rapport de viscosité illustrées sur la **figure 4.8** montrent :

- Une augmentation légèrement plus accentuée de la viscosité des polymères bigreffés par rapport au monogreffé à partir de la cac et jusqu'à une concentration correspondant à la c^* du précurseur : l'augmentation d'environ 30% est supérieure à la précision expérimentale.
- Cette première augmentation est suivie d'une augmentation plus accentuée de la viscosité jusqu'à un maximum correspondant à c_{max} sur la **figure 4.8**. L'effet est plus prononcé pour un bigreffé à 2%C4 que 10%C4. Les viscosités à c_{max} pour les polymères bigreffés avec 2%C4 et 10%C4 sont respectivement 22 et 4 fois plus élevées que leur homologue monogreffé en C12.
- A partir de c_{max} , le rapport de viscosité des polymères bigreffés décroît sans pour autant atteindre 1, dans le domaine de concentration exploré.

Les variations monotones et non-monotones des viscosités illustrées sur les **figures 4.7 et 4.8** peuvent s'expliquer de la manière suivante :

- Avant la cac, les copolymères sont en régime dilué, la viscosité intrinsèque décroît avec la teneur en C4.
- De la cac à c^* de l'homopolymère précurseur, on note l'apparition de domaines hydrophobes principalement due à l'associativité des greffons hydrophobes en C12. Les interactions intrachaînes basculent progressivement vers de l'interchaîne pour former des agrégats hydrophobes. Il n'y a pas recouvrement de ces agrégats mais une augmentation de la masse molaire apparente de ces agrégats qui se traduit par une augmentation de viscosité. Cette augmentation est d'autant plus sensible dans le cas des

bigreffés et montre la participation des C4 aux interactions inter-chaînes. Dans ce domaine de concentration, le réseau physique tridimensionnel formé par les domaines hydrophobes interchaînes n'est pas encore en place.

- A partir de la c^* , la bascule intra/inter se poursuit pour le monogreffé de façon similaire aux comportements décrits dans la littérature et se traduit par une augmentation progressive de la viscosité jusqu'à l'obtention d'un gel physique. On peut parler d'effet coopératif. Dans le cas des polymères bigreffés, ce basculement est plus prononcé et la viscosité augmente plus rapidement avec la concentration jusqu'à c_{\max} . On observe une augmentation plus importante du rapport de viscosité, surtout dans le cas du bigreffé avec 2% C4, montrant ainsi un accroissement de l'effet coopératif dû aux courtes chaînes. Cet accroissement de coopérativité n'est pas fonction de la teneur en C4 car il est d'autant plus faible que la teneur en C4 augmente. Il semblerait que cet effet soit optimal pour une teneur intermédiaire en C4 comprise entre 0 et 10%. Un excès de C4 peu inhiber cet accroissement de coopérativité. Plusieurs auteurs^[24-26] ont montré qu'il existe un taux de modification optimal pour obtenir un effet rhéologique maximal en raison de la compétition entre les associations inter et intrachaînes. La présence de 10% de chaînes alkyle en C4, induit plus d'interactions intrachaînes que dans le cas où l'on a seulement 2% de courtes chaînes.
- A $c > c_{\max}$: la viscosité des bigreffés reste supérieure à la viscosité de leur homologue monogreffé, le rapport des viscosités diminue et la viscosité tend vers celle de son homologue monogreffé quand la concentration augmente. Les concentrations supérieures à 10 g/L n'ont pas été explorées du fait de la viscosité très élevée des solutions qui atteint des valeurs 10^4 fois supérieures à la viscosité de l'eau, alors que les solutions de polymère précurseur et de leur homologue monogreffé en C4 fournissent des viscosités seulement 10 fois supérieures à celle de l'eau. Dans ce domaine de concentrations, les chaînes sont interpénétrées et le réseau tridimensionnel se met en place, un gel physique apparaît et nécessiterait des mesures de rhéologie en mode oscillatoire (détermination des modules G' et G''). En d'autres termes, dans le domaine de concentration supérieure à c_{\max} où les propriétés dynamiques des solutions sont principalement gouvernées par l'enchevêtrement des chaînes et les dimensions caractéristiques du réseau physique formé, les différences de comportement

rhéologique entre mono et bigreffé tendent à devenir négligeables.

Cette image de l'associativité qui s'opère dans les systèmes bigreffés permet une explication qualitative des phénomènes épaississants observés et mériterait une approche plus quantitative en s'appuyant sur un nombre de copolymères bigreffés plus important en considérant à la fois des teneurs en C12 identiques associées à une variation en C4 mais aussi une variation en C4 associée à une teneur totale en groupement hydrophobe constante. Une approche théorique permettrait de consolider l'explication basée sur la coopérativité.

3.3.3. Effet de la température/salinité

Dans cette partie nous ne nous intéresserons qu'à un précurseur, son homologue monogreffé (2% C12) et un bigreffé (2% C12 et 2% C4). La masse molaire moyenne en masse du précurseur est de $1,11 \times 10^6$ g/mol. Notre étude porte sur l'effet de la concentration en sel et de la température sur les propriétés d'écoulement de nos polymères. Dans la gamme de concentration explorée lors de l'étude de cette famille de polymères à une salinité de 1 mol/L, on obtient dans le cas du polymère monogreffé pour une concentration en polymère égale à 10 g/L, la même viscosité que son homologue bigreffé (avec 2% C12 + 2% C4) à une concentration comprise entre 6,5 et 8,5 g/L (**figure 4.7**). Nous avons choisi de comparer le réseau physique obtenu à 10 g/L dans le cas du monogreffé, et à 6,5 g/L dans le cas du bigreffé (viscosité proche de celle du monogreffé) pour laquelle on a vu précédemment un effet maximal des greffons en C4 dans la participation aux interactions interchaînes. Le pKa du PAA est de 4,75^[27]. Pour chacune des solutions préparées nous sommes à pH > 7 ; nous pouvons donc considérer que les chaînes de polymères sont totalement sous leur forme carboxylate. A cette concentration, nous sommes en milieu semi-dilué. Dans la littérature, l'augmentation de la température se traduit généralement, pour les solutions de polymères associatifs à des concentrations supérieures à la **cac**, par une diminution de viscosité^[2,17,18,28-32]. La diminution de la viscosité est essentiellement liée à la diminution du temps de vie des associations, sans que leur nombre soit affecté de manière significative. Nous proposons dans cette section de discuter les résultats obtenus en termes d'énergies d'activation.

Dans un premier temps, nous verrons pour chacun des polymères l'effet de la température sur la viscosité au plateau Newtonien, à des concentrations en NaCl de 0 et 1 mol/L. Ensuite nous discuterons des différences observées en terme d'énergies d'activation dans tout le domaine de salinité ($0 < [\text{NaCl}] < 1$).

3.3.3.1 Viscosité

Cette étude a été effectuée pour une gamme de salinités comprises entre 0 et 1M en NaCl. Par souci de lisibilité, nous avons représenté sur la **figure 4.9**, l'évolution du logarithme népérien des viscosités extrapolées à gradient nul (η_0) pour le polymère précurseur, le polymère modifié monogreffé et le polymère modifié bigreffé, seulement aux salinités extrêmes : 0 et 1 mol/L.

Dans le cas du polymère précurseur, l'augmentation de la salinité ou de la température induit toujours une diminution de la viscosité ; ce comportement est classique pour les polyélectrolytes.

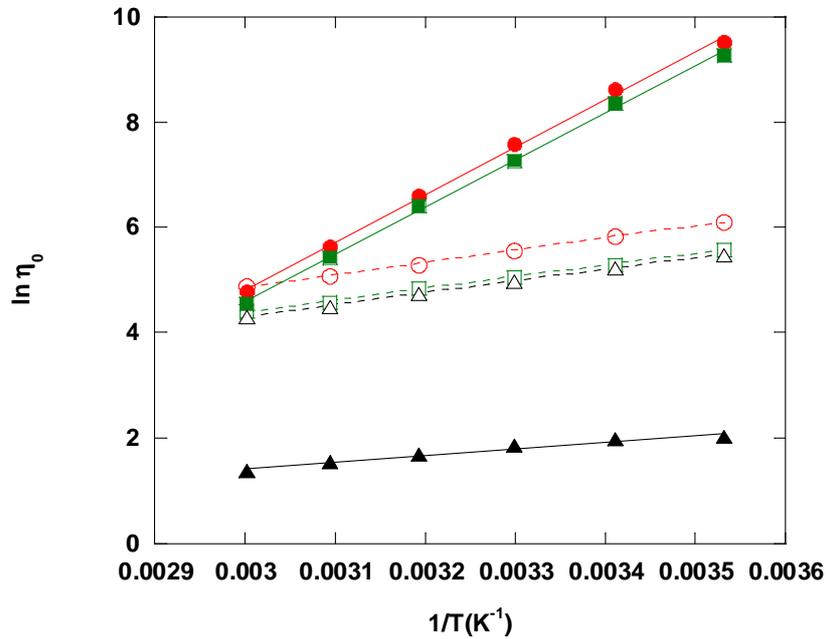
Dans le cas des polymères associatifs, l'augmentation de la température induit aussi toujours une diminution de la viscosité, montrant clairement une diminution des interactions interchaînes des groupements hydrophobes.

Sans sel, on remarque que les courbes du polymère précurseur et du bigreffé sont superposables, montrant qu'à cette concentration (6,5 g/L) les interactions inter ou intrachaînes des groupements hydrophobes du bigreffé sont absentes ou négligeables vis à vis de l'effet polyélectrolyte.

Par contre, sans sel le polymère monogreffé a pour chaque température explorée, une viscosité supérieure au polymère précurseur, montrant qu'à cette concentration (10 g/L) des interactions interchaînes des groupements hydrophobes sont présentes.

En présence d'une forte salinité, pour chaque température (comme l'étude effectuée à 25°C), le polymère monogreffé (à 10 g /L) a une viscosité légèrement plus importante que celle de son homologue bigreffé (à 6,5 g/L). Toutefois on note la même évolution des viscosités du polymère monogreffé et du polymère bigreffé, montrant que les forces des réseaux formés sont

semblables.



NaCl		Polymère
0M	1M	
△	▲	Précurseur à 10 g/L
○	●	Monogreffé à 10 g/L
□	■	Bigreffé à 6,5 g/L

Figure 4.9 : Evolution de $\ln \eta_0$ en fonction de $1/T$ dans le cas d'une solution de polymère précurseur (10 g/L), d'un monogreffé (10 g/L) et d'un bigreffé (10g/L) à 6,5 g/L pour différentes concentrations en NaCl. $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol ($10 < T < 60^\circ\text{C}$, représentation de type Arrhénius)

3.3.3.2. Energie d'activation

Actuellement, la plupart des travaux théoriques^[33-36] sur les polymères associatifs, met en évidence que le temps caractéristique des réseaux (τ_N) est proportionnel au temps de vie des « stickers » dans la jonction micellaires (τ_B). Ceci peut être exprimé par l'équation 1^[2] :

$$\tau_N \propto \tau_B = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{W}{RT}\right) \quad (1)$$

où τ_0 est le temps microscopique correspondant à la diffusion du sticker ($\tau_0 \sim 10^{-9}$ s)^[34] et W la

barrière potentielle qui dépend de l'énergie de liaison^[2,33-36].

De cette relation, on peut facilement comprendre que la dynamique du réseau va ralentir soit par l'augmentation de l'hydrophobie des « stickers » (énergie de liaison) soit par la diminution de la température. Ce qui est la caractéristique générale des solutions de polymère amphiphile dans l'eau ou en solution organique, sujet à des changements de température ; le temps de relaxation et la viscosité diminuent quand la température augmente. Plus l'énergie de liaison sera haute, plus la viscosité chutera lorsque la température augmentera.

Pour les solutions de polymère, l'équation d'Andrade (relation empirique de type Arrhénius) est généralement appliquée pour déterminer l'énergie d'activation des flux visqueux :

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Avec

T , la température (K)

R , la constante universelle des gaz parfaits est égale à $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

E_a , l'énergie d'activation absolue qui sera alors exprimé en kJ.mol^{-1}

A une constante

L'évolution de $\ln \eta$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est alors une droite dont la pente est $\frac{E_a}{R}$

Dans le cas des polymères associatifs, l'énergie d'activation peut être étroitement comparée à la barrière de potentielle des « stickers » (**équation 1 et 2**), soit $E_a \propto W$. L'énergie d'activation sera donc d'autant plus grande que l'énergie de liaison sera grande, c'est-à-dire qu'une augmentation de sa valeur impliquera que l'on a un renforcement des interactions interchaînes des groupements hydrophobes.

Dans le cas de petites molécules ou de polymère non-associatif, l'énergie d'activation représente la friction existant entre les molécules. Dans le cas de polymères associatifs, cette énergie d'activation absolue pourra donc être utilisée pour quantifier la force du réseau formé par les groupements hydrophobes, *i.e.* le renforcement des interactions interchaînes des

groupements hydrophobes.

Dans tous les cas, les variations « arrhéniennes » sont parfaitement linéaires et permettent de déterminer une énergie d'activation avec une précision de l'ordre de ± 2 à 5 %.

Sur la **figure 4.10** sont représentées les évolutions des énergies d'activation du polymère précurseur, de ses homologues mono- et bigreffé ainsi que celle du solvant (NaCl), en fonction de la concentration en NaCl.

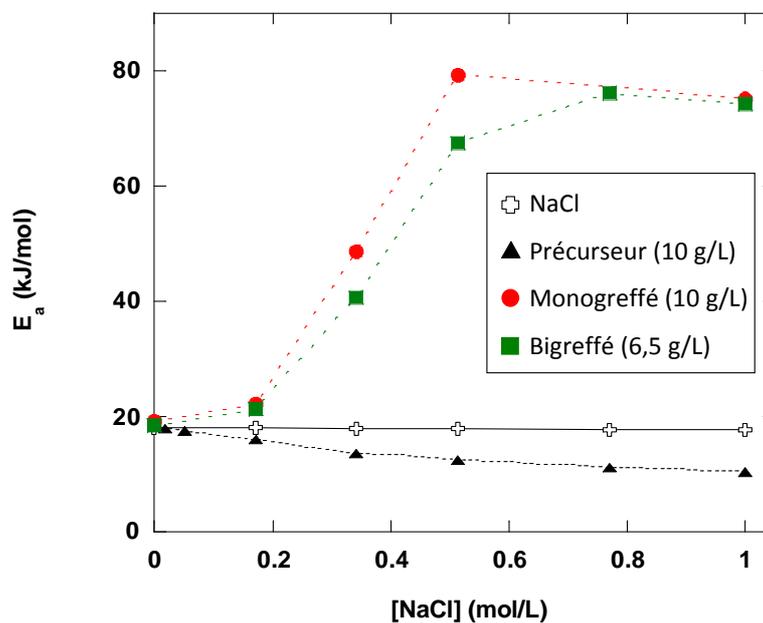


Figure 4.10 : Evolution des énergies d'activation en fonction de la force ionique du solvant [NaCl]. $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol

On remarque que l'évolution de l'énergie d'activation du solvant est quasiment constante. Elle est de l'ordre de 18 kJ/mol.

L'évolution de l'énergie d'activation du polymère précurseur a tendance à diminuer lorsque l'on ajoute du NaCl. L'énergie d'activation diminue peu, car comme on l'a vu précédemment il existe peu d'interaction polymère-polymère. Sans sel, sa valeur est proche de celle de l'eau pure puisqu'elle est de 18,6 kJ/mol. Ce résultat est cohérent avec l'étude effectuée par Hourdet *et al.*^[28] d'un PAA de masse molaire moyenne en masse de 175 000 g/mol, pour

lequel ils déterminent une énergie d'activation de 20 kJ/mol, pour une concentration en polymère d'environ 34 g/L. A une salinité de 1 mol/L, sa valeur diminue jusqu'à 10,3 kJ/mol. L'ajout de sel permet d'écranter les charges électrostatiques présentes le long de la chaîne de polymère. Nous travaillons à une concentration en polymère égale à 6,5 g/L supérieure à la c^* du PAA à 1 mol/L en NaCl, nous sommes donc en régime semi-dilué; il y a alors contact entre les différentes chaînes de polymère. L'augmentation de la salinité augmente donc la contraction des chaînes par effet polyélectrolyte, ainsi que leur individualisation, ce qui tend à diminuer la friction et augmenter la mobilité entre les macromolécules de polymère précurseur, et donc à diminuer l'énergie d'activation.

Dans le cas des polymères mono- et bigreffé, on observe dans les deux cas une augmentation de l'énergie d'activation jusqu'à une salinité de 0,5 mol/L, puis une diminution (très légère qui pourrait être presque prise comme une constante) à forte concentration en sel de cette énergie.

Sans sel, l'énergie d'activation des polymères associatifs est du même ordre que celle du polymère précurseur et du solvant. Sans sel, on peut conclure qu'à cette concentration en polymère le réseau des groupements hydrophobes est faible par rapport au réseau enchevêtré du polymère précurseur.

De 0,2 à 0,5 mol/L de NaCl, l'énergie d'activation augmente, ce qui nous permet de déduire que l'augmentation de la salinité entraîne un renforcement des interactions interchaînes des groupements hydrophobes.

A forte salinité (supérieure à 0,5 mol/L), cette énergie d'activation devient très forte (supérieure à 70 kJ/mol), montrant ainsi que le réseau intermoléculaire des groupements hydrophobes est fort. Le fait que cette énergie d'activation n'augmente plus après une concentration en NaCl de 0,5 mol/L montre que la force du réseau mis en place reste constante.

Pour des salinités comprises entre 0,3 et 0,5 mol/L on observe une énergie d'activation plus importante dans le cas du polymère monogreffé. A fortes salinités (> à 0,7 mol/L) les énergies d'activation des deux polymères sont identiques. Ce résultat montre que la participation des chaînes alkyle de 4 atomes de carbone aux interactions interchaînes nécessite une forte quantité de NaCl. A faible salinité, on peut penser que celui-ci se comporte comme un polymère monogreffé à une concentration de 6,5 g/L; les chaînes en C4 ne participant pas ou

peu aux interactions interchaînes. Alors qu'à forte salinité ; une solution de polymère bigreffé à concentration égale à 6,5 g/L se comporte comme une solution de son homologue monogreffé à 10 g/L. Grâce au bigreffage, on obtient pour une concentration moins importante en polymère, les mêmes propriétés qu'un polymère monogreffé, sans risquer l'insolubilité de notre polymère.

3.4. COMPORTEMENT NON NEWTONIEN

Sur la **figure 4.11** est reportée pour un polymère associatif bigreffé (par 2% de chaînes alkyle en C12 et 2% de chaînes alkyle en C4), dont le polymère précurseur a pour caractéristiques $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol et $I_p = 2,0$, l'évolution de la viscosité relative en fonction du gradient de vitesse pour différentes concentrations en polymère comprises entre 1 et 10 g/L. Cette étude a été effectuée à salinité et température constantes respectivement égales à 1 mol/L et 25°C. Cette figure nous permet de mettre en évidence le comportement non newtonien des polymères modifiés en fonction de la concentration. Nous verrons par la suite que différents facteurs peuvent jouer sur le comportement non newtonien d'un polymère associatif, comme la salinité et la température.

Dans cette partie nous nous intéresserons à l'évolution des différents gradients caractéristiques des polymères associatifs $\dot{\gamma}_R$ et $\dot{\gamma}_{max}$, définis lors de l'introduction et représenté sur la **figure 4.12**.

- $\dot{\gamma}_R$ est le gradient à partir duquel le régime rhéoépaississant commence.

- $\dot{\gamma}_{max}$ est le gradient de vitesse pour lequel on atteint la viscosité maximale.

- R est le rapport de la viscosité maximale sur la viscosité newtonnienne, soit $R = \frac{\eta_{max}}{\eta_{\gamma \rightarrow 0}}$

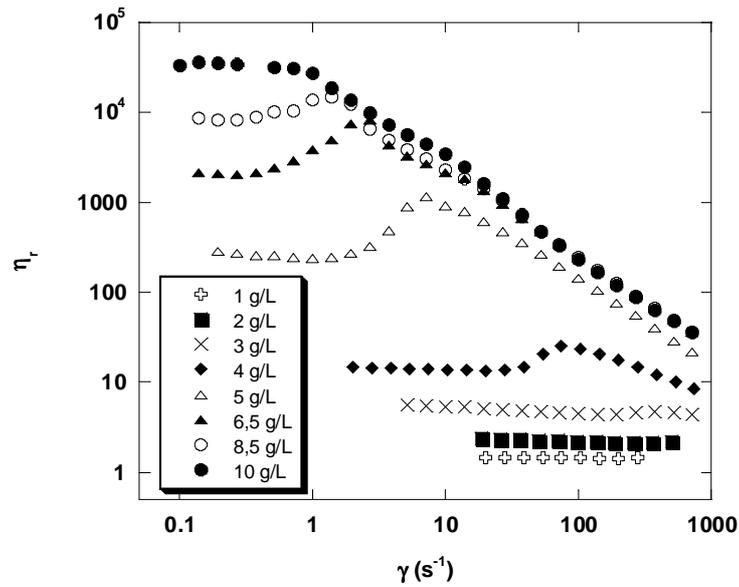


Figure 4.11 : Evolution de la viscosité relative en fonction du gradient de vitesse d'une solution de polymère associatif bigreffé (2% C12 +2% C4) de concentration comprise entre 1 et 10 g/L, $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol, $[NaCl] = 1$ mol/L, $T = 25^\circ C$

L'étude des différents gradients n'est effectuée que dans le cas des polymères modifiés, car seul ce type de polymère présente ce comportement spécifique ($\dot{\gamma}_R$ et $\dot{\gamma}_{max}$) comme nous le montre la **figure 4.12**. Les polymères associatifs étudiés ont été obtenus à partir du même polymère précurseur, ayant comme caractéristiques $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol et $I_p = 2,0$. La teneur en chaîne alkyle en C12 est constante et égale à 2%. La teneur en chaîne alkyle en C4 est soit 0, soit 2, soit 10%.

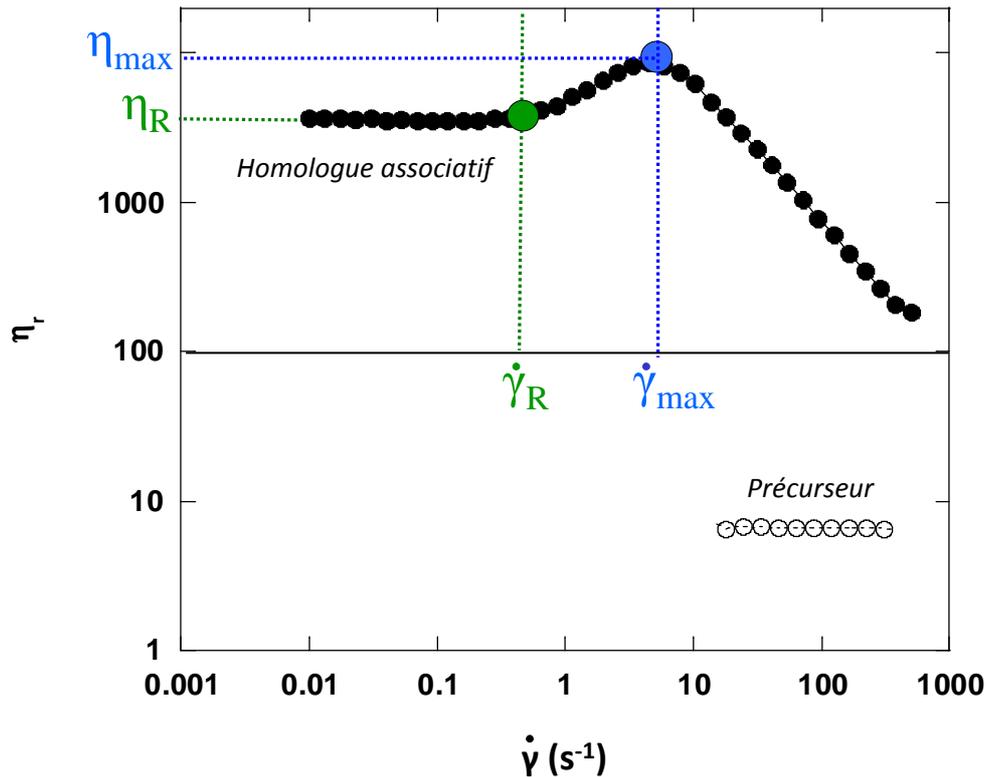


Figure 4.12 : Effet du gradient de vitesse sur la viscosité relative d'un précurseur et de son homologue associatif ($C_p = 6,5 \text{ g/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ mol/L}$)

Nous examinerons successivement :

- Les évolutions des caractéristiques d'écoulement en fonction de la concentration pour trois copolymères, un polymère monogreffé comportant 2% de chaînes alkyle en C12 et deux polymères bigreffés comportant aussi 2% de chaînes alkyle en C12 et soit 2, soit 10% de chaînes alkyle en C4. Cette étude est effectuée à température et salinité constantes respectivement égales à 25°C et 1 mol/L . Le polymère précurseur a comme caractéristiques $M_w = 1,1 \times 10^6 \text{ g/mol}$ et $I_p = 2,0$.

- Les évolutions des caractéristiques d'écoulement en fonction de la température (comprise entre 10 et 60°C) et de la salinité (comprise entre 0 et 1 mol/L) pour une concentration donnée en polymère monogreffé égale à 10 g/L et en polymère bigreffé égale à $6,5 \text{ g/L}$. Deux polymères associatifs seront étudiés ; un polymère monogreffé avec 2% de chaînes alkyle en C12 et un polymère bigreffé avec 2% de chaînes alkyle en C12 et 2% de chaînes alkyle en C4.

3.4.1. Effet du bigreffage

Cette étude effectuée à salinité et température constantes respectivement égales à 1 mol/L et 25°C porte sur la comparaison de 3 polymères mono- et bigreffé, modifiés avec 2% de chaînes alkyle en C12. L'évolution des différents gradients en fonction de la concentration en polymère est représentée sur la **figure 4.13**.

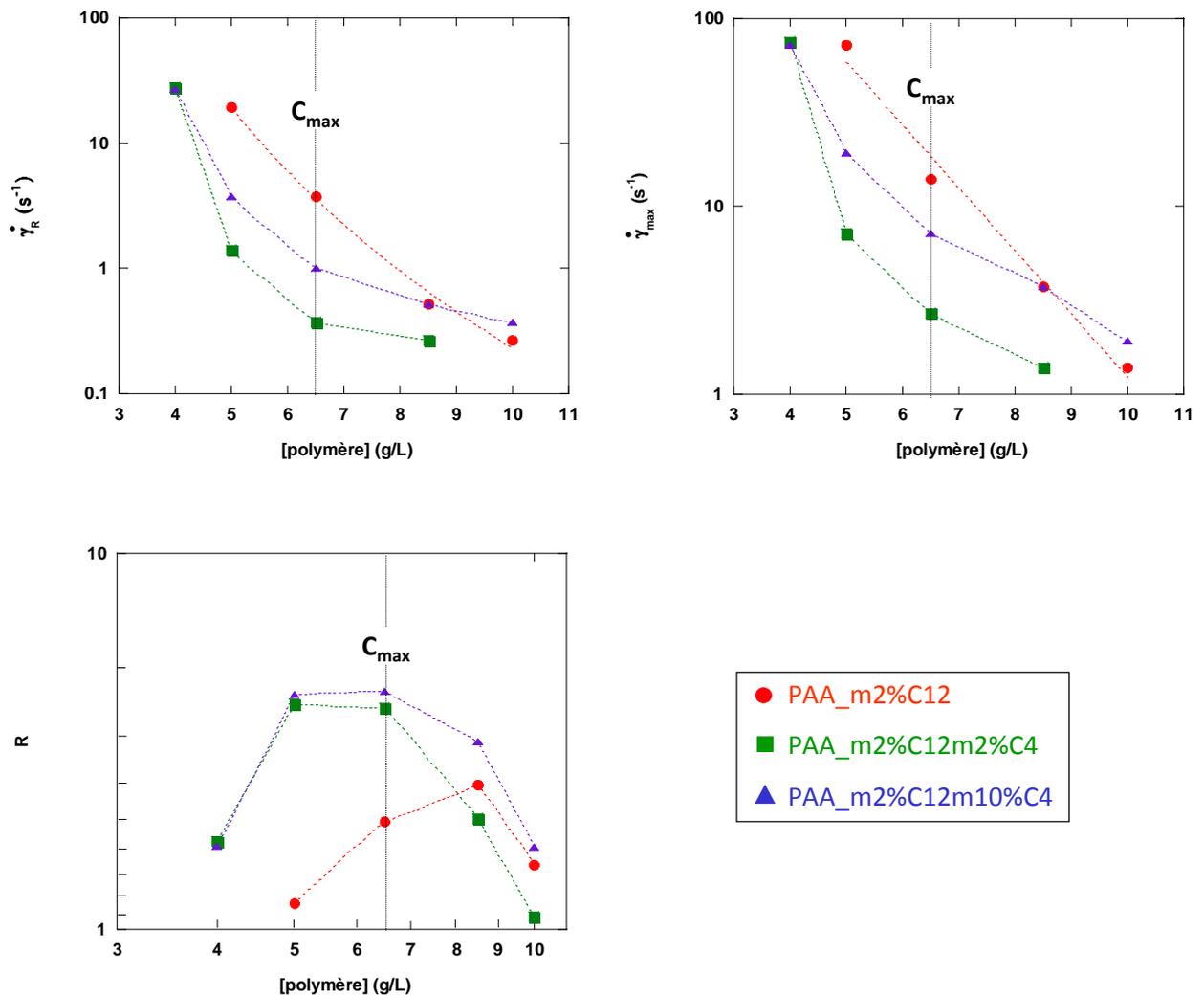


Figure 4.13 : Evolution des différents gradients et de R en fonction de la concentration en polymère, à $T = 25^\circ\text{C}$ et $[\text{NaCl}] = 1 \text{ mol/L}$. $M_w = 1,1 \times 10^6 \text{ g/mol}$

L'étude de $\dot{\gamma}_R$ et $\dot{\gamma}_{\max}$, montre que dans chacun des cas, leur valeur diminue lorsque l'on augmente la concentration. L'augmentation de la concentration en polymère augmente la probabilité de rencontre des groupements hydrophobes, il faut donc appliquer un gradient moins important pour faire basculer les interactions des groupements hydrophobes d'intra- en interchaînes sous l'effet du cisaillement.

$\dot{\gamma}_R$ et $\dot{\gamma}_{\max}$ apparaissent à plus bas gradient dans le cas des polymères bigreffés, la tendance semble respecter les observations faites au plateau newtonien. On a vu précédemment qu'à partir de la concentration c^* du polymère précurseur, on a un accroissement de l'effet coopératif. Cet effet coopératif dans la formation des domaines hydrophobes s'accompagne d'un rhéoépaississement à plus bas gradient, vu que cet effet serait lié à l'allongement des chaînes sous l'effet du cisaillement, favorisant ainsi les interactions interchaînes vis-à-vis des intra.

R augmente puis diminue avec la concentration dans tous les cas. Son maximum est obtenu pour une concentration égale à la c_{\max} (6,5 g/L) dans le cas des polymères bigreffés. Dans le cas du polymère monogreffé son maximum est obtenu pour une concentration en polymère plus importante égale à 8,5 g/L.

3.4.2. Effet de la salinité/température

Dans cette section et la suivante nous présenterons les résultats obtenus pour le polymère bigreffé (2% C12 + 2% C4) à la concentration C_{\max} observée précédemment (6,5 g/L) ; on observe la même tendance dans le cas du monogreffé (à 10 g/L ; résultats non présentés). L'effet de la salinité sur les différents gradients a été étudié pour des températures comprises entre 10 et 60°C et est reporté sur la **figure 4.14**.

Les valeurs des gradients diminuent lorsque la salinité augmente, ceci mettant en évidence que NaCl renforce les interactions interchaînes des groupements hydrophobes.

Pour une salinité donnée, quand la température augmente, la valeur des gradients caractéristiques suit la même tendance, mettant ainsi en évidence la diminution des interactions

interchaînes des groupements hydrophobes.

A cette concentration en polymère, la température diminue l'effet épaississant (comme pour le plateau newtonien) et la salinité le renforce. Plus précisément, quelle que soit la température, l'effet rhéoépaississant est inexistant pour des concentrations en sel inférieures ou égales à 0,5 mol/L sauf pour 10°C. Dans ces systèmes il faut une certaine concentration en sel pour que l'effet épaississant prédomine sur l'effet polyélectrolyte.

Pour ce qui est de la variation de R , à la concentration utilisée (6,5 g/L), l'incertitude sur les viscosités ne permet pas de dégager avec certitude une tendance, apparemment l'intensité du phénomène rhéoépaississant suit le même comportement que les gradients de vitesse. Elle augmente d'autant plus que la salinité est grande et la température faible.

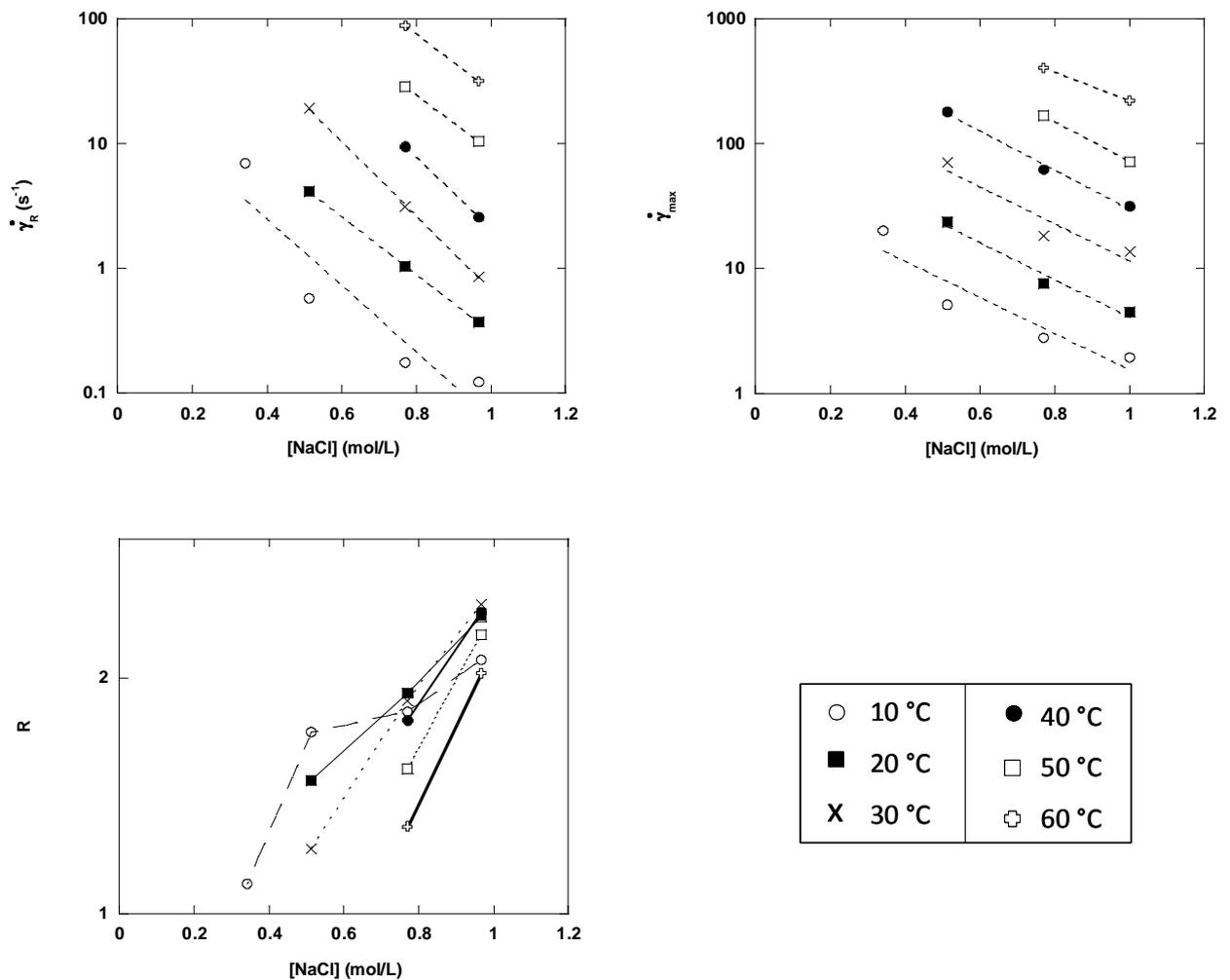


Figure 4.14 : Effet de la salinité dans le cas du bigreffé 6,5 g/L sur les différents gradients pour $10 < T < 60^\circ\text{C}$. $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol

3.4.3. Etude de l'énergie d'activation associée à $\dot{\gamma}_R$ et $\dot{\gamma}_{\max}$

Dans cette section nous présenterons les résultats obtenus pour le polymère bigreffé (2% C12 + 2% C4) à la concentration C_{\max} observée précédemment (6,5 g/L); on observe la même tendance dans le cas du monogreffé (à 10 g/L). L'effet de la température sur les différents gradients a été étudié pour des salinités comprises entre 0 et 1 mol/L et est reporté sur la **figure 4.15**.

L'inverse des gradients de vitesse représente un temps caractéristique pour lequel nous proposons de le relier à la température par une relation de type Arrhenius :

$$\frac{1}{\dot{\gamma}} = A_{\tau} \exp\left(\frac{E_{\tau}}{RT}\right) \quad (3)$$

Avec

T , la température (K)

R , la constante universelle des gaz parfaits est égale à $8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

E_{τ} , l'énergie d'activation associée soit à $\dot{\gamma}_R$ soit à $\dot{\gamma}_{\max}$ qui sera alors exprimée en kJ.mol^{-1}

A_{τ} une constante

Ce choix s'est imposé par l'absence de données dans la littérature. A notre connaissance, aucune étude n'a proposé une corrélation entre les gradients caractéristiques et la température.

$E_{\tau}\left(\dot{\gamma}_R\right)$ et $E_{\tau}\left(\dot{\gamma}_{\max}\right)$ peuvent correspondre, à l'énergie qu'il faut fournir pour que les greffons hydrophobes présents dans un domaine intrachaîne en sortent et participent aux interactions interchaînes.

Sur la **figure 4.15**, on observe bien la tendance linéaire décrite par la relation (3).

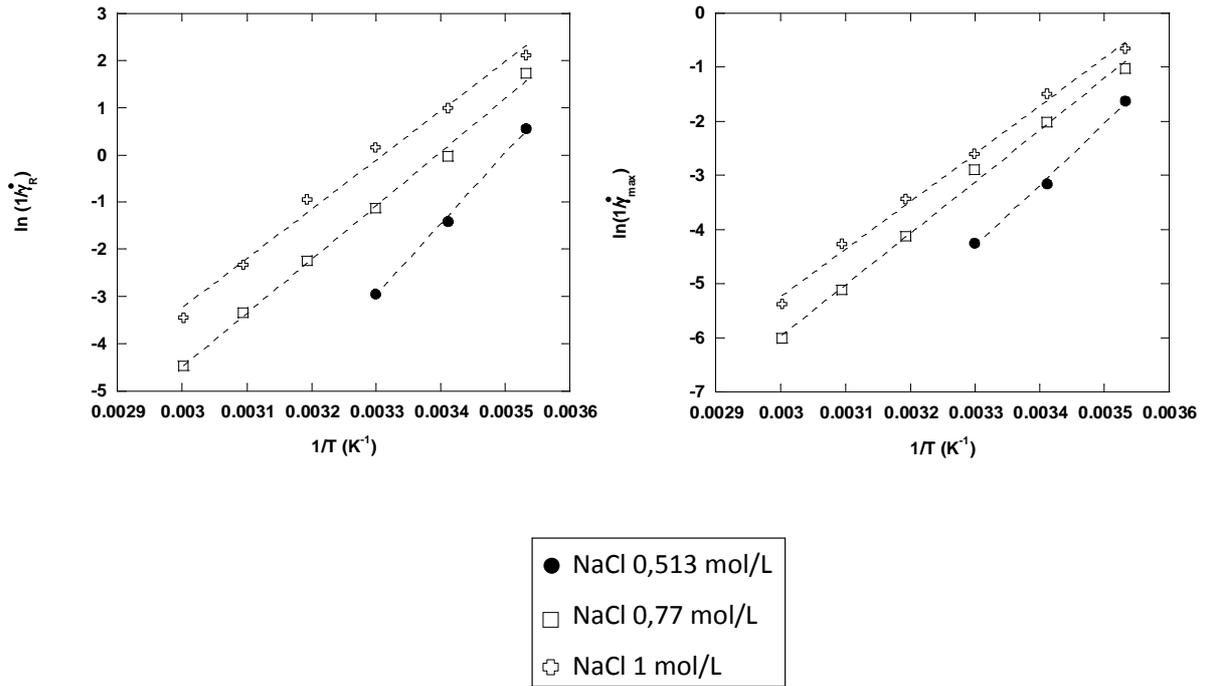


Figure 4.15 : Evolution du ln des différents gradients en fonction de l'inverse de la température pour $0 < [NaCl] < 1$ mol/L (tracé de typer Arrhénius)

Nous avons représenté sur la **figure 4.16** les énergies calculées pour les salinités de 0,77 et 1 mol/L.

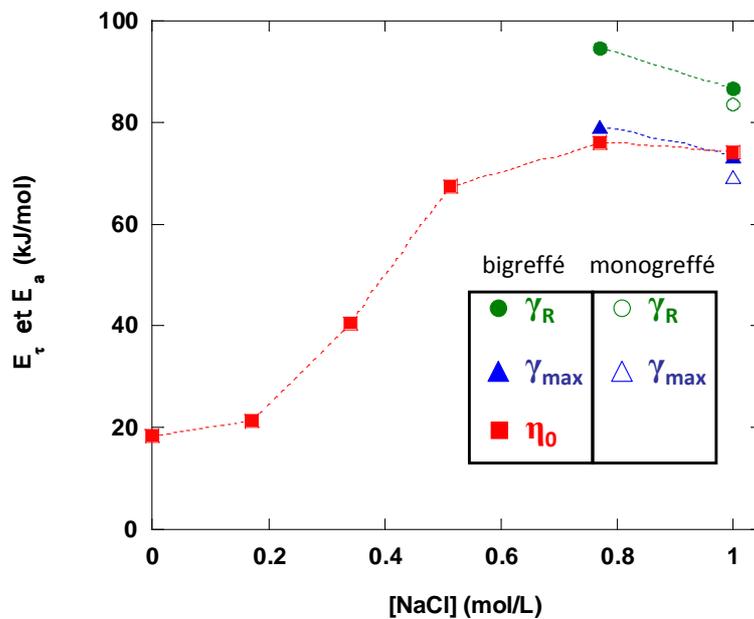


Figure 4.16 : Evolution de E_τ et E_σ en fonction de [NaCl]

Disposant seulement de 3 points pour la salinité de 0,513 mol/L, nous avons jugé imprécis la détermination de l'énergie associée aux gradients caractéristiques. Sur le même graphique sont reportés les résultats obtenus lors de la détermination de l'énergie d'activation associée à la viscosité à gradient nul et l'énergie d'activation associée aux gradients du polymère monogreffé à une salinité de 1 mol/L (0,77 mol/L n'ayant pas été étudiée dans le cas du monogreffé).

Dans le cas du polymère bigreffé, les énergies d'activation associées à $\dot{\gamma}_R$ et $\dot{\gamma}_{\max}$ diminuent sensiblement lorsque l'on augmente la concentration en NaCl. Le fait que ces énergies diminuent avec l'augmentation de la salinité montre qu'il faut fournir moins d'énergie pour qu'un greffon présent dans un domaine intrachaîne se déplace dans un domaine interchaîne, lorsque l'on a une plus forte salinité. Ces résultats corroborent ainsi le fait que NaCl facilite et renforce les agrégations hydrophobes interchaînes alors que la température a pour principal effet de diminuer les interactions interchaînes. On peut toutefois comme dans le cas du calcul de l'énergie d'activation associée à la viscosité à gradient nul, considérer ces variations comme constante et conclure que le réseau mis en place est stable à partir de 0,77 mol/L.

Si l'on compare à une concentration saline de 1M, les énergies associées à $\dot{\gamma}_R$ et $\dot{\gamma}_{\max}$ des polymères mono- et bigreffés ; celles du polymère monogreffé sont sensiblement inférieures montrant qu'il faut fournir un peu moins d'énergie dans le cas du polymère monogreffé que du polymère bigreffé pour qu'un greffon présent dans un domaine intrachaîne se déplace dans un domaine interchaîne ; ceci étant certainement dû au fait que la solution de monogreffé est plus concentrée, d'où les chaînes de polymères plus proches les unes des autres. Toutefois, on peut considérer que ces énergies associées sont du même ordre de grandeur pour le monogreffé (à 10 g/L) et le bigreffé (à 6,5 g/L), et conclure que les deux systèmes sont semblables.

4. CONCLUSION

L'étude en milieu dilué des PAA (polymère précurseur) et de leurs homologues associatifs:

- nous a permis de vérifier que les PAA suivent le comportement classique de polyélectrolytes décrit dans la littérature et d'étendre la loi de Mark Houwink dans un domaine de masse molaire plus élevée, soit $[\eta] = 0,0113.M_w^{0,8}$ à 25°C, 0,1mol/L en NaCl et $2.10^5 < M_w < 2.10^6$ g/mol.
- nous a permis de démontrer que l'ajout seul de chaînes alkyle en C4 sur une chaîne de PAA n'influence pas les propriétés viscosimétriques de ce dernier. Ces chaînes sont trop courtes pour former à elles seules des groupements hydrophobes intrachaînes, mais combinées à des chaînes alkyle en C12, elles participent aux interactions intrachaînes des groupements hydrophobes.
- la comparaison des viscosités intrinsèques d'un polymère précurseur et de son homologue associatif, a permis de montrer le rôle de la salinité sur la prédominance de l'effet polyélectrolyte ou associatif en milieu dilué: à une salinité de 0,342 mol/L l'effet polyélectrolyte prédomine, ce qui se traduit par des interactions intrachaînes négligeables dans le cas du polymère modifié alors qu'à une salinité de 1 mol/L ce sont les interactions intrachaînes des groupements hydrophobes qui prédominent.

L'étude en milieu semi-dilué des PAA (polymère précurseur) et de leurs homologues associatifs a montré le rôle du bigreffage sur les propriétés viscosimétriques et le comportement de ce dernier en fonction de la salinité et de la température:

- tout comme l'étude en milieu dilué, cette étude a montré que l'ajout seul de chaînes alkyle en C4 sur une chaîne de PAA n'influe pas sur les propriétés viscosimétriques du PAA. Celles-ci sont trop courtes pour former à elles seules des agrégats hydrophobes, mais combinées à de longues chaînes alkyle en C12 elles peuvent participer aux interactions interchaînes des groupements hydrophobes et ainsi améliorer les propriétés associatives d'un monogreffé. Les chaînes alkyle en C4 participent à l'associativité interchaîne lorsque la concentration en

polymère augmente

- on a observé que contrairement à un PAA monogreffé (en C12), des PAA bigreffés par des chaînes en C12 et C4 présentent un comportement non-monotone de la viscosité en fonction de la concentration. Lorsque l'on étudie l'effet qu'apporte le C4, en représentant l'évolution du rapport de viscosité du bigreffé par rapport au monogreffé en fonction de la teneur en chaîne alkyle en C4 et de la concentration, on observe 4 zones, délimitées par 3 concentrations particulières, la c_{ac} (concentration d'agrégation critique) la c^* (concentration de recouvrement), et c_{max} (concentration pour laquelle on obtient un rapport de viscosité maximal). Cette représentation montre qu'avant la c_{ac} , les copolymères sont en régime dilué, la viscosité intrinsèque décroît avec la teneur en C4. De la c_{ac} à c^* de l'homopolymère précurseur, les interactions intrachaînes des groupements hydrophobes des chaînes alkyle en C12 basculent en interaction interchaînes. A partir de la c^* , les groupements alkyle en C4 commencent à participer aux interactions interchaînes ; on peut parler d'effet coopératif. Dans le cas des polymères bigreffés, ce basculement est plus prononcé et la viscosité augmente plus rapidement avec la concentration jusqu'à c_{max} . On observe une augmentation plus importante du rapport de viscosité dans le cas du bigreffé avec 2%C4, mettant en évidence qu'il existe un taux optimal de C4 compris entre 0 et 10%. Un excès de C4 peut inhiber cet accroissement de coopérativité. A $c > c_{max}$: la viscosité des bigreffés reste supérieure à la viscosité de leur homologue monogreffé, le rapport des viscosités diminue et la viscosité tend vers celle de son homologue monogreffé quand la concentration augmente. Dans le domaine de concentrations supérieures à c_{max} où les propriétés dynamiques des solutions sont principalement gouvernées par l'enchevêtrement des chaînes et les dimensions caractéristiques du réseau physique formé, les différences de comportement rhéologique entre mono et bigreffés tendent à devenir négligeables.

- l'effet de la salinité et de la température sur la viscosité au plateau newtonien a été étudié pour une concentration en précurseur et monogreffé égale à 10 g/L et pour une concentration en bigreffé égale à 6,5 g/L (c_{max}). Dans le cas du polymère précurseur, l'augmentation de la salinité ou de la température induit toujours une diminution de la viscosité ; ce qui est un comportement classique pour les polyélectrolytes. Dans le cas des polymères associatifs, l'augmentation de la température induit toujours une diminution de la

viscosité, montrant clairement une diminution des interactions interchaînes des groupements hydrophobes. Sans sel, on remarque que dans le cas du polymère bigreffé à 6,5 g/L, les interactions inter ou intrachaînes des groupements hydrophobes du bigreffé sont absentes ou négligeables vis à vis de l'effet polyélectrolyte. Par contre, sans sel, le polymère monogreffé a pour chaque température explorée, une viscosité légèrement supérieure au polymère précurseur, montrant qu'à cette concentration (10 g/L) les interactions interchaînes des groupements hydrophobes sont présentes.

- l'évolution de l'énergie d'activation du polymère précurseur a tendance à diminuer lorsque l'on ajoute du NaCl, montrant que ce dernier tend à diminuer la friction existant entre les molécules et à augmenter leur mobilité. Par contre dans le cas des polymères mono- et bigreffé, on observe dans les deux cas une augmentation de l'énergie d'activation jusqu'à une salinité de 0,5 mol/L, puis une diminution (très légère qui pourrait être presque prise comme une constante) à forte concentration en sel. Sans sel, l'énergie d'activation des polymères associatifs est du même ordre que celle du polymère précurseur et du solvant, montrant que le réseau des groupements hydrophobes est faible par rapport au réseau enchevêtré du polymère précurseur. De 0,2 à 0,5 mol/L, l'énergie d'activation augmente, ce qui nous permet de déduire que l'augmentation de la salinité entraîne un renforcement des interactions interchaînes des groupements hydrophobes. Le fait que cette énergie d'activation n'augmente plus après une concentration en NaCl de 0,5 mol/L montre que la force du réseau mis en place reste constante. A forte salinité (supérieure à 0,7 mol/L) les énergies d'activation des deux polymères sont identiques. Ce résultat montre que la participation des chaînes alkyle de 4 carbones aux interactions interchaînes nécessite une forte quantité de NaCl. A faible salinité, on peut penser que celui-ci se comporte comme un polymère monogreffé à une concentration de 6,5 g/L. Alors qu'à forte salinité une solution de polymère bigreffé à concentration égale à 6,5 g/L se comporte comme une solution de son homologue monogreffé à 10 g/L, montrant que les réseaux formés sont semblables. Grâce au bigreffage, on obtient pour une concentration moins importante en polymère, les mêmes propriétés qu'un polymère monogreffé, sans risquer l'insolubilité de notre polymère.

- les valeurs des gradients caractéristiques diminuent lorsque la salinité augmente et augmentent quand la température augmente, ceci mettant en évidence que NaCl renforce

les interactions interchaînes des groupements hydrophobes et que la température diminue ces interactions. La détermination des énergies d'activation associée aux gradients caractéristiques sont stables au dessus de 0,77 mol/L. Pour une salinité de 1 mol/L, on peut considérer que les systèmes monogreffé (10 g/L) et bigreffé (6,5 g/L) sont semblables.

A 1 mol/L en NaCl, pour les systèmes bigreffés il existe une teneur optimale en C4 pour laquelle le système développe à une concentration particulière que nous avons dénommée C_{max} ;

- une viscosité au plateau newtonien 22 fois plus forte que son homologue monogreffé et 320 fois plus forte que son précurseur
- un effet rhéoépaississant à un gradient critique $\dot{\gamma}_R$, 10 fois plus faible que son homologue monogreffé (inexistant dans le cas du précurseur), phénomène accompagné par une augmentation du rapport de la viscosité maximale sur la viscosité newtonienne, R d'un facteur 2 à un gradient 5 fois plus faible.
- une énergie d'activation similaire entre le mono (à 10g/L) et le bigreffé (à 6,5 g/L) dans un domaine de salinité compris entre 0,77 et 1 mol/L qui est 7,5 fois plus forte que leur précurseur à 1 mol/L.

Ces comparaisons sont suffisamment significatives vis-à-vis des incertitudes de mesure pour révéler l'effet du bigreffage dans les systèmes associatifs. L'incorporation de courtes chaînes hydrophobes (ne développant pas à elles seules de caractère associatif) peut induire des effets intéressants sur les propriétés d'écoulement de polymère associatif monogreffé comportant des longues chaînes alkyle. En perspective, il serait intéressant de comparer les résultats obtenus dans NaCl 1 mol/L, avec un polymère monogreffé contenant plus de 2% de C12, pour pouvoir déterminer à quel système monogreffé (à C_{max}) correspond le système bigreffé (à C_{max}). Il serait aussi intéressant de faire varier la teneur en C4 (tout en gardant constant le taux de C12 égal à 2%), afin de déterminer la teneur optimale en courtes chaînes.

Bibliographie

- [1] M.R. Pokhrel, S.H. Bossmann, Journal of Physical Chemistry Part B, 2000, n°104, pp. 2215-2223
- [2] D. Hourdet, J. Gadgil, K. Podhajecka, M.V. Badiger, A. Brlet, P.P. Wadgaonkar, Macromolecules, 2005, n°38, pp. 8512-8521
- [3] Polymer Handbook, 4ème édition, J.Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, chapitre VII, pp.11
- [4] O. Smidsrod, A. Haug, Biopolymers, 1971, n°10, pp. 1213-1227
- [5] M. Dentini, G. Rinaldi, D. Risica, A. Barbetta, G. Skjak-Braek, Carbohydrate Polymers, 2005, n°59, 489-499
- [6] B. Tinland, M. Rinaudo, Macromolecules, 1989, n°22, pp. 1863-1865
- [7] R. Signini, J. Desbrières, S.P. Campana Filho, Carbohydrate Polymers, 2000, N°43, pp. 351-357
- [8] D. Charpentier-Valenza, L. Merle, G. Mocanu, L. Picton, G. Muller, Carbohydrate Polymers, 2005, n°60, pp. 87-94
- [9] B. Magny, «*Polyélectrolytes associatifs : méthodes de synthèse, comportement en milieu dilué et semi-dilué*», thèse de l'Université Paris VI, 1992
- [10] R.D. Lundberg, I. Duvdevani, in Polymers as Rheology Modifiers, ACS Symp Ser 462, ed by J.E. Glass, D.N. Schulz, American Chemical Society, Washington DC, Chapter 9, 1991, pp 155-175
- [11] R.J. English, H.S. Gulati, R.D. Jenkins, S.A. Khan, Journal of Rheology, 1997, n°41, pp. 427-444
- [12] K.C Tam, L. Guo, R.D Jenkins, D.R. Bassett, 1999, Polymer, n°40, pp. 6369-6379
- [13] Y. Chang C.L McCormick, 1994, Polymer, n° 35, pp. 3503-3512
- [14] A. Yekta, B. Xu, J. Duhamel, H. Adiwidjaja, M.A. Winnik, 1995, Macromolecules, n° 28, pp.

956-966

[15] J. Bock, R. Varadaraj, D.N. Schulz, J.J. Maurer, *Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology*, P. Dupin, J. Bock, R. Davis, D.N. Schulz, C. Thies, Springer-Verlag, Berlin, 1994, Chapter 3, pp 33-50

[16] S. Biggs, J. Selb, F. Candau, *Polymer*, 1993, n°34, pp. 580-591

[17] E. Volpert, J. Selb, F. Candau, 1998, *Polymer*, n° 39, pp. 1025-1033

[18] E. Volpert, J. Selb, F. Candau, 1996, *Macromolecules*, n°29, pp. 1452-1463

[19] J. Bock, R. Varadaraj, D.N. Schulz, J.J. Maurer, 1987, *Polymeric Material Science Engineering*, n°57, pp. 487-491

[20] Y. Feng, B. Grassl, L. Billon, A. Khoukh, J. François, *Polymer International*, 2002, n°51, pp. 939-947

[21] A.J.T. Witten, M.H. Cohen, *Macromolecules*, 1985, n°18, pp. 1915- 1918

[22] S.Q. Wang, *Macromolecules*, 1992, n° 25, pp. 7003-7010

[23] T.K. Kwei, M. Nakazawa, S. Matsuoka, M.K. Cowman, Y. Okamoto, *Macromolecules*, 2000, n°33, pp. 235-236

[24] Y.X. Zhang, A.H. Da, T.E. Hogen-Esch, G.B. Butler, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1992, n°30, pp. 1383-1391

[25] F.S. Hwang, T.E. Hogen-Esch, *Macromolecules*, 1995, n°28, pp. 3328-3335

[26] F. Petit, « *Etude du comportement de polyelectrolytes associatifs en solution et caractérisation de leurs agrégats hydrophobes* ». Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1996

[27] J.W. Nemeč, W. Bauer, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, J.I. Kroschwitz, ed., Wiley, New York, 1999, pp. 211-234

- [28] J. Desbrières, *Polymer*, 2004, n°45, pp. 3285-3295
- [29] A. Durand, E. Dellacherie, *Biomacromolecules*, 2006, n°7, pp. 958-964
- [30] G. Bokias, D. Hourdet, I. Iliopoulos, G. Staikos, R. Audebert, *Macromolecules*, 1997, n°30, pp. 8293-8297
- [31] M.R. Caputo, J. Selb, F. Candau, *Polymer*, 2004, n°45, pp. 231-240
- [32] P. Kujawa, A. Audibert-Hayet, J. Selb, F. Candau, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2004, n° 42 , pp. 1640-1655
- [33] L. Leibler, M. Rubinstein, R.H. Colby, *Macromolecules*, 1991, n°24, pp. 4701-4707
- [34] F. Tanaka, S.F.J. Edwards, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1992, n°43, pp. 247-271
- [35] M. Rubinstein, A.N. Semenov, *Macromolecules*, 2001, n°44, pp. 1058-1068
- [36] A.N. Semenov, M. Rubinstein, *Macromolecules*, 2002, n°35, pp. 4821-4837

CHAPITRE 5

PERSPECTIVE A L'APPLICATION

PETROLIERE DES POLYMERES

ASSOCIATIFS

Préambule : ce chapitre présente une série d'expériences réalisées à l'Institut Français de Pétrole (IFP) en collaboration avec David Rousseau et René Tabary. Il vise à identifier qualitativement des tendances et n'a pas l'ambition d'étudier en détail le rôle d'un effet ou d'un mécanisme particulier. Ces tendances doivent en effet servir de base pour orienter de futurs travaux sur ce sujet. Quelques rappels bibliographiques, la méthodologie utilisée et les premiers résultats seront présentés successivement. Pour des raisons de confidentialité, seuls les résultats qui ont fait l'objet d'une présentation à «EAGE - 70th Conference & Exhibition incorporating SPE EUROPEC 2008 – Rome, Italie 9-12 Juin 2008 » sont exposés dans ce manuscrit.

1. INTRODUCTION

Les hydrocarbures représentent aujourd'hui plus de 60 % de la consommation mondiale en énergie primaire. Afin de satisfaire cette demande, qui continuera à croître, et de limiter la dépendance vis-à-vis du Moyen Orient qui détient plus de 55 %^[1] des réserves de pétrole conventionnelles, il est nécessaire de développer des technologies de pointe, respectueuses de l'environnement, pour améliorer le taux de récupération des champs pétroliers matures, exploiter les huiles lourdes et les gisements en offshore ultra-profonds.

L'exploitation durable des ressources pétrolières repose sur trois objectifs:

- identifier et quantifier de nouvelles ressources pétrolières afin de répondre à la demande croissante en énergie
- mieux exploiter les réserves disponibles et prolonger l'exploitation des gisements pétroliers matures (dans leur dernière phase d'exploitation) en développant des techniques de récupération assistée des hydrocarbures respectueuses de l'environnement
- développer des procédés de gestion des effluents de production, notamment le CO₂, permettant d'éviter un impact négatif de l'exploitation pétrolière sur le changement climatique.

L'accroissement des réserves pétrolières, nécessaire pour répondre à la croissance de la demande en énergie, est un objectif qui, pour être atteint, exige que le taux de récupération des réservoirs d'hydrocarbures en production soit significativement augmenté. Alors qu'aujourd'hui, en moyenne, l'industrie laisse en terre 2/3 du pétrole initialement en place, elle se fixe comme objectif de porter ce taux de récupération à 50%, voire 60% dans les années à venir. Il est communément admis que 1% d'augmentation sur le taux de récupération moyen représente 1 an de consommation mondiale d'hydrocarbures.

Comment y parvenir ? Rappelons que le pétrole est un hydrocarbure plus ou moins fluide d'un gisement à l'autre. Sa viscosité et sa densité peuvent varier de celles d'un gaz ou d'une huile volatile comparable à de l'essence, à celles d'un produit ressemblant plutôt à du goudron. Par ailleurs, la roche dans laquelle cet hydrocarbure est emprisonné est plus ou moins poreuse et perméable, de nature différente selon les gisements, rendant ainsi sa récupération plus ou moins aisée.

Dans la première phase d'exploitation, appelée « *production primaire* », le pétrole est produit spontanément sous le seul effet de la pression régnant dans le réservoir.

Pour poursuivre ensuite la production, il faut injecter un fluide (généralement de l'eau) pour maintenir la pression et/ou déplacer les hydrocarbures : c'est la phase de « *production secondaire* », dont une des conséquences est le rejet de quantités de plus en plus importantes d'eau chargée de gouttelettes d'hydrocarbure et de particules solides, autant d'effluents qu'il faut savoir traiter avant de les déverser dans l'environnement ou de les réutiliser dans le processus de production. On parle alors de récupération secondaire, ou IOR, *Improved Oil Recovery*.

Lorsque le gisement est mature, les quantités d'eau produites sont trop importantes pour poursuivre l'injection d'eau, bien qu'il reste une quantité significative d'hydrocarbures en place : on fait alors appel à des procédés tertiaires de récupération, mettant en œuvre des injections de gaz ou de solutions aqueuses de composés chimiques (*chemical flooding* : tensioactif, polymère) ou faisant appel à des procédés de récupération thermique pour balayer d'autres parties du gisement et en extraire ainsi les quantités restantes. A ce stade de « *production tertiaire* » (**figure 5.1**), on parle de récupération assistée des hydrocarbures (RAH, ou EOR, *Enhanced Oil Recovery*), version moderne des procédés de récupération assistée

développés voici 30 ans. Ceux-ci reposaient pour l'essentiel sur l'utilisation de produits et procédés divers souvent utilisés en aveugle. La récupération assistée du pétrole fait appel, quant à elle, à une véritable stratégie de production basée sur les synergies entre l'utilisation d'installations de production performantes, de moyens de simulation et d'optimisation de l'exploitation des puits et des réservoirs et enfin des procédés de récupération tertiaires.

En parallèle à la RAH, diverses techniques dites de traitements de puits, producteurs et injecteurs, sont également couramment mises en œuvre. Il s'agit de techniques de prévention des venues d'eau, de prévention des venues des particules solides de petite taille (appelées « fines »), de contrôle de profil et d'inhibition ou de contrôle des dépôts organiques ou inorganiques.

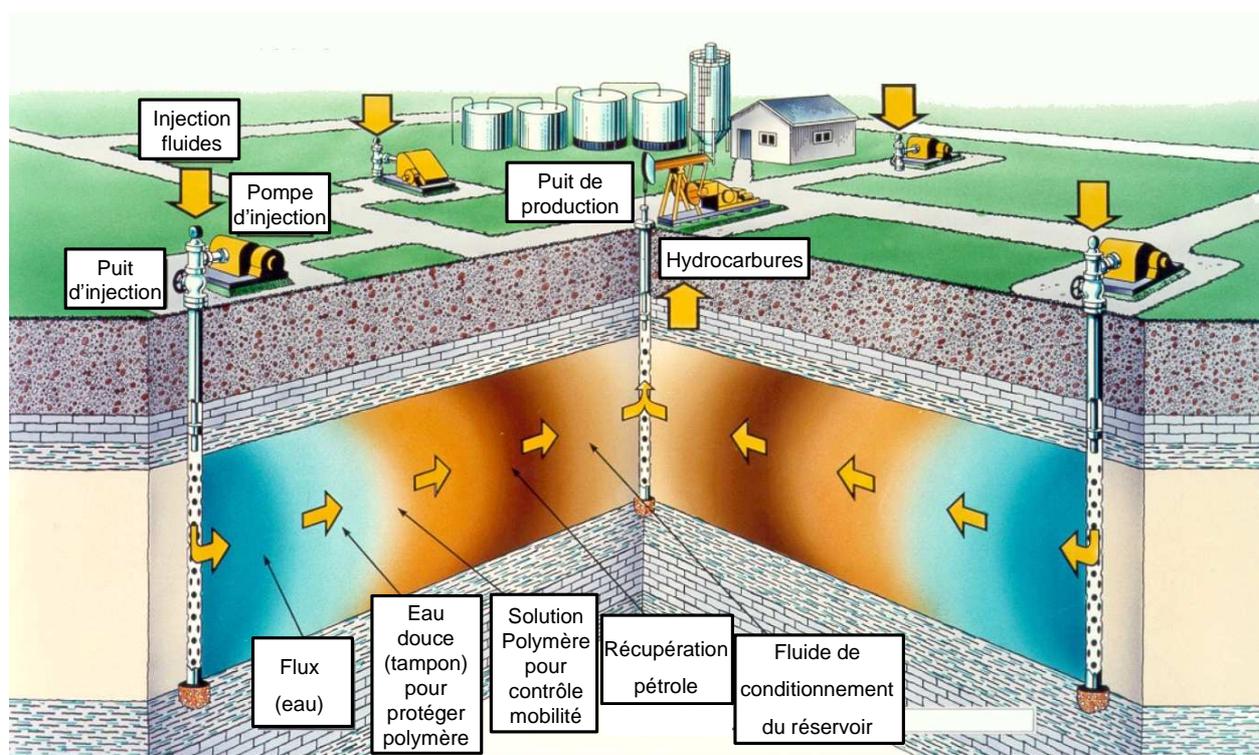


Figure 5.1 : Schématisation de récupération assistée des hydrocarbures par voie polymère

Les procédés de RAH et d'amélioration de la productivité des puits basés sur l'utilisation de polymères (en anglais « *polymer flooding* ») ont fait l'objet de nombreuses études fondamentales et appliquées dans les années 1970-1990. L'injection de polymère est un procédé de RAH dont le but est d'améliorer, au niveau macroscopique, l'efficacité de balayage des

hydrocarbures. Puisque la présence de polymères dans la phase aqueuse utilisée pour déplacer les hydrocarbures augmente la viscosité et par suite diminue le rapport de mobilité entre l'eau et l'huile, les polymères sont appelés "agents de contrôle de mobilité". La mobilité d'un fluide dans un milieu poreux est définie comme le rapport entre la perméabilité du milieu pour ce fluide et la viscosité du fluide. La diminution du rapport de mobilité provoque une réduction des effets de digitation visqueuse, ce qui permet d'améliorer l'efficacité horizontal de balayage. Par ailleurs, les solutions de polymère sont en général rhéofluidifiantes. Ceci signifie que la viscosité d'une solution de polymère est plus faible dans une zone de faible perméabilité, où les gradients de vitesse de cisaillement sont élevés, que dans une zone de plus forte perméabilité, où les gradients de vitesse de cisaillement sont plus faibles. Dans le cas de l'injection dans un puit ouvert sur des couches de perméabilités différentes, la présence de polymère entraîne par conséquent une homogénéisation du profil d'injection dans les différentes couches, on parle alors d'amélioration de *l'efficacité verticale de balayage*^[2].

Pour une efficacité maximale, il est évident que l'injection de polymère devrait idéalement être effectuée dès le stade de la récupération secondaire, avant toute injection de saumure seule dans le réservoir. En pratique, ce n'est pas toujours le cas.

Signalons que l'injection de polymère est également utile en récupération tertiaire dans le cadre de couplage avec des techniques agissant au niveau microscopique en diminuant la saturation résiduelle en hydrocarbures dans le réservoir. Ces techniques consistent principalement en l'injection d'agents tensioactifs et/ou alcalins. Le couplage avec l'injection de polymères est désigné en anglais par ASP, « *Alcalin-Surfactant-Polymer* »^[2]. Dans ce cas, les polymères servent à améliorer l'efficacité de balayage du réservoir par les agents tensioactifs et/ou alcalins.

De manière générale, les propriétés attendues pour les solutions de polymère sont une bonne injectivité, une adsorption contrôlée, ainsi qu'une forte viscosité sous de faibles vitesses de cisaillement.

En prévention des venues d'eau ou en contrôle de profil, les systèmes mis en œuvre sont généralement des solutions de polymère, des microgels ou des gels retardés. Les objectifs sont d'assurer un meilleur contrôle des profils d'injection ou de production au voisinage des puits en réduisant sélectivement la perméabilité des couches productrices d'eau et d'huile^[3] ou, lorsque

la complétion le permet, en colmatant une couche perméable. Les propriétés attendues pour les systèmes utilisés sont une bonne injectivité, une adsorption contrôlée, et, pour les gels, des conditions de gélification bien maîtrisées.

Les polymères synthétiques les plus couramment utilisés actuellement, sont des polyélectrolytes à base de polyacrylamide comme par exemple le poly(acrylamide-co-acrylate de sodium), AM/ANa et le poly(acrylamide-co-acrylamidométhylpropanesulfonate), AM/AMPS, dont les formules chimiques sont représentées dans le **tableau 5.1**.

poly(AM-co-ANa)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{ONa} \end{array} \right]_m$
poly(AM-co-AMPS)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_m$

Tableau 5.1 : Formules chimiques du poly(AM-co-ANa) et du poly(AM-co-AMPS)

Le comportement rhéologique de leurs solutions aqueuses et de leurs gels, leur stabilité en présence d'espèces ioniques mono- et multivalentes ainsi que leurs interactions avec les tensioactifs ont été largement étudiés^[4-7]. Des tests positifs ont déjà été effectués avec ce type de polymères : utilisation sur de grands sites pétroliers de Chine du Nord pour la RAH^[8], et utilisation dans de nombreuses opérations de type traitement de puits^[9]. Ces systèmes présentent toutefois certains inconvénients tels qu'une mauvaise injectivité due à des viscosités trop élevées, et une importante dégradation d'origine chimique, mécanique, et sous l'effet de la température.

La recherche sur des polymères associatifs paraît prometteuse en regard de ces inconvénients, et plus généralement parce que ces systèmes devraient mieux satisfaire les

propriétés données ci-dessus. Les greffons hydrophobes de polymères associatifs s'associent dans l'eau sous la forme de domaines hydrophobes. Ceux-ci agissent comme des points de réticulation temporaires et confèrent aux solutions aqueuses des propriétés rhéologiques remarquables (effet température, salinité ...), parmi lesquelles des viscosités élevées au-dessus de la concentration d'agrégation critique (cf chapitre bibliographique), un comportement rhéofluidifiant fortement marqué et une meilleure résistance à la dégradation mécanique. Peu de publications concernant l'injection de polymères associatifs en milieu poreux pour l'application RAH existent. Les premiers résultats paraissent encourageants.

Cependant, les polymères associatifs ont la propriété de s'adsorber fortement sur la roche. Cette propriété peut-être exploitée en traitement de puits, mais demande à être contrôlée en RAH en raison à la fois de la diminution de viscosité résultant de la perte de matière par adsorption et des fortes réductions de perméabilité que peut entraîner l'adsorption.

L'objectif de ce travail est d'effectuer une série d'expériences préliminaires pouvant contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes contrôlant l'injectivité et l'adsorption en milieux poreux de polymères associatifs. Les propriétés spécifiques des polymères associatifs ont été relativement peu étudiées en milieux poreux.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. ADSORPTION STATIQUE DES POLYMERES

Les interactions à l'origine de l'adsorption des polymères sont de diverses origines. Elles peuvent être de type Van der Waals, dues à des forces électrostatiques, à des interaction ion-dipole, à des effets entropiques, à la solvation, ou même à la dilution^[10]. Comme nous le montrent les études suivantes, différents paramètres entrent en jeu lors de l'adsorption de polymères sur une surface. Dans un premier point nous verrons l'importance de la nature du polymère adsorbé sur une surface étant de l'argile. Dans un second point, l'influence de la nature de la surface adsorbante sera relevée.

2.1.1. Influence du polymère adsorbé^[11-14]

La littérature décrit notamment une série d'études sur l'adsorption statique (par opposition à l'adsorption lors de l'écoulement de solutions de polymères en milieu poreux) de polymère sur de l'argile. Il faut savoir que l'**argile** est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates (sels dérivant de SiO_2) en général d'aluminium plus ou moins hydratés, qui présentent soit une structure feuilletée (phyllosilicates) expliquant leur plasticité, soit une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) expliquant leurs qualités d'absorption. L'interstice entre feuillets peut contenir de l'eau ainsi que des ions. Il en résulte des variations de distance entre feuillets, et donc des variations dimensionnelles macroscopiques de l'argile quand elle s'hydrate (dilatation) ou s'assèche (contraction pouvant provoquer des fissures). La montmorillonite fait partie des minéraux les plus communs dans l'argile avec la kaolonite, l'halloysite, l'illite et les vermiculites. La laponite est une argile synthétique.

Cette série d'études a été effectuée sur de la **montmorillonite** ou de la **laponite**. Ces deux minéraux faisant partie de la famille des phyllosilicates (présence de feuillets) et ayant dans ces études une surface chargée négativement. Cette adsorption dépend de différents paramètres :

- *Le taux de charge ionique sur la chaîne macromoléculaire*

A faible force ionique (KCl), il a été montré qu'un polyacrylamide (PAM) hydrolysé à 27 % ne s'adsorbe pas, alors qu'un PAM presque neutre (3%) s'adsorbe fortement^[11]. Cette différence est due aux fortes répulsions électrostatiques existant entre le PAM le plus hydrolysé (charge négative) et la surface qui est aussi chargée négativement.

- *La masse molaire de la chaîne macromoléculaire*

Dans le cas de l'hydroxyéthylcellulose (HEC), il a été mis en évidence que les courtes chaînes sont préférentiellement adsorbées. Ceci est attribué à l'effet de l'encombrement stérique des feuillets de montmorillonite qui interdisent l'accès inter-feuillets aux plus grandes

chaînes de polymère^[12].

- *L'hydrophobie de la chaîne (structure et distribution)*

Dans le cas de PAM neutre, on note une adsorption de type monocouche, alors que la forte adsorption du PAM associatif est attribuée à des multicouches dues aux associations des parties hydrophobes^[13]. Ces associations dépendent de la structure du comonomère hydrophobe et de sa distribution le long de la chaîne de polymère^[14].

- *La force ionique*

L'adsorption dépend fortement de la force ionique. Suivant le polymère utilisé, l'ajout de sel va favoriser ou non l'adsorption des polymères. Alors qu'à faible force ionique, un PAM hydrolysé à 27% ne s'adsorbe pas, à forte force ionique (KCl), il présente une forte adsorption^[11]. Dans le cas d'adsorption de PAM associatif^[13], on note que l'ajout de KCl, favorise les interactions hydrophobes, menant à une plus forte adsorption. Dans le cas d'hydroxyéthylcellulose (HEC) et d'un dérivé amphiphile, on note dans les deux cas, une adsorption moins importante en présence de 2% de NaCl, comparée à des solutions préparées dans de l'eau pure^[12]. Ceci est expliqué par la protection des espèces ioniques distribuées à l'intérieur de l'argile, qui en présence de sel provoque probablement une agrégation des feuillets, diminuant par conséquent la surface accessible pour l'adsorption.

2.1.2. Influence de la surface adsorbante^[15]

Li a étudié expérimentalement en 2006 l'adsorption statique de polymères associatifs, dans une perspective d'application en « polymer flooding » en milieu aqueux et à 45°C. L'étude de l'adsorption de polymère associatif a été effectuée sur différents types de surfaces. Dans chacun des cas, l'adsorption des polymères associatifs augmente dans un premier temps, passe par un maximum et puis diminue avec l'augmentation de la concentration de polymère associatif. La réduction d'adsorption du polymère associatif aux concentrations élevées provient du fait que les polymères associatifs, adsorbés sur la roche et les minerais sous forme de multicouches et d'associations intermoléculaires, peuvent être désorbés et entrent dans la solution quand la concentration en polymère excède leur concentration d'association critique. La quantité de polymère associatif maximale adsorbée (en µg/g d'adsorbant) est de 2335 sur de la

bentonite, de 1405 sur de la kaolinite, 168 sur du sable de réservoir, et de 155 sur du quartz. Les grandes différences de quantité maximale adsorbée, alors que le polymère associatif étudié est le même montre bien l'influence de la nature de la surface adsorbante sur les propriétés d'adsorption.

2.2. ETUDES EN MILIEU POREUX

2.2.1. Polymères classiques

Des études sur la rhéologie et l'adsorption des PAM neutres ou partiellement sulfonés en milieux poreux (grès des Vosges, principalement composé de SiO_2) ont été menées en 1997 par Chauveteau *et al.*^[16-17]. En milieu poreux, l'étude rhéologique consiste à étudier l'effet du gradient de vitesse appliqué sur les rapports de mobilité (en cours d'injection de polymères) et de perméabilité (après injection des polymères et déplacement des polymères non-adsorbés par injection de solvant). Ces aspects seront présentés en détails dans le paragraphe 4.3.5.

- **polymères injectés sans réticulant**

- Dans le régime dilué, un comportement rhéoépaississant des solutions de polymère sous un cisaillement moyen est observé. Cela ne peut être dû qu'à une propriété rhéoépaississante de la couche adsorbée. Dans ce cas-ci des macromolécules libres ne sont pas étirées et par conséquent aucune adsorption pontante n'a lieu.

- Dans le régime semi-dilué, les solutions de polymère se comportent comme un fluide rhéofluidifiant. Les couches adsorbées sont comprimées par la pression osmotique du flux de polymère en solution et jouent un rôle mineur pour la rhéologie globale.

- L'augmentation de la concentration en polymère favorise l'échange entre les chaînes de polymère libres et adsorbées. On note une adsorption préférentielle des fractions de plus grande masse molaire, ayant pour conséquence l'augmentation plus rapide de la réduction de perméabilité. L'adsorption et l'énergie d'adsorption diminuent très brusquement avec le degré de sulfonation. On utilise des polymères faiblement sulfonés pour empêcher une trop forte

adsorption (pour les grandes comme les petite chaînes), qui est essentiellement préjudiciable en RAH. La surface est chargée négativement (cf paragraphe 4.3.4), donc plus on augmente le degré de sulfonation (charges négatives), plus les répulsions électrostatiques entre la surface et la chaîne de polymère augmentent, ce qui défavorise l'adsorption du polymère.

En 2001 Zitha et al.^[17] ont identifié l'adsorption « pontante » comme un mécanisme de l'adsorption de polyacrylamide (non-ionique ou anionique) dans de petits pores aux forts gradients (**figure 5.2**) et ont décrit les conséquences que l'adsorption pontante apporte.

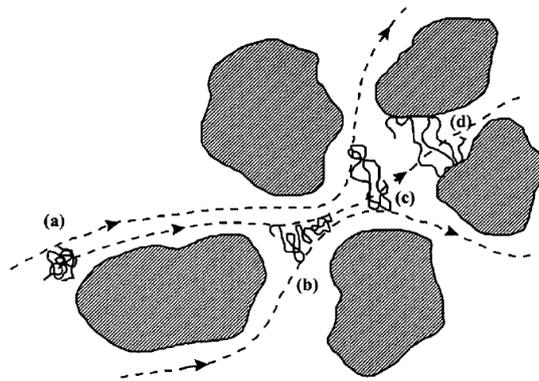


Figure 5.2 : Mécanisme de l'adsorption « pontante » d'une pelote de polymère (a)^[17]

Ce mécanisme comprend trois étapes. La chaîne est étirée (**b**), ensuite transportée par la solution en direction des pores (**c**), est adsorbée et forme un pont (**d**) au-dessus de l'entrée des petits pores. Ils ont observé une densité plus élevée de rétention près de l'entrée, qu'ils expliquent par l'adsorption de pont des plus grandes chaînes. Par la variation du débit, ils ont établi l'irréversibilité de l'adsorption pontante. Seul l'ajout d'un agent de désorption fort (Na_2HPO_4) permet la désorption du polymère. L'adsorption pontante se produit même après que le polymère ait été adsorbé par le mode classique, donnant une adsorption globale plusieurs fois plus grande qu'une monocouche.

- **polymères injectés avec réticulant**

- La cinétique de gélification lors de l'écoulement en milieu poreux diminue significativement lorsque le gradient de vitesse augmente, induisant la formation des gels.

- L'augmentation du taux de sulfonation entraîne la diminution de l'efficacité du gel en termes de réduction de perméabilité, ce qui est lié aux répulsions électrostatiques entre les groupements sulfonates.

- Les gels formés en milieux poreux sont fortement sensibles au cisaillement. Ils peuvent être décomposés par les forces hydrodynamiques, de sorte que cette sensibilité de cisaillement est une raison supplémentaire d'obtenir une réduction de perméabilité augmentant en fonction de la profondeur du puits.

2.2.2. Polymères associatifs

Les publications relatives à l'injection de polymères associatifs en milieux poreux, visant des applications en récupération assistée des hydrocarbures, sont restées relativement peu nombreuses, mais les résultats obtenus sont encourageants. Des tests comparatifs avec des polymères classiques ont en particulier montré une meilleure propagation aux forts débits, des réductions de mobilité plus importantes aux faibles débits, de meilleures tenues en température et des stabilités chimiques améliorées^[18-20]. Une autre étude conclut par ailleurs à de meilleurs taux de récupération d'huile^[21]. Il existe déjà des applications industrielles à base de polymères associatifs pour la RAH et les traitements de puits ; elles seront décrites respectivement en 3.1 et 3.2. A notre connaissance cependant, aucune publication n'a eu pour objet d'étudier systématiquement les comportements en milieux poreux de ces polymères en fonction d'une gamme de paramètres physico-chimiques, ni d'étudier quantitativement l'adsorption des polymères associatifs, notamment.

3. INTERET DES POLYMERES ASSOCIATIFS POUR LES APPLICATIONS PETROLIERES

3.1. INTERET DES POLYMERES ASSOCIATIFS POUR LA RAH

Les différentes propriétés intéressantes des polymères associatifs pour la RAH sont répertoriées ci-dessous:

- **Propriété « d'agent épaississant »**

Le déplacement d'huile dans le réservoir est d'autant meilleur que le rapport de viscosités entre la phase déplacée et la phase déplaçante est proche de 1. Pour obtenir une viscosité importante dans la phase aqueuse, le fait qu'il faille fournir une quantité moins importante de polymère associatif que de son homologue non-modifié est très intéressant d'un point de vue économique.

- **Bonne injectivité**

La viscosité dans les conditions d'injection ne doit pas être trop importante, et il ne faut pas que l'adsorption des chaînes entraîne une trop grande réduction de perméabilité.

En régime semi-dilué, les polymères associatifs ont un caractère rhéofluidifiant fortement marqué si un fort gradient de vitesse est appliqué. La viscosité des solutions injectées serait ainsi particulièrement faible aux abords du puit injecteur, ce qui limiterait les pressions à appliquer pour injecter les solutions. La viscosité développée par le système au gradient correspondant au déplacement en profondeur doit être bien contrôlée pour maintenir une bonne injectivité, et ce contrôle est difficile à réaliser si les solutions présentent un maximum de viscosité aux gradients intermédiaires.

Le risque d'adsorption « multicouche » lors de l'injection de polymères associatifs (création de liens entre une chaîne adsorbée et une chaîne en solution) constitue un problème important. La formation de multicouches pourrait entraîner une réduction de perméabilité de la formation, qui pourrait aller jusqu'au colmatage. Toutefois, on peut penser que l'effet du gradient de vitesse pourrait limiter la croissance de ces « multicouches ».

- **Moins de dégradation sous l'effet du gradient de vitesse**

La dégradation mécanique des chaînes peut intervenir si les gradients de vitesse de cisaillement sont trop importants aux abords du puit. Les chaînes sont d'autant plus sujettes à la dégradation mécanique qu'elles sont longues. On peut ainsi s'attendre à de meilleures performances des systèmes associatifs dans la mesure où l'on peut a priori obtenir une viscosité sur le plateau newtonien donnée avec des chaînes plus courtes qu'avec des polymères classiques.

- **Moins de dégradation en température**

De la même manière que pour la dégradation mécanique, les conséquences sur la viscosité d'une dégradation thermique sont plus marquées pour de longues chaînes que pour de petites chaînes.

- **Une moindre sensibilité des propriétés à la force ionique des saumures du réservoir**

Les polymères hydrosolubles utilisés en RAH sont en général des polyélectrolytes car les charges ioniques permettent d'obtenir des chaînes gonflées en solution aqueuse, et donc de développer plus de viscosité. Le problème est que leur viscosité est fortement dépendante de la force ionique des solvants (diminution de la viscosité lorsque la force ionique augmente). L'associativité permettrait de diminuer l'anionité des polymères.

- **Une moindre sensibilité à la présence d'impuretés, notamment de tensioactifs.**

Ce point est un problème particulier pour les polymères associatifs à interactions hydrophobes. En cas d'interactions plus fortes entre des molécules de tensioactifs et les éléments hydrophobes des chaînes plutôt qu'entre ces derniers, les liens inter- et intrachânes peuvent disparaître.

Récemment, le centre de recherche chinois CNOOC^[22-25] (China National Offshore Oil Corporation) a effectué des essais en laboratoire et sur des puits pilotes avec des polymères associatifs. Ces polymères associatifs présentent une bonne stabilité et comparés aux polymères classiques un meilleur pouvoir viscosifiant dans les conditions de salinité disponible pour

l'injection.

3.2. INTERET DES POLYMERES ASSOCIATIFS POUR L'AMELIORATION DE LA PRODUCTIVITE DES PUIITS

Le but est d'obtenir un meilleur contrôle des profils soit de production (prévention des venues d'eau), soit d'injection (contrôle de profil). Les propriétés recherchées pour la prévention des venues d'eau ou le contrôle des profils d'injection sont:

- une bonne injectivité permettant une propagation en profondeur dans les couches à traiter et de préférence pas dans les couches non productrices d'eau.
- une adsorption importante qui réduit fortement la perméabilité de la phase aqueuse, mais qui ne va pas jusqu'au colmatage pour ne pas gêner la propagation en profondeur (on utilise notamment pour ces applications des microgels de taille calibrée qui présentent une forte affinité pour la roche mais sont répulsifs entre eux)
- une capacité à réduire sélectivement la perméabilité à l'eau, soit à ne pas modifier la perméabilité à l'huile.

Les systèmes utilisés pour ce type d'applications sont usuellement des gels ou des microgels de polymères. L'utilisation des polymères associatifs dans ce domaine implique vraisemblablement une adsorption en multicouches avec un contrôle par le cisaillement, au cours de l'injection, de l'épaisseur de couche adsorbée. Le mécanisme pourrait se décrire comme suit : après adsorption sur la roche d'une première couche, des polymères viennent s'ajouter à la couche adsorbée en créant des liens hydrophobes, jusqu'à ce que l'épaisseur de la structure soit limitée par les forces élongationnelles créées par le cisaillement qui "rompraient" (de manière réversible) les liens hydrophobes à partir d'une certaine épaisseur limite.

La société Halliburton^[26,27] propose depuis le début des années 2000, des applications industrielles des polymères associatifs en traitements de puits. Dans une étude publiée en 2006^[26], les polymères associatifs sont utilisés pour réduire la perméabilité à l'eau sans modifier la perméabilité à l'huile. Dans une publiée en 2007^[27], il est proposé d'utiliser les polymères

associatifs comme agent de modification de profil pour un traitement acide. Le polymère vient diminuer la perméabilité des couches productrices d'eau, puis l'acide est injecté et va principalement attaquer les couches productrices d'huile pour les rendre plus perméables.

Dans ces études, le rapport de production entre l'huile et l'eau est fortement amélioré. Les résultats obtenus, ont mené à la publication de différents brevets^[28-31].

4. METHODES EXPERIMENTALES

4.1.SOLUTIONS

4.1.1. Saumure

Dans les réservoirs de pétrole, il existe différents types d'espèces ioniques. Dans nos expériences, une saumure standard a été utilisée, qui est plus représentative du véritable environnement du réservoir que l'eau pure. La saumure préparée contient du chlorure de sodium (NaCl), et un agent bactériostatique et antioxydant, l'azoture de sodium (NaN₃). Le NaCl contient souvent des impuretés à base de fer, dont l'expérience a montré qu'elles produisent des particules colloïdales qui réagissent avec les polymères et peuvent donc produire des colmatages intempestifs et non-reproductibles en milieux poreux. On filtre la saumure à travers des membranes poreuses en ester de cellulose (filtres Millipore) de seuil de rétention égal à 0,22 µm. La concentration de NaN₃ est toujours fixée à 0,4 g/L. La concentration en NaCl dépend des expériences. Les liquides restant en contact avec l'air contiennent toujours une importante quantité de gaz dissous. Pour éviter que le gaz se libère pendant l'écoulement en milieu poreux on dégaze fortement les solutions avant de les injecter dans les massifs poreux, et on les maintient sous atmosphère d'hélium pendant toute la durée des expériences.

4.1.2. Mise en solution de polymère

Les solutions de polymère non-associatif et associatif sont préparées de la même manière. Afin de permettre une meilleure solubilisation du polymère associatif, on laisse dans un premier temps gonfler le polymère dans la saumure. Cette étape se passe sans agitation pendant au moins une nuit. Ensuite la solution de polymère est agitée vigoureusement pendant 48h, puis est laissée au repos pendant au moins une nuit.

Avant injection, les solutions de polymères sont filtrées à 20 mL/h, sur une membrane Nucléopore de 3 μm .

4.2. MONTAGE EXPERIMENTAL

4.2.1. Schéma général

Notre montage expérimental est schématisé sur la **figure 5.3**.

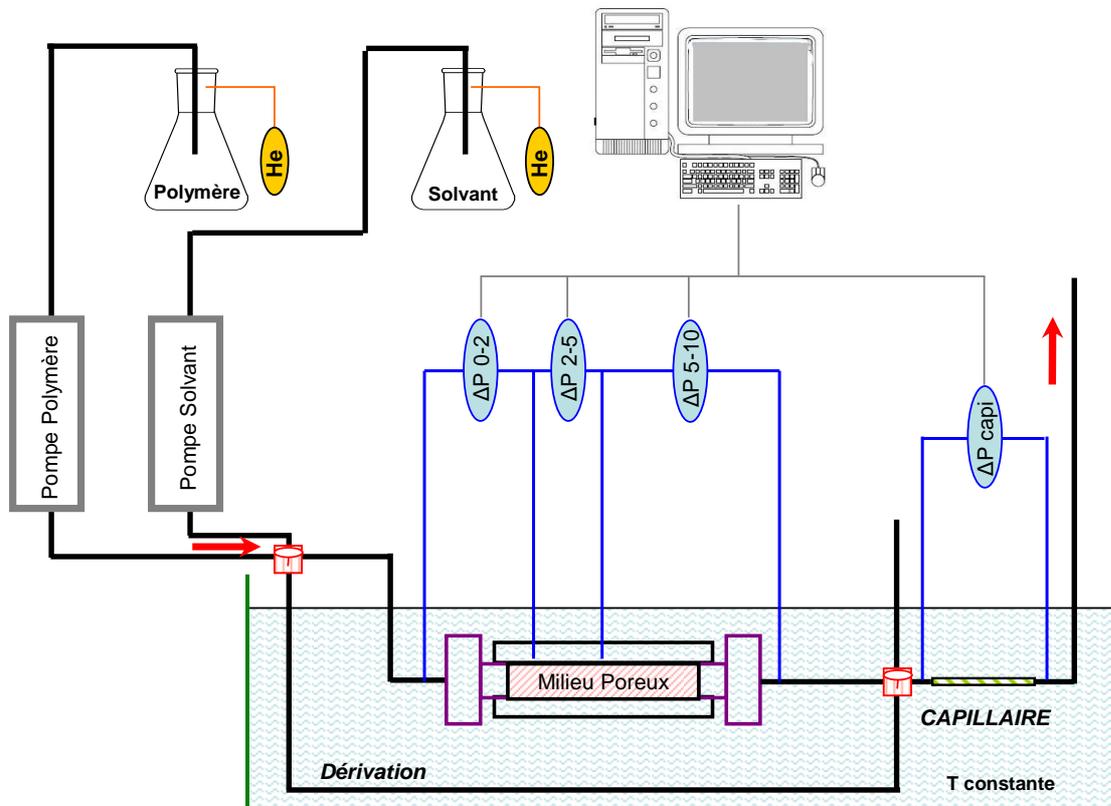


Figure 5.3 : Schéma du montage pour les injections en milieu poreux modèle

Le montage comporte deux pompes montées en parallèle, utilisées soit pour l'injection de la saumure, soit pour l'injection de la solution de polymère. La pompe destinée à l'injection de la saumure est munie d'un filtre de Millipore de 0,22 μm . Les pompes (type Labotron LDP-5) permettent l'injection du fluide à des débits variant de 0,1 à 1000 mL/h. La sélection de l'une ou de l'autre pompe se fait en actionnant une vanne quatre voies. Les fluides circulent dans le massif ou dans la dérivation selon la position de cette vanne. Un capillaire est également disposé à la sortie du massif poreux. Selon la position de la vanne 4 voies de sortie, il sert, soit à déterminer la viscosité du fluide qui sort du massif, soit à obtenir une mesure de viscosité de référence en injectant le fluide dans la dérivation. Les parties du montage où circulent les fluides comportent uniquement des pièces en Nylon, en Téflon ou en PEEK, car tout ce qui est métallique (y compris Inox) peut être sujet à la corrosion dans le cas d'une longue exposition aux saumures utilisées pour les expériences. Le massif, le capillaire, ainsi qu'une partie des tubes, sont plongés dans un bain thermostaté à une température $T = 30, 0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ par un dispositif de régulation de température.

4.2.2. Mesures de pression

Dans toutes les expériences, les fluides ont été injectés à un débit constant de 2mL/h. Les pertes de charges sont mesurées sur différentes sections du massif poreux. Pour cela, nous avons utilisé principalement quatre capteurs de pression différentielle de type ABB 265DS: 1 capteur de 10 mbar pour la section 0-2 cm, 2 capteurs de 60 mbar pour les sections 2-5 cm et 5-10 cm du massif, et 1 capteur de 400 mbar pour le capillaire. La conversion de la pression différentielle en signal électrique se fait par effet piézo-électrique. Le capteur est alimenté par un circuit électronique placé dans un boîtier qui assure par ailleurs le traitement (amplification, conversion A/N) du signal délivré par le capteur. La pression différentielle est affichée directement en bar ou millibar, *via* un étalonnage. Les signaux sont suivis et enregistrés sur un ordinateur par un logiciel d'acquisition. Les capteurs sont purgés, puis saturés en eau distillée dégazée. Avant d'installer les capteurs dans le montage expérimental on procède à son calibrage à l'aide d'un manomètre eau/air de type Druck.

4.3. MILIEU POREUX

4.3.1. Choix du matériau

Nous avons choisi de travailler avec des milieux poreux granulaires qui permettent de faire les expériences dans des conditions bien contrôlées et reproductibles tout en restant proche des roches réservoir. Au premier abord l'utilisation du sable semblait adéquate. Cependant, les sables naturels sont formés de grains de grandes dimensions ($\approx 100 \mu\text{m}$) et conduisent donc à des perméabilités toujours très supérieures au Darcy ($1 \text{ Darcy} = 9.87 \times 10^{-13} \text{ m}^2$). Des grains de sable plus petits ne peuvent être obtenus que par broyage et la large distribution de taille des produits broyés ne permet pas d'obtenir des milieux poreux présentant des dimensions de pores homogènes. Des procédés de sélection des grains de sable broyés pour obtenir des échantillons monodisperses existent, mais ces opérations sont trop coûteuses pour que ces matériaux puissent être utilisés afin de préparer des milieux poreux. Le carbure de silicium (SiC), utilisé comme abrasif dans l'industrie, présente l'avantage d'être disponible dans le commerce en grains de tailles très variables (entre 2 et 500 μm) dans des échantillons presque monodisperses. Le SiC satisfait les conditions requises pour ce travail, puisque l'on peut ainsi obtenir des massifs constitués du même matériau, dans une gamme de perméabilité très large, tout en conservant une géométrie semblable. Précisons que les grains de SiC sont des produits de broyage et présentent des géométries de type « à arêtes vives ». D'autre part, avant utilisation, la surface des grains est recouverte d'un film de silice (SiO_2) par une oxydation superficielle reproductible obtenue par un traitement thermique. Le SiC ainsi traité est par conséquent, un modèle satisfaisant pour les sables et grès quartziques.

4.3.2. Propriétés du carbure de silicium

Le carbure de silicium (SiC) est obtenu après réduction de la silice (SiO_2) par le carbone à très haute température ($\approx 2000 \text{ }^\circ\text{C}$). Utilisé principalement en tant qu'abrasif, le SiC est caractérisé par une grande dureté et par la faculté de produire des particules anguleuses analogues aux sables naturels. La rigidité et le clivage sont fortement influencés par les conditions de croissance des cristaux et par les effets des impuretés présentes dans la matrice cristalline. Ce matériau possède une grande stabilité thermique, une grande inertie chimique et

subit une très faible expansion ou contraction lors de différents cycles thermiques. A haute température le SiC s'oxyde en surface et les grains sont recouverts d'un film de SiO₂, d'une épaisseur supérieure à 20 Å, ce qui empêche une oxydation plus en profondeur.

4.3.3. Traitement du SiC

Le carbure de silicium (SiC) brut contient des impuretés de fabrication à base de carbone et de fer pouvant fausser les mesures d'adsorption. Afin de dissoudre les carbonates et les oxydes de fer on soumet le SiC trois fois à une attaque à l'acide chlorhydrique ([HCl] =1M), suivi de plusieurs rinçages à l'eau distillée. On chauffe ensuite le SiC à 350 °C en présence d'air atmosphérique, pendant 8 heures, pour favoriser la formation d'oxydes de carbone volatiles. Par des techniques ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), il a été vérifié que la proportion de silice à la surface n'est pas modifiée par ce traitement thermique. Les grains de SiC se caractérisent par la présence de particules fines, issues du broyage, solidement liés à la paroi des pores, essentiellement par les forces de Van der Waals. Lorsque la surface est très fortement chargée (par exemple en milieu très alcalin), les « fines » peuvent se détacher de la surface, migrer dans l'espace poreux et provoquer des phénomènes de colmatage. Avant toute utilisation du SiC, celles-ci sont donc éliminées par 3 rinçages à la soude (NaOH pH=9), suivis de rinçages à l'eau distillée et d'un séchage.

4.3.4. Charges de surface du SiC^[21]

On a vu dans la section 4.3.2, que les grains de silice sont recouverts d'un film de SiO₂. Suivant le pH des saumures injectées, la nature de la surface sera différente.

A pH neutre, et en présence d'eau, SiO₂ subit une hydrolyse, ce qui entraîne la formation de groupement silanols (**SiOH**) en surface. Le point isoélectrique (absence de charge) du SiC est de 2,5.

En milieu très acide (pH < 2,5), les groupes silanol sont chargés positivement par la capture d'ions hydrogène : **SiOH + H⁺ → SiOH₂⁺**

A pH plus élevé (pH > 2,5), la surface est chargée négativement par association des groupes

silanol avec les groupes hydroxyle : $\text{SiOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Dans notre cas, les saumures injectées auront un pH supérieur à 2,5, la surface du SiC sera donc chargée négativement.

4.3.5. Caractéristiques des milieux poreux

Différents paramètres caractérisent les milieux poreux :

- **Porosité**

Un milieu poreux est constitué d'une partie solide et d'espaces vides; sa principale caractéristique est sa capacité à emmagasiner des fluides. Cette propriété s'exprime quantitativement à l'aide de la porosité géométrique ou effective Φ . Pour un échantillon de matériau poreux occupant un volume total V_T et un volume de pores V_p , la porosité Φ est donnée par:

$$\Phi = \frac{V_p}{V_T} \quad (1)$$

La porosité s'exprime le plus souvent en pourcentage. Le volume des pores V_p dépendant de la forme des grains et de leur arrangement, il peut être mesuré par des méthodes physiques telles qu'un porosimètre à mercure ou un pycnomètre à hélium.

- **Perméabilité**

Un matériau poreux permet aux fluides de se déplacer en son sein, quand un gradient de pression est appliqué, grâce à l'interconnexion des vides constituant le réseau poreux. La perméabilité k représente la facilité avec laquelle un fluide s'écoule dans le milieu poreux. C'est une constante de proportionnalité qui intervient dans la loi de Darcy, qui régit l'écoulement d'un fluide newtonien de viscosité η (Pa.s), dans un milieu poreux homogène de section uniforme S (m^2) et de longueur L (m). On a :

$$k = Q \frac{\eta}{S} \frac{L}{\Delta P} \quad (2)$$

où Q ($m^3 \cdot s^{-1}$) est le débit et ΔP (Pa) la différence de pression entre l'entrée et la sortie du milieu

poreux. La perméabilité est déterminée par la structure du milieu poreux et a une dimension proportionnelle au carré de la taille des pores. On obtient ainsi k en m^2 . Le Darcy (D) et le millidarcy (mD) sont les unités de perméabilité les plus courantes. L'équivalence est la suivante :

1 Darcy = $9.87 \times 10^{-13} m^2$

- **Rayon de pore hydrodynamique**

L'étude de la distribution de tailles de pores et le calcul éventuel d'un diamètre de pores moyen posent de sérieuses difficultés. Ceci a été souligné dans une revue des méthodes de détermination des tailles de pore, de Dullien^[32]. On utilise donc un rayon de pores hydrodynamique (r_h , μm), déterminé à l'aide du modèle capillaire simple. Ce modèle permet de relier r_h à la porosité Φ et à la perméabilité k (μm^2) par l'expression

$$r_h = \alpha \cdot \sqrt{8k / \Phi} \quad (3)$$

où on a introduit le facteur géométrique α permettant de tenir compte de la structure complexe du réseaux poreux.

L'estimation du gradient de vitesse ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) en milieu poreux est donnée par

$$\dot{\gamma} = \beta \cdot \frac{4Q}{S\Phi r_h} \quad (4)$$

où un autre facteur géométrique β , a été introduit.

Des études précédentes^[33,34] ont permis de montrer que dans le cas des milieux poreux formés par les empilements de grains de SiC $\alpha = 1,15$ et $\beta = 2,5$.

- **Réductions de mobilité et de perméabilité**

Le mécanisme de réduction de perméabilité correspond à l'existence d'une phase transitoire dans les écoulements à débit constant. La rétention du polymère se fait par adsorption et par rétention mécanique dans les rétrécissements des pores. Après stabilisation (obtention d'une perte de charge constante) le polymère traverse le milieu poreux sans subir de modification. La description des écoulements nécessite l'introduction de nouvelles grandeurs, par rapport à l'écoulement des liquides simples.

La réduction de mobilité ou "facteur de résistance" de la solution (R_m , sans unité) est défini par :

$$R_m = \frac{\Delta P_P}{\Delta P_E} \quad (5)$$

ΔP_P et ΔP_E étant respectivement le perte de charge lors de l'injection de polymère et celle lors de l'injection du solvant obtenues dans les mêmes conditions d'injection.

La réduction de mobilité $\left(R_m = \frac{\eta_P}{\eta_E} \cdot \frac{k_E}{k_P} = \eta_r^{apparente} \cdot R_k^{en.cours.d'injection} \right)$ a une origine multiple :

- viscosité relative du polymère
- interaction attractive (adsorption) ou répulsive (déplétion) du polymère avec la paroi des pores
- interaction dimensionnelle (rétention autre que l'adsorption)
- interaction entre le polymère en écoulement et le polymère retenu

L'adsorption du polymère provoque une diminution irréversible de la perméabilité. On définit $\Delta P_{E:P}$, la perte de charge lors de l'écoulement de la saumure, après avoir injecté une solution de polymère. On détermine alors la réduction de perméabilité R_k donnée par le rapport

$$R_k = \frac{\Delta P_{E:P}}{\Delta P_E} \quad (6)$$

- ***Épaisseur de couche adsorbée***

La mesure de la réduction de perméabilité permet de déterminer l'épaisseur hydrodynamique de la couche adsorbée ε_h , et aussi d'étudier sa rhéologie. Lorsque l'on parle de rhéologie des couches adsorbées, on étudie l'effet que le gradient de vitesse (variation du débit d'injection) a sur la valeur mesurée de l'épaisseur ε_h .

L'estimation d'une épaisseur de couche adsorbée est faite dans le cadre d'un modèle capillaire en prenant r_h comme rayon capillaire. On détermine par conséquent l'épaisseur de couche

adsorbée dans les seuils de pores. A l'aide du modèle capillaire, on obtient^[33]:

$$\varepsilon_h = r_h \cdot (1 - R_k^{-1/4}) \quad (7)$$

L'estimation de la couche est pertinente seulement dans le cas où

- on peut exclure toute formation de cake de filtration (par exemple en considérant une section interne d'un milieu poreux)
 - ε_h n'est pas voisin de r_h (seuils de pores pas complètement fermés)
- **Rhéologie en milieu poreux^[33]**

Cette étude consiste à faire varier le débit d'injection (c'est-à-dire le gradient de vitesse) d'une saumure en milieu poreux et d'observer le comportement de la couche de polymère adsorbée. En fait lorsque l'on parle de rhéologie effectuée en milieu poreux, on étudie l'évolution de R_m ou R_k en fonction de $\dot{\gamma}$ appliqué.

Si on étudie R_m en fonction du gradient, on s'intéresse alors à la rhéologie du polymère en milieu poreux, en général. Si on étudie R_k , en fonction du gradient, on s'intéresse alors à la rhéologie de la couche adsorbée. Aux faibles gradients, le solvant ne pénètre pas dans la couche adsorbée ; les chaînes de polymère ne sont pratiquement pas déformées et restent sous la forme d'une pelote. La réduction de perméabilité (R_k) est donc indépendante du gradient de vitesse, on est en régime newtonien (**a**) sur la **figure 5.4**). A des gradients de vitesse moyens, le solvant ne pénètre toujours pas la couche adsorbée, mais les pelotes subissent de faibles déformations et sont allongées dans la direction de l'écoulement. L'épaisseur de la couche adsorbée diminue légèrement, on observe donc une diminution de la réduction de perméabilité (R_k), on est en régime rhéofluidifiant (**b**) sur la **figure 5.4**). Aux forts gradients de vitesse, les déformations des chaînes sont très importantes et le solvant peut pénétrer dans la pelote. Il se produit une augmentation des frictions polymère-solvant et donc de la réduction de perméabilité (R_k), qui augmente avec le gradient de vitesse, on est en régime rhéoépaississant (**c**) sur la **figure 5.4**).

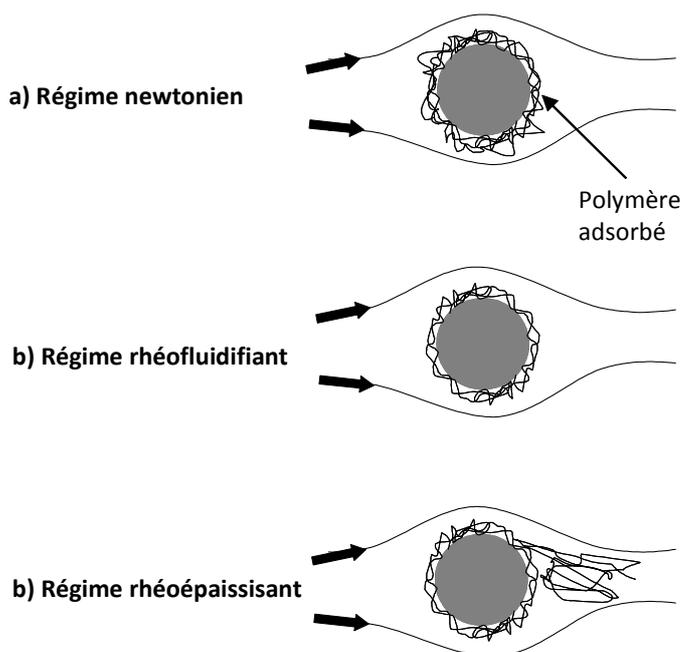


Figure 5.4 : Comportement d'une couche de polymère adsorbée sous l'effet de l'écoulement d'un solvant

4.3.6. Préparation des milieux poreux

- **La cellule porte-échantillon**

La cellule porte échantillon se compose d'un corps cylindrique en polycarbonate (Makrolon®), qui présente l'avantage d'être transparent, de diamètre interne $D_T = 15$ mm et de longueur $L_T = 13$ cm, et de deux embouts en polyimide (Vespel®). Chaque embout est muni à l'extrémité liée à la cellule d'une grille en Inox 304 (ouverture de maille 50 μm , diamètre du fil 0,024 μm), qui est changée à chaque expérience. Le milieu poreux à l'intérieur du corps de cellule a une longueur d'environ 10 cm, très légèrement variable (± 1 mm) d'une expérience à l'autre, selon la position des embouts. Des points de prises de pressions intermédiaires sont perforées à différents endroits dans le corps de cellule. Ils permettent de mesurer les pertes de charge sur les sections **0-2 cm**, **2-5 cm** et **5-10 cm** du milieu poreux.

- **Préparation d'un milieu poreux**

On procède d'abord au lavage et au séchage du corps de cellule et des différents éléments constituant les embouts. Après le montage des grilles de blocage sur chaque embout,

leurs longueurs l_1 et l_2 sont mesurées avec une précision de 0,2 mm, à l'aide d'un pied à coulisse. On ferme alors une des extrémités du corps de cellule avec un des embouts. Une quantité connue de poudre de carbure de silicium est versée par petites portions. A chaque portion additionnée, la poudre est tassée par des chocs mécaniques sur un support plan horizontal. Enfin, la cellule porte-échantillon est fermée avec le deuxième embout et l'on mesure sa longueur totale l .

On déduit la longueur du massif (L), donnée par l'expression $L = l - (l_1 + l_2)$

La porosité Φ du massif poreux est donnée par

$$\Phi = 100 \times \left(1 - \frac{4m_{SiC}}{\pi D_T^2 L \rho_{SiC}} \right) \quad (8)$$

où m_{SiC} est la masse de poudre et ρ_{SiC} , sa masse volumique ($\rho_{SiC} = 3,217 \text{ g/cm}^3$). Le volume poreux V_p , constitué des interstices entre grains de SiC (en considérant que le SiC n'est pas poreux) est donné par l'équation (9) :

$$V_p = \frac{\pi D_T^2 L}{4} - \frac{m_{SiC}}{\rho_{SiC}} \quad (9)$$

5. RESULTATS ET DISCUSSION

Deux polymères sont injectés en milieu poreux. Un polymère **non-associatif** et son homologue modifié que l'on nommera **polymère associatif**. Ces deux polymères, de types polyélectrolyte anionique, sont de même masse molaire moyenne et ont la même distribution de masses molaires. Pour des raisons de confidentialité, seuls les résultats qui ont fait l'objet d'une présentation à « **EAGE - 70th Conference & Exhibition incorporating SPE EUROPEC 2008 – Rome, Italie 9-12 Juin 2008** » sont reportés dans ce manuscrit.

Les comportements viscosimétriques et en milieu poreux sont présentés successivement.

5.1. ETUDE VISCOSIMETRIQUE

Cette étude a été effectuée à la même température que les polymères sont injectés en milieu poreux, c'est-à-dire à $30,0 \pm 0,1$ °C.

Les appareils sont de type couette :

- Le Low Shear 30 (Contraves), est un viscosimètre de type Couette à déformation imposée que l'on utilise pour mesurer les faibles viscosités (gradients de vitesse de 0.01 à 150 s⁻¹). La géométrie utilisée est de type 2T/2T, le cylindre externe a un diamètre de 12 mm et le cylindre interne a un diamètre de 11 mm et une longueur de 20 mm. Il est utilisé pour déterminer les viscosités intrinsèques des différentes solutions de polymère (les viscosités sont déterminées par extrapolation à gradient nul).

- Le MCR300 (Anton-Paar Physica) est un rhéomètre à contrainte imposée adapté seulement pour les fortes viscosités (gradients de vitesse de 0,1 à 1000 s⁻¹). Pour nos expériences il est équipé d'une géométrie de cylindres coaxiaux (ME21, diamètres : 10,5 et 11,1 mm, longueur : 51,9 mm, angle : 3,18°).

5.1.1. Effet de la fraction volumique

D'après la loi d'Einstein classique pour la viscosité d'une suspension de sphères, on peut définir φ , la fraction volumique hydrodynamique équivalente en solution des polymères par^[35] :

$$\varphi = \frac{2}{5} c[\eta]$$

Avec

c, la concentration en polymère en g/mL

$[\eta]$, la viscosité intrinsèque en mL/g égale à :

- dans le cas du polymère non-associatif : 500 et 270 pour des saumures respectives à 20 g/L et 58.44 g/L (soit respectivement 0,34 et 1 mol/L).

- dans le cas du polymère associatif : 480 et 240 pour des saumures respectives à 20 g/L et 58,44 g/L (soit respectivement 0,34 et 1 mol/L).

ϕ , est sans unité.

Les deux polymères injectés ont été étudiés à deux salinités différentes, soit 20 g/L (0,34 mol/L) soit 58,44 g/L (1 mol/L) en NaCl. Sur la **figure 5.5** est représentée l'évolution de la viscosité relative mesurée sur le plateau newtonien, en fonction de la fraction volumique pour le polymère non-associatif et son homologue associatif à ces deux salinités.

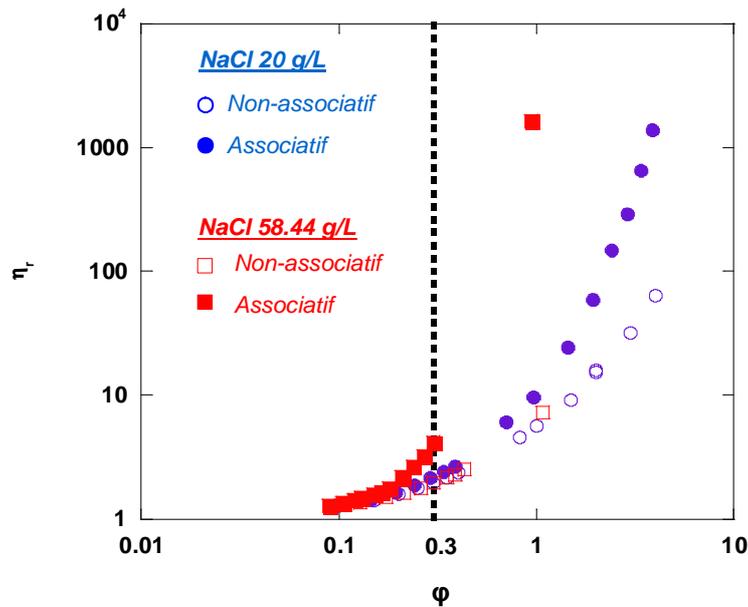


Figure 5.5 : Evolution de η_r en fonction de ϕ pour le polymère non-associatif et son homologue associatif à 2 salinités différentes

On remarque que dans le cas du polymère non-associatif, les 2 courbes sont bien superposables, ce qui est en accord avec les propriétés des polyélectrolytes non-associatifs: les effets d'écrantage de charges n'apparaissent en effet plus lorsque l'on utilise une échelle de fraction volumique hydrodynamique effective, ce qui revient à normer la concentration par le taux de gonflement des chaînes, à travers la viscosité intrinsèque. On observe dans le cas du polymère associatif, un caractère viscosimétrique plus marqué à forte salinité, ce qui montre bien que l'augmentation de la salinité (NaCl) des solutions de polymère associatif favorise les interactions hydrophobes.

On note qu'à $\phi = 0,3$ (fraction volumique à laquelle les polymères ont été injectés dans les

milieux poreux):

- dans la saumure à 20 g/L (0,34 mol/L), une viscosité légèrement plus importante dans le cas du polymère associatif, comparé au polymère non-associatif.
- dans la saumure à 58,44 g/L (1 mol/L), une viscosité plus importante dans le cas du polymère associatif

On en déduit qu'à cette fraction volumique, des interactions hydrophobes existent pour les deux salinités. Mais ces interactions sont beaucoup plus importantes à forte salinité.

5.1.2. Effet de la salinité

Cette étude a été effectuée à concentration en polymère constante, c'est-à-dire 10 g/L.

- **Polymère non-associatif**

Sur la **figure 5.6** est représenté l'effet de la salinité sur les propriétés viscosimétriques du polymère non-associatif.

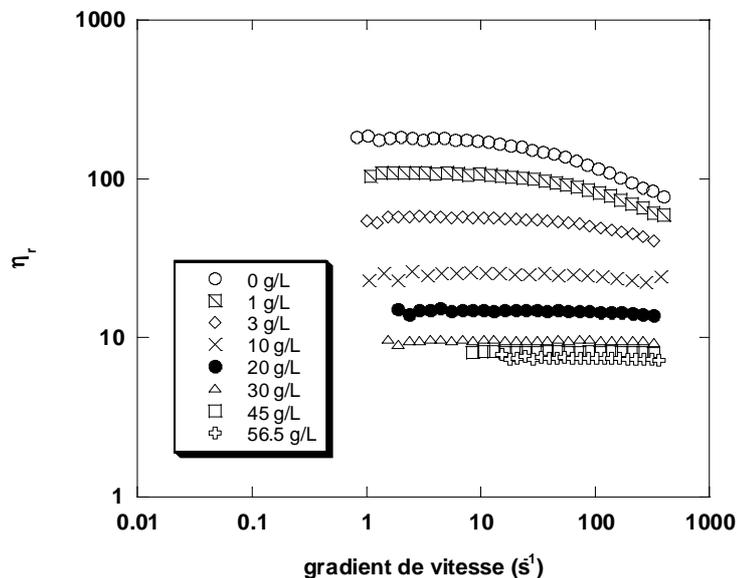


Figure 5.6 : Effet de la concentration en NaCl sur la rhéologie du polymère non-associatif

On observe le comportement classique des polyélectrolytes non-associatifs. L'ajout de sel

provoque une diminution de la viscosité relative, due à l'écrantage des charges électrostatiques.

- **Polymère associatif**

Sur la **figure 5.7** est représenté l'effet de la salinité sur les propriétés viscosimétriques du polymère associatif.

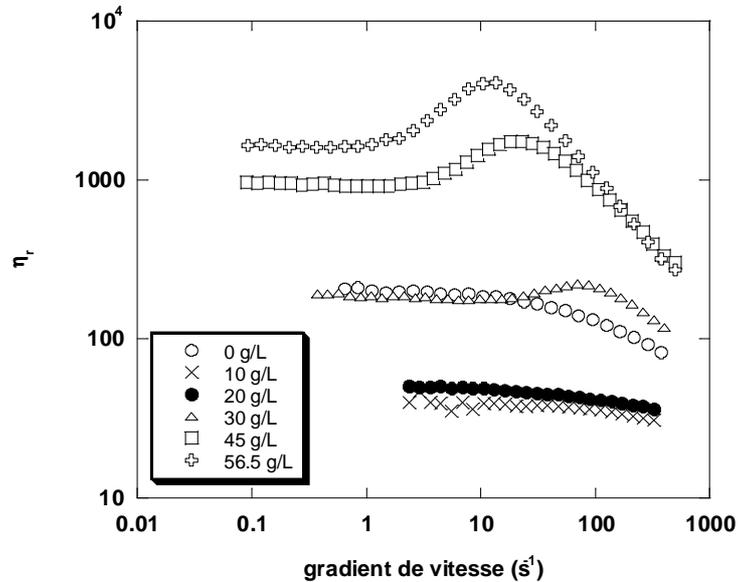


Figure 5.7 : Effet de la concentration en NaCl sur la rhéologie du polymère associatif

On observe dans un premier temps, que l'ajout de sel (10g/L, *i.e.* 0,17 mol/L) provoque une diminution de la viscosité relative, puis ensuite une augmentation de celle-ci (20 g/L *i.e.* 0,34 mol/L) avec la présence d'une phase rhéoépaississante (30 g/L *i.e.* 0,51 mol/L) lorsque la viscosité relative dépasse celle de la solution préparée dans l'eau pure. Dans un premier temps l'effet polyélectrolyte prédomine, ce qui explique la diminution de la viscosité, puis les greffons hydrophobes forment des domaines hydrophobes (liaison interchaînes), ce qui provoque une augmentation de la viscosité et l'apparition d'une phase rhéoépaississante. Cette figure montre que le caractère associatif du polymère que l'on va injecter en milieu poreux est présent à une salinité de 20 g/L, puisque qu'à cette salinité, la viscosité augmente par rapport celle à 10 g/L. Elle montre aussi que ce caractère associatif est encore plus marqué aux plus fortes salinités (45 et 56,5 g/L, respectivement 0,77 et 0,97 mol/L), car la viscosité dans ces saumures dépasse largement celle mesurée dans l'eau pure, et on a aussi une phase rhéoépaississante qui montre

bien la présence forte d'interactions hydrophobes.

5.2. INJECTION DES POLYMERES EN MILIEU POREUX

Les polymères sont injectés à température, débit et fraction volumique constants, étant respectivement de 30°C, 2 mL/h et 0,3. L'injection de polymère est effectuée lors de 2 phases expérimentales utilisant des milieux poreux de même caractéristiques (milieux poreux 1 et 2) :

$$SiC \rightarrow 50\mu m$$

$$k = 1000 \pm 50 mD$$

$$\Phi = 40 \pm 1\%$$

$$r_h = 5,3 \pm 0,1\mu m$$

Toutes les concentrations suivantes correspondent à la même fraction volumique $\varphi = 0,3$. Les résultats de toutes les expériences effectuées ont indiqué à la fois des réductions de mobilité et de perméabilité identiques sur les 3 sections du milieu poreux, ce qui montre l'absence totale de colmatage de la face d'entrée et la bonne propagation en profondeur des polymères. Par souci de simplification, nous présenterons dans ce document uniquement les résultats concernant la section interne 2-5 cm du milieu poreux.

Milieu poreux 1 : on procède à 2 injections

- Dans un premier temps, le polymère non-associatif est injecté à une concentration de 1,5 g/L dans une saumure à 20 g/L en NaCl (**injection 1**). La viscosité relative de cette solution et son pH étant respectivement égaux à 1,98 et 7,6. On peut suivre sur la **figure 5.8**, la courbe rouge qui représente l'évolution de la réduction de mobilité en fonction du volume de pores lors de cette première injection.

- On balaie ensuite le milieu poreux avec la saumure à 20g/L en NaCl (pH = 6.5), jusqu'à avoir complètement déplacé le polymère non-adsorbé hors du milieu poreux. On détermine ensuite la réduction de perméabilité, qui nous permet de remonter à l'épaisseur de la couche

adsorbée. Cette valeur est reportée en rouge sur la **figure 5.9**.

- Ensuite la même solution de polymère non-associatif est de nouveau injectée (**injection 2**).

- On effectue un nouveau balayage à la saumure à 20 g/L en NaCl, suivi d'une mesure de la réduction de perméabilité, afin de voir s'il existe une sur-adsorption du polymère. Cette valeur est reportée en rose sur la **figure 5.9**.

Milieu poreux 2 : on procède à 3 injections

- le polymère associatif est injecté à une concentration de 1,6 g/L dans une saumure de 20 g/L en NaCl (**injection 3**). La viscosité relative de cette solution et son pH étant respectivement égaux à 2,2 et 7,11. On peut suivre sur la **figure 5.8** la courbe bleue qui représente l'évolution de la réduction de mobilité en fonction du volume de pores lors de cette injection.

- Par balayage de la saumure à 20 g/L en NaCl, on détermine l'épaisseur de la couche de polymère associatif adsorbée (**figure 5.9**, point bleu).

- Dans le cas de l'**injection 4**, on détermine l'épaisseur de la même couche adsorbée qu'après l'**injection 3**, mais exposée à une saumure de salinité plus importante prise égale à 58,44 g/L (pH = 6.7). Cette valeur est reportée en gris sur la **figure 5.9**.

- le polymère associatif est injecté à une concentration de 3,2 g/L dans une saumure de 58,44 g/L en NaCl (**injection 5**). La viscosité relative de cette solution et son pH étant respectivement égaux à 4,1 et 6,78. On peut suivre sur la **figure 5.8**, la courbe verte qui représente l'évolution de la réduction de mobilité en fonction du volume de pores lors de cette injection.

- Par balayage de la saumure à 58,44 g/L en NaCl, on détermine l'épaisseur de la couche de polymère associatif adsorbée (**figure 5.9**, point vert).

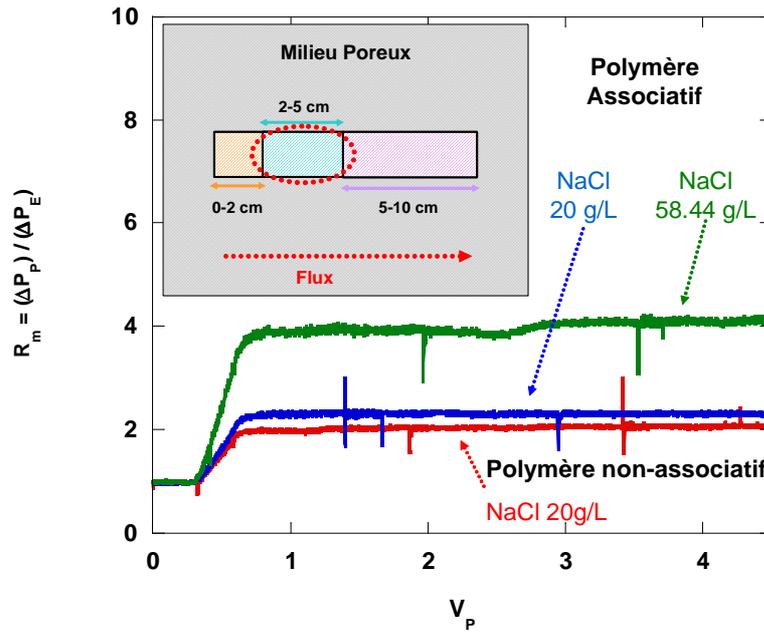


Figure 5.8 : Réduction de mobilité (section 2-5 cm) pour un polymère non-associatif ou son homologue associatif au cours de l'injection

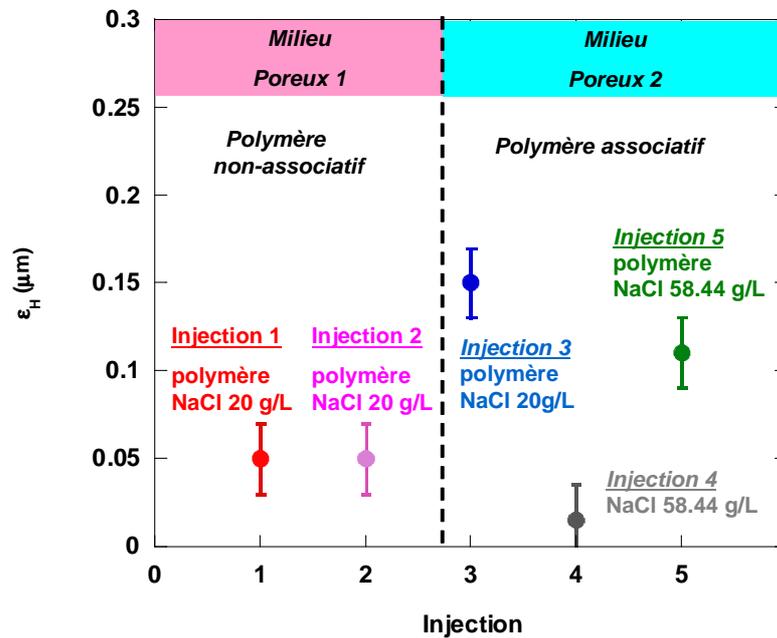


Figure 5.9 : Epaisseur de la couche adsorbée (section 2-5 cm) après adsorption de polymère non-associatif ou de son homologue associatif.

L'observation de la **figure 5.8**, nous montre que les rapports de mobilité des différentes injections sont très proches des viscosités relatives des solutions de polymères injectés (**tableau 5.2**).

	η_r	R_m
Injection 1	1,98	2
Injection 3	2,2	2,3
Injection 5	4,1	3,95

Tableau 5.2 : Comparaison de la viscosité relative avec le rapport de mobilité des solutions de polymère injectées

Ces résultats indiquent que l'adsorption des polymères n'a que peu ou pas d'impact sur les réductions de mobilité. Le cas où R_m est inférieur à η_r peut s'expliquer par le fait que la viscosité apparente en milieu poreux est plus faible que la viscosité mesurée en rhéomètre [36]. On pourrait ainsi penser que les polymères utilisés ne s'adsorbent pas ou peu sur le milieu poreux étudié. La détermination de l'épaisseur de couche adsorbée nous permet toutefois de mettre en évidence l'adsorption.

La **figure 5.8** montre que, de manière générale, la propagation en profondeur de tous les polymères injectés est satisfaisante. Les valeurs d' ε_H (**figure 5.9**) montrent que :

- Les injections 1 et 2 réalisées dans le milieu poreux 1, mettent en évidence que le polymère non-associatif s'adsorbe en monocouche, puisqu'on n'observe pas de variation de l'épaisseur de la couche adsorbée.

- Les injections 1 et 3 montrent qu'à même salinité, l'adsorption du polymère associatif est plus importante que celle du non-associatif. Ceci suggère une adsorption multicouche du polymère associatif.

- L'injection 4 montre que l'épaisseur de couche diminue lorsqu'on injecte une solution

plus salée (58,44 g/L). Deux interprétations sont possibles, soit la couche s'effondre lors du passage de la solution plus salée, soit il s'agit d'une désorption partielle.

- L'injection 5 met en évidence la sur-adsorption de polymère associatif, quand du polymère associatif est injecté dans une saumure à 58,44 g/L en NaCl. Cela renforce l'hypothèse de l'existence d'une adsorption multicouche dans le cas du polymère associatif.

5.3. DISCUSSION

On note une bonne injectivité et une bonne propagation en profondeur à la fois des polymères non-associatifs et des polymères associatifs. Dans nos conditions expérimentales (pH > 2.5) la surface de silice est chargée négativement or les polymères injectés sont eux aussi chargés négativement. Les répulsions électrostatiques entre la surface et les chaînes de polymère sont ainsi vraisemblablement responsables de la faible quantité de polymère adsorbée et donc de la faible épaisseur de la couche adsorbée.

A 20 g/L en NaCl, l'adsorption du polymère associatif est plus importante que celle de son homologue précurseur ; ce qui met en évidence des mécanismes d'adsorption différents. Les greffons hydrophobes jouent certainement un rôle important dans le mécanisme de sur-adsorption des polymères associatifs. Ce phénomène est en accord avec l'étude viscosimétrique qui montre qu'à cette fraction volumique, des interactions hydrophobes existent déjà.

Le balayage de la couche de polymère associatif formée dans une saumure à 20 g/L, par une saumure à 58,44 g/L provoque la diminution de la couche formée. Ceci est expliqué soit par un effondrement de la couche (écranage de la chaîne principale qui est un polyélectrolyte), soit par une désorption partielle.

On observe une forte sur-adsorption du polymère associatif lorsqu'il est injecté dans une saumure à 58,44 g/L. Celui-ci pourrait prendre la forme de multicouches ; si les greffons hydrophobes des chaînes de polymères adsorbées créent des liens avec ceux des chaînes libres.

Cette étude a été réalisée à un pH compris entre 6,8 et 7,6, il aurait été intéressant de faire varier le pH des solutions injectées, afin de travailler à différentes densités de charge lors

des injections de polymères, car comme il a été vu dans l'étude bibliographique de ce chapitre, la densité de charge ionique portée par la chaîne macromoléculaire est un paramètre important dans le processus d'adsorption.

6. CONCLUSION

L'étude viscosimétrique a montré que le polymère non-associatif en présence de sel a le comportement classique des polyélectrolytes. A même concentration, sa viscosité diminue lors de l'ajout de sel, dû à l'écrantage des charges. Dans le cas du polymère associatif, on note une compétition entre le fait que la chaîne de polymère soit chargée et le fait qu'elle comporte des greffons hydrophobes. A concentration constante en polymère, on observe une diminution de la viscosité lorsque l'on est à faible salinité ; elle est due au caractère polyélectrolyte du squelette principal. Par contre lorsque l'on augmente la concentration en sel (NaCl), une augmentation de la viscosité est observée jusqu'à apparition d'un régime rhéoépaississant lorsque cette viscosité dépasse celle de la solution préparée dans l'eau pure. Ce phénomène est dû aux greffons hydrophobes, qui forment des zones de jonction augmentant la viscosité.

L'étude en milieu poreux modèle met en évidence des différences d'adsorption entre polymère associatif et non-associatif. Les injections du polymère non-associatif dans le milieu poreux ont montré une adsorption en monocouche et une très bonne injectivité. Les injections du polymère associatif, effectuées dans des conditions identiques, ont mis en évidence une adsorption plus importante, qui pourrait prendre la forme de multicouches formées *via* des liaisons hydrophobes entre premières chaînes adsorbées et chaînes sur-adsorbées, tout en gardant une bonne injectivité. Une couche de polymère associatif formée à une salinité de 20 g/L en NaCl, s'effondre ou se désorbe lorsqu'elle est balayée par une solution plus salée (58,44 g/L). Une sur-adsorption est observée lors de l'injection du polymère associatif à plus forte salinité (58,44g/L) sur la couche déjà formée. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude viscosimétrique (cf 5.1).

Au vu des différences d'adsorption entre un polymère non-associatif et son homologue associatif, on peut penser que les greffons hydrophobes jouent un rôle important dans le mécanisme d'adsorption des polymères associatifs.

Cette première approche expérimentale montre que, *via* l'adsorption en milieu poreux, les performances des polymères associatifs comme agent de contrôle de mobilité sont potentiellement intéressantes et dépendent fortement des conditions d'injection. D'autres études sont en cours, pour préciser le rôle à la fois des paramètres chimiques (structure des chaînes), physico-chimiques (salinité) et des conditions d'injection (débit et concentration) sur l'adsorption spécifique des polymères associatifs.

Bibliographie

- [1] World Proved Reserves of Oil and Natural Gas". US Energy Information Administration (2007). <http://www.eia.doe.gov/emeu/international/reserves.html>
- [2] Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery Processes, M. Bavière ed., Elsevier Applied Science, 1991, n°33, 432 p
- [3] R.S. Seright, J. Liang, SPE 26991, SPE III Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference, Buenos Aires, 1994
- [4] A. Ait-Kaadi ; P. J. Carreau ; G. Chauveteau, Journal of Rheology, 1987, n° 31, pp. 537-561
- [5] J. Zhang, J. Zhang, J. Thang, Journal of Applied Polymer Science, 1999, n°78, pp. 704-706
- [6] W. Cai, R. Huang, European Polymer Journal, 2001, n°37, pp 1553-1559
- [7] K. Lewandowska, Journal of applied polymer science, 2006, n°103, pp. 2235-2241
- [8] E. Delamaide, P. Corlay and W. Demin, SPE 27819, SPE/DOE Symp. On Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, 1994.
- [9] A. Zaitoun, N. Kohler, D. Bossie-Codreanu, K. Denys, Houston, SPE 56740, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 1999
- [10] G. Chauveteau, K.S. Sorbie, chapitre 2, pp. 44-88, Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery Processes, M. Bavière ed., Elsevier Applied Science, 1991, n°33, 432 p
- [11] L. Bailey, M. Keall, A. Audibert, J. Lecourtier, Langmuir, 1994, n°10, pp. 1544-1549
- [12] T. Aubry, F. Bossard, M. Moan, Langmuir, 2002, n°18, pp. 155-159
- [13] J.-F. Argillier, A. Audibert, J. Lecourtier, M. Moan, L. Rousseau, Colloids and Surface Part A Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, n° 113, pp. 247-257
- [14] E. Volpert, J. Selb, F. Candau, N. Green, J.-F. Argillier, A. Audibert, Langmuir, 1998, n°14, pp. 1870-1879

- [15] H.B Li, Oilfield Chemistry, 2006, n° 23, pp. 349-351
- [16] G. Chauveteau, R. Tabary, N. Kohler, SPE 37299, International symposium on oilfield chemistry, Houston, Texas, 1997
- [17] P. Zitha, G. Chauveteau, L. Léger, Journal of Colloid and Interface Science, 2001, n°234, pp. 269-283
- [18] K.C. Taylor, H. Nasr-El-Din, Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998, n°19, pp. 265-280.
- [19] N. Yabin, O. Jian, Z. Zhuoyan, W. Guijiang, S. Guanghua, S. Lijun, SPE 65378, International Symposium on Oilfield Chemistry., Houston, Texas, 2001
- [20] Z. Huaijiang, L. Jianhui et al., 3rd RheoFuture Conference, 2004, Karlsruhe
- [21] D. Lijian and W. Biao, SPE 029007, International Symposium on oilfield chemistry, San Antonio, Texas, 1995
- [22] Z. Wei, Z. Shouwei, Z. Jian, F. Guozhi, J. Wei, S. Fujie, L. Yigang, SPE 115240, Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition held in Perth, 2008
- [23] F. Liu, F. Yi, B. Huang, C. Wang, W. Liu, P. Chen, S. Chen, Proceedings for the World Heavy Oil Congress in China, 2008
- [24] Z. Wei, Z. Jian, H. Ming, X. Wentao, F. Guozhi, J. Wei, S. Fujie, Z. Showei, IPTC 11635, International Petroleum Technology Conference held in Dubai, 2007
- [25] M. Han, W. Xiang, J. Zhang, W. Jiang, F. Sun, SPE 104432, International Oil and Gas Conference and Exhibition in China 2006 - Sustainable Growth for oil and Gas 2, pp. 1078-1083
- [26] G.A.F. Romo, H.H. Leyva, Pemex, R.B. Aguilar, C.C. Campos, L. Eoff, D. Dalrymple, Halliburton Compagny, SPE 103638, Advanced Technology to Reduce Water Cut: Case Studies From the Pemex Southern Regions, 2006.
- [27] A.A. Al-Tacq, H.A. Nasr-El-Din, R.A. Lajami, S. Aramco, L. Sirra, Halliburton Compagny, SPE 109714, Annual Technical Conference and Exhibition held in Anaheim, California, 2007.
- [28] D. Dalrymple, B.R. Reddy, D. Brown, P. Brown, Methods of Reducing The Water Permeability

of Subterranean Formations, 09/697.060, 2002

[29] L. Eoff, B.R. Reddy, D. Dalrymple, Methods of Reducing Subterranean Formation Water Permeability, 09/677.826, 2002.

[30] B.R. Reddy, L. Eoff, D. Dalrymple, Well Treatment Fluid And Methods With Oxidized Polysaccharide-Bases Polymers, 11/190, 431, 2005.

[31] L. Eoff, D. Dalrymple, B.R. Reddy, Methods And Compositions For The diversion of Aqueous Injection Fluids in Injection Operations, 10/763.800, 2005.

[32] F.A.L Dullien: Porous media fluid transport and pore structure, Academic Press Inc. Ed, 1992, 574 p

[33] P. Zitha, *Ecoulements non stationnaires de polymères hydrosolubles dans les milieux poreux*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1994

[34] G. Chauveteau, Journal of Rheology, 1982, n°26, pp. 111-142

[35] Colloidal Dispersions, W.B. Russel, D.A. Saville and W.R. Schowalter, Cambridge U Press, 1989 – reprint 1999, 544 p

[36] G. Chauveteau, M. Tirrel, A. Omari, Journal of Colloid and Interface Science, 1983, n°100, pp. 41-54

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ces travaux de thèse nous avons montré que nous pouvons contrôler la synthèse de PAA mono et bigreffé par des chaînes alkyle en C4 et C12 dans un domaine de masses molaires étendu à $1,1 \times 10^6$ g/mol par rapport aux données connues de la littérature et pour des teneurs en groupements C4 et C12 inférieures à 10 et 6 % respectivement. A l'aide de la RMN du proton (à 85°C, polymère sous sa forme acide), nous avons pu caractériser de manière très précise la teneur de chaque greffon (C4 et C12) incorporée sur la chaîne de PAA. Le mode de couplage des aminoalkyles sur une fonction acide carboxylique en solvant polaire aprotique, catalysé par une carbodiimide suivant une méthode décrite dans la littérature, s'avère toujours aussi efficace en terme de taux de couplage et de non dégradation de la chaîne principale, ceci même dans les cas des fortes masses molaires. De plus, nous avons pu montrer que la synthèse de PAA associatifs par irradiation micro-ondes est une voie très prometteuse, car ce procédé de synthèse est propre et peut être industrialisable (en multimode). Toutefois, il nous reste à résoudre le problème de la bonne dispersion de l'amine dans la poudre de polymère.

Une nouvelle technique dénommée ACM (Analyse Continue de Mélange) a été développée pour caractériser les dimensions macromoléculaires (M_w , A_2 , $[\eta]$) d'une chaîne de polymère non-associative ou associative. Dans le premier cas, la précision et la répétabilité/reproductibilité sont très satisfaisantes. Cette technique présente de nombreux avantages comme i) la préparation d'un seul échantillon (en configuration concentration/dilution), ii) la détermination de la concentration absolue par l'utilisation d'un détecteur de concentration iii) l'utilisation de la même cellule en diffusion de la lumière iv) l'acquisition d'un nombre de points conséquent qui augmente la précision v) une économie de produit vi) des opérations de filtration réduites, notamment pour les solutions aqueuses. Elle est très efficace et permet un gain de temps considérable. Néanmoins pour les polymères associatifs, les conclusions sont plus modérées. Effectivement il n'a pas été possible de déterminer les caractéristiques absolues de ces polymères mais seulement des valeurs apparentes. Toutefois, le travail fourni permet de proposer quelques précisions sur les résultats présentés dans la littérature, notamment sur la légère surestimation des viscosités intrinsèques obtenues en solution aqueuse, et la très forte sous-estimation des masses molaires obtenues en mélange de cosolvant.

L'étude des propriétés en écoulement a porté sur une famille de polymères dont le polymère précurseur (PAA) a pour caractéristiques $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol et $I_p = 2$ et ses homologues modifiés :

- 2% de chaînes alkyle en C4
- 10% de chaînes alkyle en C12
- 2% de chaînes alkyle en C12
- 2% de chaînes alkyle en C12 + 2% de chaînes alkyle en C4
- 2% de chaînes alkyle en C12 + 10% de chaînes alkyle en C4

L'étude en milieu dilué nous a montré qu'à forte salinité (1 mol/L), les polymères modifiés uniquement par des chaînes en C4 se comportaient comme leur polymère précurseur et ne formaient pas d'interactions intrachaînes. En revanche dans le cas des polymères bigreffés, on a noté une participation des chaînes alkyle en C4 aux interactions intrachaînes hydrophobes. Pour les bigreffés, plus la teneur en C4 est importante, plus la viscosité intrinsèque diminue, montrant ainsi la participation des courtes chaînes aux domaines intrachaînes hydrophobes. En milieu moins salé (0,342 mol/L), l'effet polyélectrolyte prédomine sur l'effet associatif.

L'étude en milieu semi-dilué nous a montré qu'il existe en fonction de la salinité une compétition entre l'effet polyélectrolyte et l'effet associatif, due aux interactions interchaînes des groupements hydrophobes : le premier prédomine pour des salinités inférieures à 0,3 mol/L, le second pour des salinités supérieures à 0,7 mol/L. A 1 mol/L, les courtes chaînes alkyle ne forment pas de domaines interchaînes hydrophobes. Toutefois combinées à des chaînes alkyle en C12, elles améliorent de manière significative les propriétés viscosifiantes d'un polymère monogreffé pour une teneur optimale en C4. Il existe aussi une concentration en polymère, pour laquelle cet effet est optimal, elle est égale dans notre cas à 6,5 g/L.

En régime newtonien, la détermination de l'énergie d'activation en fonction de la salinité des polymères précurseur, monogreffé (2% C12) à 10 g/L et bigreffé (2% C12 + 2% C4) à 6,5 g/L révèle que :

- Sans sel, à 6,5 g/L pour le bigreffé, l'effet polyélectrolyte prédomine, et celui-ci se comporte comme son précurseur à 10 g/L. Dans le cas du monogreffé (à 10 g/L), on note la présence d'interactions interchaînes des groupements hydrophobes, mais le réseau formé est faible.

- L'augmentation de la salinité induit un renforcement des interactions interchaînes hydrophobes ; les réseaux formés sont plus forts. Ce renforcement induit une diminution des interactions interchaînes, d'autant plus accrue que la température augmente.
- A forte salinité, le bigreffé (à 6,5 g/L) se comporte comme le monogreffé (à 10 g/L) ; les réseaux formés sont identiques.
- A faible salinité, on peut penser que les chaînes alkyle en C4 n'interviennent pas dans les domaines interchaînes hydrophobes. Il faut une forte concentration en sel ($> 0,77$ mol/L), pour permettre aux chaînes alkyle en C4 de participer aux interactions interchaînes hydrophobes.

L'étude des gradients caractéristiques des effets rhéoépaississant et rhéofluidifiant observés sur ces systèmes a permis de corroborer les résultats obtenus sur le plateau newtonien, à savoir que le sel renforce les interactions interchaînes hydrophobes et que la température les diminue.

On peut conclure sur l'effet positif du bigreffage de chaînes alkyle en C4 et en C12. L'incorporation de courtes chaînes hydrophobes, incapables de développer à elles seules un caractère associatif, peut induire des effets intéressants sur les propriétés d'écoulement des polymères associatifs, si on les combine à des longues chaînes hydrophobes. En perspective, il serait intéressant de comparer les résultats obtenus dans NaCl 1M, avec un polymère monogreffé contenant plus de 2% de C12, pour pouvoir déterminer à quel système monogreffé (à C_{max}) correspond le système bigreffé (à C_{max}). Il serait aussi intéressant de faire varier la teneur en C4 (tout en gardant le taux de C12 égal à 2%), afin de déterminer la teneur optimale en courtes chaînes. Enfin, il serait intéressant de quantifier l'effet du bigreffage en fonction de la rigidité de la chaîne en choisissant comme précurseur un polymère naturel tel que la carboxyméthylcellulose.

L'étude en milieu poreux modèle met en évidence des différences d'adsorption entre polymère associatif et non-associatif. Le polymère non-associatif s'adsorbe dans le milieu poreux en monocouche et présente une très bonne injectivité. Les injections du polymère associatif, effectuées dans des conditions identiques, ont mis en évidence une adsorption plus importante, qui pourrait prendre la forme de multicouches formées *via* des liaisons hydrophobes entre premières chaînes adsorbées et chaînes sur-adsorbées, tout en gardant une bonne injectivité. Au

vu des différences d'adsorption entre un polymère non-associatif et son homologue associatif, il est justifié de penser que les greffons hydrophobes jouent un rôle important dans le mécanisme d'adsorption des polymères associatifs. Cette première approche expérimentale montre que, *via* l'adsorption en milieu poreux, les performances des polymères associatifs comme agent de contrôle de mobilité sont potentiellement intéressante et dépendent fortement des conditions d'injection.

ANNEXE 1

Le développement de l'ACM (chapitre 3) a fait l'objet de plusieurs collaborations au cours de mon travail de thèse en lien avec les polymères associatifs. Ces collaborations ont conduit à deux publications acceptées dont voici les références :

- Z. Zhu, O. Jian, S. Paillet, J. Desbrières, B. Grassl, European Polymer Journal , 2007, n°43, pp 824-834
- L. Gouveia, S. Paillet, A. Khoukh, B. Grassl and A. Müller, Colloids and Surfaces 1: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, n°322, pp 211-218

Cette technique a été appliquée à un détergent industriel utilisé pour la désinfection de dispositifs médicaux en collaboration avec la société Soluscope (Medlor, Marseille-France) ; nous avons pu voir l'effet d'ajout d'additifs contenus dans le détergent industriel (acide glycolique et gluconate de sodium) sur la cmc du tensioactif utilisé (le chlorure de Didecylidiméthylammonium). Cette collaboration a fait l'objet d'un travail plus complet qui a été publié dans le journal Analytica Chimica Acta (ScienceDirect). Cette publication, dont la référence est ci-dessous est présentée en annexe 1 de ce manuscrit :

- S. Paillet, B. Grassl, J. desbrières, Analytica Chimica Acta, 2009, n° 636, pp. 236-241.

En résumé, cette troisième publication sur l'ACM traite de la caractérisation de tous types de tensioactifs, qu'ils soient anioniques, cationiques, neutres ou zwitterioniques. Rappelons que le système de caractérisation utilisé est un couplage de pompes et de détecteurs en série. Les détecteurs utilisés pour la caractérisation des solutions tensioactives sont un réfractomètre afin de connaître précisément la concentration ainsi qu'un appareil de diffusion de la lumière afin de déterminer les données caractéristiques des solutions de tensioactifs. Cette technique rapide et semi-automatique permet de déterminer de manière très précise leur concentration micellaire critique (cmc), leur second coefficient de Viriel (A_2), et leur nombre d'agrégation (N_{ag}) dans tous types de solvants aqueux. Dans cette publication sont répertoriées les différentes équations et lois utilisées pour le traitement des résultats. La caractérisation de tous types de tensioactifs à différentes concentrations en NaCl a été effectuée ; les résultats obtenus sont en accord avec d'autres techniques plus classiques comme la conductimétrie ou la tension de surface.



Rapid and quantitative determination of critical micelle concentration by automatic continuous mixing and static light scattering

Sabrina Paillet, Bruno Grassl*, Jacques Desbrières

IPREM UMR CNRS/UPPA 5254, Hélioparc Pau Pyrénées – 2 Avenue du Président Angot, 64053 Pau cedex 09, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 January 2009

Received in revised form 1 February 2009

Accepted 3 February 2009

Available online 12 February 2009

Keywords:

cmc

Surfactant

Static light scattering

Automatic continuous mixing technique

ABSTRACT

We present the rapid and quantitative characterization of ionic, non-ionic and zwitterionic surfactants based upon the combination of an automatic continuous mixing technique and static light scattering. Collection and subsequent analysis of data are both rapid and semiautomatic, which increases precision, sensitivity, and range of applicability while substantially decreasing the amount of manual intervention required by the investigator. By treating the continuous data, the entire data set may be rapidly analyzed in the context of the closed association model to determine the critical micelle concentration *cmc* and aggregation number N_{ag} of a detergent; these techniques are comparable in the scope and resolution currently obtainable from other conductimetric, fluorescence and surface tension techniques.

© 2009 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The critical micelle concentration (*cmc*) represents a fundamental characteristic of the self-aggregation of amphiphilic molecules in solution. The *cmc* value is probably the simplest way of describing the colloid and surface behavior of a surfactant solution and reflects information about the industrial usefulness and biological activity of a detergent. When the concentration of a surfactant exceeds the *cmc*, micellar systems will form. The shape and size of the micelles depend on the nature and concentration of the surfactant and other additives in the solution. Surface tension, optical turbidity, electric conductivity, osmotic coefficient, density, sound velocity, diffusion, viscosity, solubilization, ultracentrifugal sedimentation, and NMR chemical shifts are the main properties used to determine the *cmc* value [1].

We present here a method coupling an automatic continuous mixing technique (ACM) with a high-resolution technique, static light scattering (SLS). This combination greatly accelerates the processes of data acquisition and analysis and also increases the precision, sensitivity, and range of applicability while substantially decreasing the amount of manual intervention required of the investigator. The measurement and analysis of SLS is a classical technique for determining molar masses and radii of gyration of synthetic and biological macromolecules in solution. The basic

principles underlying the method and the first practical means of performing the required measurements were developed by Zimm and Debye 60 years ago [2–4]. The subsequent commercial availability of flow cells to measure light scattering and refractive indices allowed for the estimation of molecular weights and radii of gyration [5,6] of macromolecular solutes of individual peaks eluted from chromatography columns [7,8] and field flow-fractionated channels [9–11] or in automatic continuous online monitoring of polymerization reactions. [12–18] The composition dependence of the light scattering of a surfactant solution yields information about the *cmc* value, aggregation numbers (N_{ag}), and the virial coefficient (A_2). However, the acquisition of such information using conventional batch procedures is time-consuming, labor-intensive, and therefore, rarely used. In the present work, we demonstrate that a commercially available liquid dispensing instrument can be used in conjunction with light scattering and refractive index flow detectors to rapidly and automatically acquire large quantities of accurate concentration-dependent light scattering data. Following our first study [19], we introduce a rapid and precise method to determine the *cmc* of surfactants based on the automated measurement and analysis of concentration-dependent changes in static light scattering, we present the flow consideration and the data analysis using commercial software, we extend the *cmc* determination to other surfactants such as non-ionic, cationic, zwitterionic surfactants and industrial detergent under various pH and salinity conditions. We additionally demonstrate that, with the aid of an analytical procedure, the data so acquired may be interpreted equally rapidly to yield reliable estimates of the aggregation number of the micelle.

* Corresponding author. Tel.: +33 5 59 40 76 10.

E-mail address: bruno.grassl@univ-pau.fr (B. Grassl).

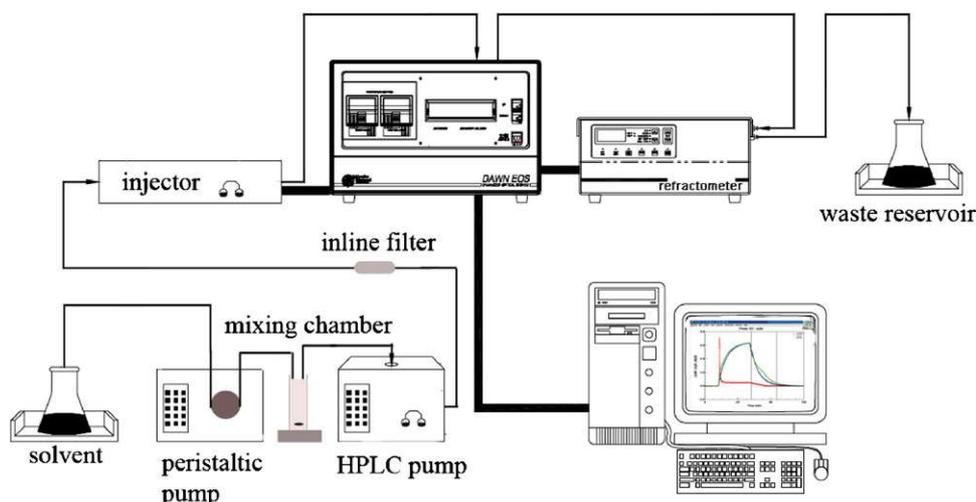


Fig. 1. Schematic of apparatus including reservoirs for solvent, peristaltic pump to deliver solvent into the mixing chamber, HPLC pump, inline filter, manual injector for calibration, multiangle light scattering detector flow cell, refractometer, and waste reservoir. Injector, light scattering, and RI detectors are controlled by the computer.

2. Methods

2.1. Materials

Dodecyltrimethylammonium chloride (DTAC) and tetradecyltrimethylammonium chloride (TTAC) were purchased from Fluka. Sodium chloride (NaCl), tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB), sodium dodecyl sulfate (SDS), N-dodecyl-N,N-dimethylammonio-1-propanesulfonate (DDAPS), polyoxyethylene 23 lauryl ether (Brij 35), and Triton X-100 (TXT-100) were purchased from Sigma–Aldrich. All products were used as received with purity >99%. Water was distilled three times on a Pyrex quartz apparatus, prefiltered with a 0.22 μm Millipore filter immediately prior to use, and exhibited conductivity below 0.055 $\mu\text{S cm}^{-1}$. The industrial detergent didecyldimethylammonium chloride (DDAC) with glycolic acid and sodium gluconate was supplied by Soluscope Group, Medlor.

2.2. Sample preparation

Before use, all surfactant solutions were prefiltered through Millipore 0.45 μm filters. Solvent solutions were prefiltered through Millipore 0.22 μm filters. All measurements were carried out at room temperature.

2.3. Instrumentation

A mixing cylinder (50 mL mixing chamber) equipped with a magnetic stirrer was used to dilute our samples. A peristaltic pump continuously transferred a solvent stock reservoir (baseline and dilution gradient) into the mixing chamber. The mixed solution was dispensed by an HPLC pump (Waters 515) and delivered through an inline 0.45 μm sintered filter to a Wyatt DAWN-DSP multiangle laser light scattering detector (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) equipped with a K5 flow cell and a Waters 2410 refractometer detector, installed in series as indicated schematically in Fig. 1. The analog output of the refractometer detector (RI) is connected to the AUX1 input of the DAWN-DSP, and data from the scattering and refractometer detectors are collected simultaneously using ASTRA software (Wyatt Technology; Release 4.90.04). Adjustment of the flow rate r in each of the pumps is necessary to ensure a perfect stirring in the mixing chamber. The differential refractive index of the surfactants, dn/dc , was measured using the same instrumentation with a

stepped gradient and surfactant solutions of known concentrations.

2.4. Experimental procedure

A typical experiment began with a solvent baseline measurement and continued by stopping the peristaltic pump and injecting 10 mL of the surfactant stock solution into the mixing chamber. Following the surfactant baseline measurement, the peristaltic pump and HPLC pump dispenser provided a gradient of solute concentration that varied exponentially downward from the concentration of mixed solution to zero concentration, typically over a 1-h period (see details in the following section). During this time, the relative intensity of light scattered at 15 angles (n° 4–18) and the refractive index of the sample were collected at regular intervals (typically 0.5–1 s). In Fig. 2, the relative intensity of 632.8 nm light scattered at 90° and the relative refractive index of the solution recorded in a typical experiment are plotted as functions of time. Raw data were saved in native ASTRA format and exported as text files for analysis as described below.

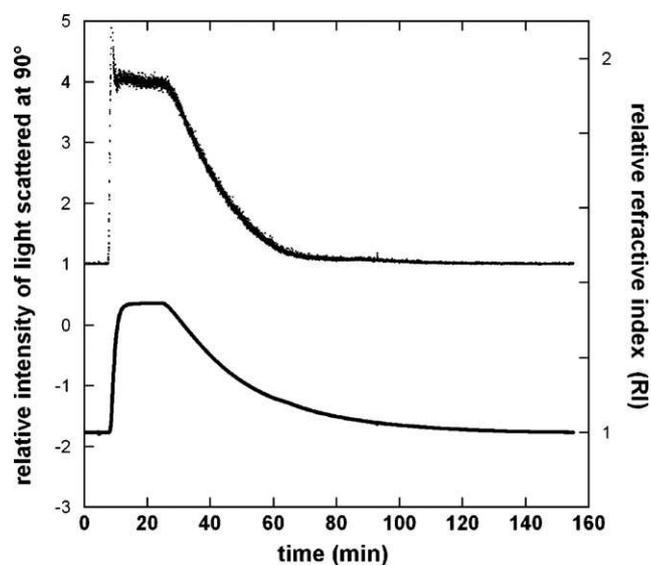


Fig. 2. Relative refractive index (bottom) and relative intensity of light scattered at 90° (top) plotted as functions of time for a typical experiment. In this particular experiment, the surfactant is Triton X-100 in 1 M NaCl.

2.5. Flow consideration

The surfactant, with a concentration c , was withdrawn from the mixing chamber at the same volume flow rate r (mL min^{-1}) from the reservoir to the mixing chamber. Therefore, the instantaneous change of concentration in the mixing chamber was

$$dc = \left(\frac{r}{V}\right) c dt, \quad (1)$$

where V is the volume of the mixing chamber, and c is the molar concentration of surfactant in the mixing chamber at the time of dilution.

Defining the mixing rate constant (s^{-1}) as

$$p = \frac{r}{V} \quad (2)$$

and integrating Eq. (1) yields the relationship

$$\frac{c}{c_0} = \exp(-pt). \quad (3)$$

where c_0 is the molar concentration of surfactant in the mixing chamber at $t=0$.

It should be noted that $1/p$ is the average residence time of a mass element in a perfectly stirred mixing chamber. Eq. (3) indicates that the surfactant concentration in the mixing chamber will exponentially decrease to zero.

2.6. Data analysis

Using previously measured refractive index increments, data were converted into time-dependent concentration data, and the raw scattering data were converted to concentration- and angle-dependent values of the Rayleigh ratio for excess (solute) scattering $R(\theta, c)$, where c denotes the weight/volume concentration of surfactant, following procedures provided in the DAWN instruction manual. ASTRA uses the volume delay between the DAWN and the concentration detector (RI) to correlate their measurements. The DAWN-RI delay volumes were determined by collecting data on the injection (with manual injector) of a monodispersed polyethylene glycol sample ($M_w = 2 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ and $M_w/M_n = 1.05$) and then aligning a peak from the DAWN with the peak from the RI detector.

Usually, the cmc is the concentration below which only unimers exist and above which unimers and micelles coexist. The cmc value can be determined based on the closed association model [20], which assumes that unimers and micelles contribute to the total scattering intensity, hence yielding

$$R(\theta, c) = R_u(\theta, c) + R_m(\theta, c), \quad (4)$$

where θ is the scattering angle, and $R_u(\theta, c)$ and $R_m(\theta, c)$ represent the Rayleigh ratio for the unimers and micelles, respectively. The scattering from a micellar solution can be described by

$$\frac{Kc_m}{R_m(0, c_m)} = \frac{1}{M_{w,m}} + 2A_2c_m, \quad (5)$$

where A_2 is the second virial coefficient, $M_{w,m}$ is the apparent molecular weight of micelle, c_m is the concentration of micelles, and K is an optical constant for vertically polarized incident light given by

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4}, \quad (6)$$

where n is the solvent index of refraction, λ is the vacuum wavelength of the incident light, N_A is Avogadro's number, and dn/dc is the differential refractive index.

Writing down an analogous equation for the unimers and combining Eqs. (4) and (5) yields the total scattering at $\theta=0$:

$$R(0, c) = \frac{Kc_m M_{w,m}}{(1 + 2A_2 c_m M_{w,m})} + \frac{Kc_u M_{w,u}}{(1 + 2A_2 c_u M_{w,u})}. \quad (7)$$

At values approaching the cmc value, $A_2 c_u M_{w,u} \ll 1$ and $A_2 c_m M_{w,m} \ll 1$, and we can drop the virial expansion for the unimers and micelle in Eq. (7) with a good approximation. Thus, Eq. (7) becomes

$$R(0, c) = K(c - cmc)M_{w,m} + KcmcM_{w,u} \quad (8)$$

for $c > cmc$ and

$$R(0, c) = KcM_{w,u} \quad (9)$$

for $c < cmc$ with $c = c_m + c_u$, the total concentration of surfactant.

Thus, near the cmc , the plot of $R(0, c)$ versus c will present two straight lines that intercept at $c = cmc$.

When $c \gg cmc$, the Rayleigh ratio for the unimers can be neglected, i.e., $R_u(0, c) \ll R_m(0, c)$, and Eq. (7) can be rewritten as

$$\frac{K(c - cmc)}{R(0, c)} = \frac{1}{M_{w,m}} + 2A_2(c - cmc). \quad (10)$$

3. Results and discussion

3.1. cmc values determination

Fig. 2 is an example of the raw data for Triton X-100 in a 1 M NaCl solution. Until about 6 min, pure solvent flowed through the detectors; then, surfactant stock solution was injected in the mixing chamber, and the peristaltic pump was stopped. The flow rate through the detector train was 2 mL min^{-1} throughout the experiment. The RI and light scattering detectors reached their plateau for the surfactant solution baseline at 0.346 mg mL^{-1} . After establishing the surfactant baseline, the peristaltic pump was started with a flow rate of 2 mL min^{-1} . Once the dilution began with the continuous mixing technique, the refractometer data smoothly decreased, whereas the light scattering followed a different path. As expected after the baseline surfactant with $c > cmc$, the light scattering intensity decreases more slowly than that of the refractometer, and after around 65 min when $c < cmc$, the light intensity is near constant whereas the refractometer continues to decrease slowly. This pattern was expected because it was usually assumed that the

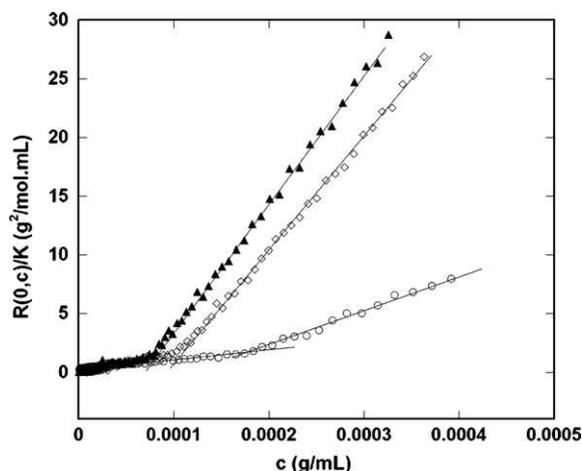


Fig. 3. Light scattering data as a function of Triton concentration c in 0, 0.5 and 1.0 M NaCl solutions (bottom to top). For readability, only 1/100 of the markers are displayed on the plot.

Table 1
Summary of non-ionic, anionic, cationic, and zwitterionic surfactant characterization parameters.

Nature	Surfactant ^a	Solvent	dn/dc (g mL ⁻¹)	cmc ($\times 10^3$ mol L ⁻¹)	N _{ag}	A ₂ ^b
Nonionic	Triton X 100	Water	0.156	0.28 ± 0.02	171	7.3
		0.5 M NaCl	0.140	0.17 ± 0.01	188	2.5
		1.0 M NaCl	0.134	0.12 ± 0.01	203	2.1
	Brij 35	Water	0.136	0.091 ± 0.005	42	5.2
Anionic	SDS	Water	0.121	8.3 ± 0.4	50	8.3
		0.1 M NaCl	0.120	1.9 ± 0.1	90	0.80
		0.3 M NaCl	0.118	0.52 ± 0.03	111	0.25
Cationic	DTAC	Water	0.154	22 ± 2	30	11.0
	TTAC	Water	0.161	5.4 ± 0.3	44	25.0
	TTAB	0.1 M NaCl	0.157	0.55 ± 0.03	117	0.0
		Water	0.150	3.4 ± 0.2	74	11.0
Zwitterionic	DDAPS	Water	0.156	3.4 ± 0.2	64	0.47

^a [Triton X100]: Polyoxyethylene(10) isoocetylphenyl ether; [Brij 35]: Polyoxyethylene (23) lauryl ether; [SDS]: Sodium dodecyl sulfate; [DTAC]: dodecyltrimethylammonium chloride; [TTAC]: Tetradecyltrimethylammonium chloride; [TTAB]: Tetradecyltrimethylammonium bromide; [DDAPS]: N-Dodecyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate.

^b A₂ × 10³ mol g⁻² mL⁻¹.

surfactant molecules go from single micelles to monomers immediately at the *cmc*. The first and second decreases of light scattering signal correspond, respectively, to the areas of concentration where unimers and micelles coexist and where only unimers exist.

In Fig. 3, the refractometer data and *dn/dc* (see Table 1) of the surfactants were used to convert from volts to g mL⁻¹. This was accomplished by determining the calibration factor *k* (change in voltage over index of refraction) for the RI and using *dn/dc*:

$$c = \frac{kRI}{dn/dc} \quad (11)$$

The raw scattering data are converted to the excess Rayleigh ratio of the solute *R*(θ , *c*) and extrapolated to zero scattering angle *R*(0, *c*) with Astra Software according to the classical Zimm-Debye method ($Kc/R(\theta, c) \propto \sin^2(\theta/2)$) [2,4,5].

For the plots showing light scattering as a function of surfactant concentration, the *cmc* values were determined from the intersection of the lines above and below the corresponding breakpoint. Least-squares analysis was carried out for these two lines, and their intersection was taken as the *cmc* value, as shown in the previous section (Eqs. (8) and (9)). The second slope is proportional to the aggregation number of the micelle as shown in Fig. 3, where this slope increases with the salinity of the solution, as expected. The results obtained for non-ionic, anionic, cationic, and zwitterionic surfactants with different NaCl concentrations are presented in Table 1. A comparison with literature data suggests a satisfactory overall performance of this automatic continuous mixing and static light scattering (ACM-SLS) technique. To affirm that the comparison is independent of the purity of surfactant used, the *cmc* values were determined by independent surface tension and conductimetric measurements of the same solution according to methods described in the literature [21–24]. All results are reported in Fig. 4. The agreement between the values determined by the ACM-SLS technique and these measurements is rather good and demonstrates that the *cmc* can be easily determined in a wide range of values, 0.1 < *cmc* (mmol L⁻¹) < 8, for ionic, non-ionic, and zwitterionic surfactants in either pure water or salt solutions.

Systematic errors occur because of incorrect values of *dn/dc* and the refractometer calibration factor *k* (Eq. (11)). The effects of RI calibration (*k*) on the surfactant parameters *cmc* and N_{agg} are proportional to *k*⁻¹ (no effect to A₂); the effects of *dn/dc* on surfactant parameters *cmc*, N_{agg} and A₂ are respectively proportional to *dn/dc*, (*dn/dc*)⁻¹ and (*dn/dc*)². For the *cmc* value, this systematic error can be prevented by using the same refractometer detector for the *dn/dc* and *cmc* determination. The values for the parameters in Table 1 were obtained by a least-squares fit of a straight line to the scatter-

ing data. The error limits in Table 1 are based on the average and standard deviation from multiple experiments. The random errors inherent in each experiment are due to baseline fluctuations of each detector.

Fig. 5 shows the relative concentration of the surfactant solution *c/c*₀ recorded in a typical experiment and plotted as a function of time for the same flow rate (*r* = 2 mL min⁻¹) and six mixing chamber volumes (*V* = 12, 18, 50, 60, 80, and 100 mL). In addition, the surfactant concentration in the mixing chamber exponentially decreases toward zero with a mixing rate constant proportional to *r/V* (Eq. (3)). The inset in Fig. 5 shows the good linearity between the fitting result of 1/*p* and the experimental ratio *V/r* for several runs. The residence time (1/*p*) is a broadly useful concept that expresses how fast something moves through a system at steady-state. It is the average time a substance spends within a specified region of space, such as a mixing chamber. The residence time is an adequate performance measurement for the mixed flow chamber and provides quantitative information about the perfect stirring, e.g., that there are no spatial gradients such as concentration, temperature, chemical potential in our continuously stirred mixing chamber.

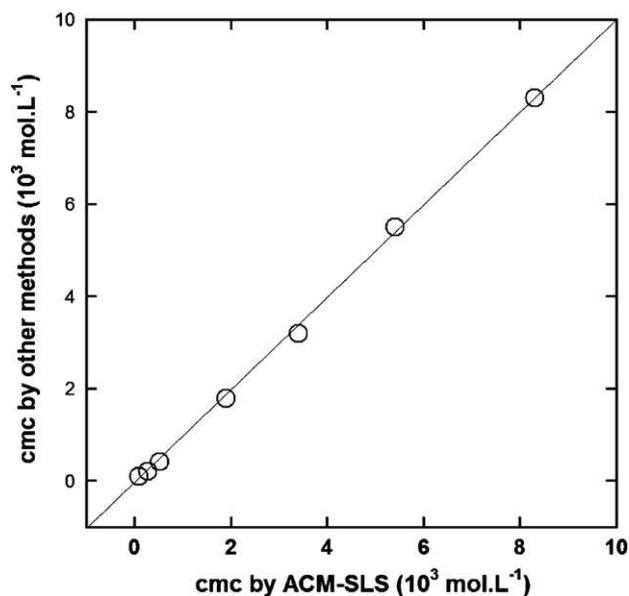


Fig. 4. The *cmc* value obtained for various surfactants using the ACM-SLS technique plotted against the *cmc* for the same surfactant determined by independent surface tension and conductimetric measurements. The line indicates equal-valued *x* and *y* coordinates.

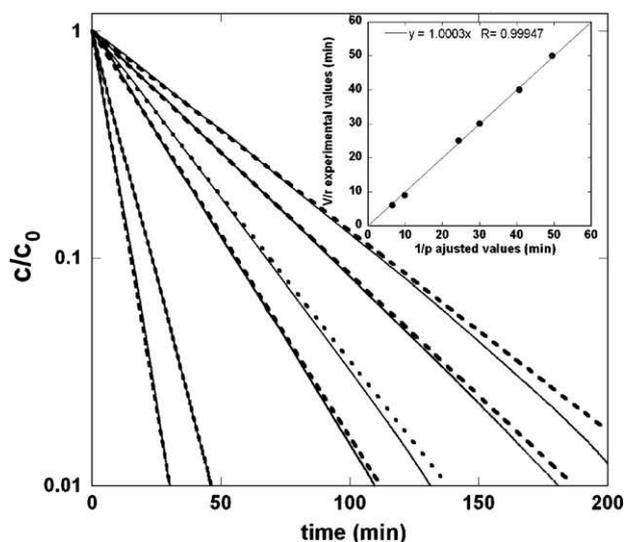


Fig. 5. Relative concentration of the surfactant solution c/c_0 plotted as a function of time for the same flow rate ($r = 2 \text{ mL min}^{-1}$) and six mixing chamber volumes ($V = 12, 18, 50, 60, 80,$ and 100 mL , bottom to top). Continuous lines are the experimental data, and dashed lines are the adjusted curves. The inset shows the experimental ratio V/r plotted as a function of the inverse of adjusted value p .

Sorci et al. [25] recently observed a phenomenon near the cmc of surfactants using static light scattering with a recirculation method for the ACM technique. The solution was recirculated back into a beaker on a stir plate. This additional step provided a very slow mixing process ($>6 \text{ h}$), which eliminated any irregularities that could occur within a mixing chamber. The unique phenomenon consisted of an unexpected peak in the light scattering as the concentration varied between zero and above the cmc , and ultimately prevented the determination of cmc value. This work studied two ionic surfactants, hexadecyltrimethylammonium bromide (CTABr) and sodium dodecyl sulfate (SDS), and one non-ionic surfactant, Triton X-100. Peaks were observed for all three under different conditions, such as varying ionic strengths and different concentration paths. However, we did not see these types of peaks under different ionic strengths with SDS or Triton X-100 surfactants (see raw data for Triton X-100 in 1.0 M NaCl in Fig. 2), although we did observe a peak with TTAC in 0.1 M NaCl (Fig. 6). Contrary to Sorci et al., our peak appears at a concentration below the cmc and does not prevent the determination of the cmc value.

A clear explanation for this phenomenon is not obvious. The flow rate near the cmc in the recirculated method may contribute to these effects, possibly due to the dead volume v that the tubing, RI, SLS detectors and HPLC pump dispenses in the mixing chamber. So at time t , the pump dispenses the solution existing at $t-dt$, or at concentration c the previous concentration $c + dc$. Also, the concentration decreases globally by dilution but with a fluctuation due to dead volume, which could perturb the micellization and produce a large peak above the cmc . Using a continuously stirred mixing chamber, the concentration decreases without fluctuation, and the peak appears below the cmc . This comparison shows and confirms the importance in considering flow for the ACM technique.

Table 2 shows the results for the industrial detergent used for quickly disinfecting clean medical devices in operating theatres, high-risk services, examining rooms, care units, etc. Didecyltrimethylammonium chloride was studied in the presence of 0.1 and 0.2 M of glycolic acid and 0.1 M of sodium gluconate. The products were used as received and analysed in one day to demonstrate the efficiency of detergent formulation. Traditional batch characterization involves a labor-intensive sequence of preparing solutions of several concentrations, filtering or centrifuging them to remove

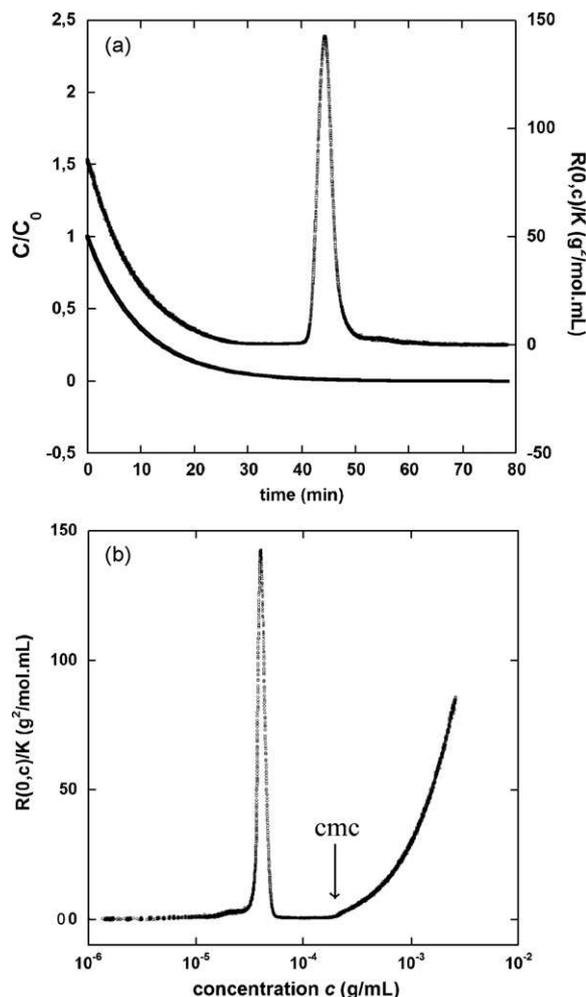


Fig. 6. Relative concentration (bottom) and light scattering data (top) plotted as functions of time for TTAC in 0.1 M NaCl . Light scattering data (bottom) as a function of TTAC concentration c .

dust and other scattering impurities, using several scattering cells, and manually gathering scattering data on each sample. In comparison, the ACM-SLS technique presented herein combines elements of the continuously stirred mixing chamber and SLS methodologies to (i) reduce sample preparation to one stock surfactant concentration, (ii) determine the correct surfactant concentration by using an online concentration detector, (iii) use the same scattering chamber for all concentrations, (iv) provide many more concentration points for increased accuracy, and (v) use less surfactant sample, making this technique more efficient and less labor-intensive.

3.2. Aggregation numbers determination

The experimental data points were fit as shown in Fig. 7 using Eq. (10). Values of A_2 and $M_{w,m}$ were obtained from data points at intermediate concentrations. Because of the contribution of unimer

Table 2

The cmc values of didecyltrimethylammonium chloride, an industrial detergent used to quickly disinfect medical devices.

Solvent	$cmc (\times 10^3 \text{ g mL}^{-1})$	$cmc (\times 10^3 \text{ mol L}^{-1})$
Water	1.50 ± 0.15	4.15
Glycolic acid 0.1 M	0.42 ± 0.04	1.16
Glycolic acid 0.2 M	0.35 ± 0.04	0.97
Sodium gluconate 0.1 M	0.64 ± 0.06	1.77

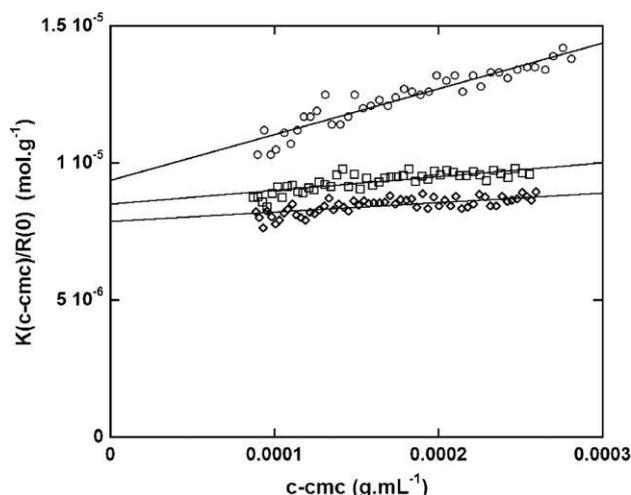


Fig. 7. Determination of N_{ag} and A_2 according to Eq. 10 for Triton X-100 in 0, 0.5, and 1.0 M NaCl solutions (top to bottom). For readability, only 1/20 of the markers is displayed on the plot.

scattering and the experimental uncertainties at very low surfactant concentrations, the experimental data were fit for $c > 2cmc$. The result of the final fitting with the adjusted parameters A_2 and $M_{w,m}$ is shown by the full lines in Fig. 7. As illustrated by the good agreement between the fitting and the experimental data, Eq. (10), which is based on the closed association model, properly describes the transition regime between unimers and micelles within the experimental error. The aggregation number N_{ag} can be determined using the molecular weight of the surfactant molecule. The results are reported in Table 1. For SDS without salt, the aggregation number is 50, whereas it is 90 in the 0.1 M NaCl solution. These values are almost identical to those previously reported in literature, where $N_{ag} = 54$ and 89, respectively, as measured with a fluorescence technique [23].

4. Conclusion

Our goal was to principally determine the cmc of non-ionic, ionic, and zwitterionic surfactants with a method that is comparable in scope and resolution currently obtainable from other techniques such as conductimetric, fluorescence, and surface tension measurements. The methodology introduced here, in contrast with other techniques, allows for extremely rapid acquisition and analysis of continuous mixing data. The method is useful for increased accuracy and labor and time savings to yield reliable estimates of the aggregation number of micelles.

Compared to the well-known techniques, the ACM–SLS technique is the only technique that allows for the complete, rapid and precise characterisation of surfactants, by the determination of the cmc and aggregation number, under various pH and salinity conditions within 2 h.

Because of flow considerations, ACM–SLS technique may be used to characterize reversible associations evolving with time and in moderately high-throughput assays with sample-handling robotics for detergents in industrial applications.

Acknowledgments

We thank Dr. Ferdinand Dray (Soluscope Group, Medlor, Marseille-France) for the industrial detergent and additive gifts and Gérald Clisson for technical assistance during the ACM–SLS experiment.

References

- [1] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., 2002.
- [2] P. Debye, *Journal of Physical and Colloid Chemistry* 51 (1947) 18.
- [3] P. Debye, *Journal of Physical and Colloid Chemistry* 53 (1949) 1.
- [4] B.H. Zimm, *The Journal of Chemical Physics* 16 (1948) 1099.
- [5] P.J. Wyatt, *Analytica Chimica Acta* 272 (1993) 1.
- [6] M. Andersson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, *Analytical Chemistry* 75 (2003) 4279.
- [7] J. Wen, T. Arakawa, J.S. Philo, *Analytical Biochemistry* 240 (1996) 155.
- [8] H.G. Barth, B.E. Boyes, C. Jackson, *Analytical Chemistry* 70 (1998).
- [9] C. Duval, D. Le Cerf, L. Picton, G. Muller, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* 753 (2001) 115.
- [10] M. Andersson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, *Analytical Chemistry* 73 (2001) 4852.
- [11] J.C. Giddings, *Science* 260 (1993) 1456.
- [12] F.H. Florenzano, R. Strelitzki, W.F. Reed, *Macromolecules* 31 (1998) 7226.
- [13] B. Grassl, A.M. Alb, W.F. Reed, *Macromolecular Chemistry and Physics* 202 (2001) 2518.
- [14] A. Giz, H. Catalgil-Giz, A. Alb, J.-L. Brousseau, W.F. Reed, *Macromolecules* 34 (2001) 1180.
- [15] H. Catalgil-Giz, A. Giz, A.M. Alb, A. Oncul Koc, W.F. Reed, *Macromolecules* 35 (2002) 6557.
- [16] B. Grassl, W.F. Reed, *Macromolecular Chemistry and Physics* 203 (2002) 586.
- [17] E. Mignard, J.-F. Lutz, T. Leblanc, K. Matyjaszewski, O. Guerret, W.F. Reed, *Macromolecules* 38 (2005) 9556.
- [18] M.F. Drenski, E. Mignard, W.F. Reed, *Macromolecules* 39 (2006) 8213.
- [19] C. Thevenot, B. Grassl, G. Bastiat, W. Binana, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 252 (2005) 105.
- [20] X.F. Zhong, A. Eisenberg, *Macromolecules* 27 (1994) 1751.
- [21] C.F. Lima, F. Nome, D. Zanette, *Journal of Colloid and Interface Science* 187 (1997) 396.
- [22] E. Alami, G. Beinert, P. Marie, R. Zana, *Langmuir* 9 (1993) 1465.
- [23] G. Bastiat, B. Grassl, A. Khoukh, J. Francois, *Langmuir* 20 (2004) 5759.
- [24] D.A.R. Rubio, D. Zanette, F. Nome, C.A. Bunton, *Langmuir* 10 (1994) 1151.
- [25] G.A. Sorci, T.D. Walker, *Langmuir* 21 (2005) 803.

ANNEXE 2

TABLE DE STUDENT

P est le niveau de confiance et v le nombre de mesure effectuée

$\begin{matrix} P \\ v \end{matrix}$	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95	0,975	0,990	0,995	0,999	0,9995
1	0,325	0,727	1,376	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	318,3	636,6
2	0,289	0,617	1,061	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	22,33	31,60
3	0,277	0,584	0,978	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	10,22	12,94
4	0,271	0,569	0,941	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	7,173	8,610
5	0,267	0,559	0,920	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	5,893	6,859
6	0,265	0,553	0,906	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,208	5,959
7	0,263	0,549	0,896	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,785	5,405
8	0,262	0,546	0,889	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	4,501	5,041
9	0,261	0,543	0,883	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,297	4,781
10	0,260	0,542	0,879	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,144	4,587
11	0,260	0,540	0,876	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,025	4,437
12	0,259	0,539	0,873	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,930	4,318
13	0,259	0,538	0,870	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,852	4,221
14	0,258	0,537	0,868	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,787	4,140
15	0,258	0,536	0,866	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,733	4,073
16	0,258	0,535	0,865	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,686	4,015
17	0,257	0,534	0,863	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,646	3,965
18	0,257	0,534	0,862	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,611	3,922
19	0,257	0,533	0,861	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,579	3,883
20	0,257	0,533	0,860	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,552	3,850
21	0,257	0,532	0,859	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,527	3,819
22	0,256	0,532	0,858	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,505	3,792
23	0,256	0,532	0,858	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,485	3,767
24	0,256	0,531	0,857	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,467	3,745
25	0,256	0,531	0,856	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,450	3,725
26	0,256	0,531	0,856	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,435	3,707
27	0,256	0,531	0,855	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,421	3,690
28	0,256	0,530	0,855	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,408	3,674
29	0,256	0,530	0,854	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,396	3,659
30	0,256	0,530	0,854	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,385	3,646
32	0,256	0,530	0,853	1,309	1,694	2,037	2,449	2,738	3,365	3,622
34	0,255	0,529	0,852	1,307	1,691	2,032	2,441	2,728	3,348	3,601
36	0,255	0,529	0,852	1,306	1,688	2,028	2,434	2,719	3,333	3,582
38	0,255	0,529	0,851	1,304	1,686	2,024	2,429	2,712	3,319	3,566
40	0,255	0,529	0,851	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,307	3,551
50	0,255	0,528	0,849	1,298	1,676	2,009	2,403	2,678	3,261	3,496
60	0,254	0,527	0,848	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,232	3,460
70	0,254	0,527	0,847	1,294	1,667	1,994	2,381	2,648	3,211	3,435
80	0,254	0,527	0,846	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,195	3,415
90	0,254	0,526	0,846	1,291	1,662	1,987	2,368	2,632	3,183	3,402
100	0,254	0,526	0,845	1,290	1,660	1,984	2,365	2,626	3,174	3,389
200	0,254	0,525	0,843	1,286	1,653	1,972	2,345	2,601	3,131	3,339
500	0,253	0,525	0,842	1,283	1,648	1,965	2,334	2,586	3,106	3,310
∞	0,253	0,524	0,842	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,090	3,291

*LISTE DES SYMBOLES ET
ABREVIATIONS*

a : constante de Mark-Houwink

AA : acide acrylique

ACM : « Analyse Continue de Mélanges »

ANa : acrylate de sodium

AM : acrylamide

AMPS : acrylamidométhylpropanesulfonate

A₂ : second coefficient de Viriel

B : facteur de rigidité

c : concentration

c* : concentration de recouvrement

c_{max} : concentration maximale

cac : concentration d'association critique

CES : Chromatographie d'Exclusion Stérique

cmc : concentration micellaire critique

DCC : dicyclohexylcarbodiimide

did : délai inter détecteur

dn/dc : incrément d'indice de réfraction

ΔP : différence de pression entre l'entrée et la sortie du milieu poreux

ΔP_E : perte de charge lorsque la saumure est injectée en milieu poreux

ΔP_P : perte de charge lorsqu'une solution de polymère est injectée en milieu poreux

ΔP_{E,P} : perte de charge lors de l'écoulement de la saumure, après avoir injecté une solution de polymère

E_a : énergie d'activation associée à la viscosité au plateau newtonien

$E_{\tau}(\dot{\gamma}_R)$ et $E_{\tau}(\dot{\gamma}_{\max})$: énergie d'activation associée à $\dot{\gamma}_R$ et $\dot{\gamma}_{\max}$

ϵ_H : épaisseur de couche adsorbée

ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

ϕ : fraction volumique hydrodynamique

Φ : porosité géométrique ou effective

$\dot{\gamma}_R$ et $\dot{\gamma}_{\max}$: gradients caractéristiques des polymères associatifs

HEUR : Hydrophobically modified Ethoxylated Urethane

$[\eta]$: viscosité intrinsèque

η_r : viscosité relative

$\eta_{spé}$: viscosité spécifique

η_{red} : viscosité réduite

HEC : hydroxyéthylcellulose

I : intégrale

I_p : indice de polymolécularité

K : constante optique

k : perméabilité

KCl : chlorure de potassium

k_H : constante de Huggins

K_{MH} : constante de Mark-Houwink

KPS : persulfate de potassium

L : longueur du milieu poreux

λ : longueur d'onde

n : indice de réfraction

N_A : nombre d'Avogadro

N_{ag} : nombre d'agrégation

NaCl : chlorure de sodium

NaNO₃ : nitrate de sodium

NaN₃ : azoture de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium

NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone

M_n : masse molaire moyenne en nombre

M_w : masse molaire moyenne en masse

p : constante de vitesse

PAA : poly(acide acrylique)

PAH : polymères associatifs hydrosolubles

PAM : polyacrylamide

PNBA : poly(n-butylacrylate)

PNBMA : poly(n-butylmethacrylate)

POLYNIPAM : poly(N-isopropylacrylamide)

PS : polystyrène

PTBA : poly((n-terbutyl)acrylamide)

PVDF : Poly(fluorure de vinylidène)

P(q) : facteur de forme

\vec{q} : vecteur d'onde

Q : débit (milieu poreux)

r : débit (ACM)

R_g : rayon de giration

r_H : rayon de pore hydrodynamique

R_k : réduction de perméabilité

R_m : réduction de mobilité ou facteur de résistance

R (q,c) : rapport de Rayleigh

RAH : récupération assistée des hydrocarbures

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

S : tolérance en sel

SiC : carbure de silicium

SiO₂ : silice

T : température

V : volume de la chambre de mélange

V_p : volume de pores

V_T : volume total d'un matériau poreux

*LISTE DES TABLEAUX
ET FIGURES*

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Représentation schématique des différents types de polymères associatifs 11

Figure 1.2 : Evolution de la viscosité en fonction de la concentration en polymère, dans une solution de NaCl 0,1M pour un PAA et ses homologues associatifs. $M_w = 250\ 000\ \text{g/mol}$, avec une teneur en C18 comprise entre 0,2 et 3 % 18

Figure 1.3 : Schématisation des associations interchaînes des groupements hydrophobes..... 18

Figure 1.4 : Influence de la longueur des chaînes alkyle sur le comportement rhéologique. 20

Figure 1.5 : Evolution de la viscosité d'un PAA modifié avec 3 % de chaînes alkyle en C18 en fonction du gradient de vitesse. $M_w = 250\ 000\ \text{g/mol}$, $T = 25^\circ\text{C}$, NaCl 0,1M..... 21

Figure 1.6 : Effet de la température sur un PAA et son homologue modifié avec 3 % de C18..... 22

Figure 1.7 : Evolution de la viscosité pour un PAA précurseur ($M = 150\ 000\ \text{g/mol}$) et de ses homologues modifiés par 1 et 3 % de chaînes alkyle en C18 en fonction de la concentration en sel (NaCl) à $T = 25^\circ\text{C}$ 23

Figure 1.8 : Effet de l'ajout de tensioactif sur différents PAA et leurs homologues associatifs. $C_{12}E_8$ (dodecyl-octa-éthylèneglycol) pour le graphique 1, CTAC (chlorure d'hexadécyltriméthylammonium) et CTAB (bromure d' hexadécyltriméthylammonium) pour le graphique 2 et SDS (dodécylsulfate de sodium) pour le graphique 3 25

Figure 2.1: Chromatogrammes d'ASTRA d'un PAA dans $\text{NaNO}_3\ 0,1\text{M}$. En trait plein le signal de diffusion à 90° , en pointillés le signal du réfractomètre. Variation de la masse molaire (en haut) et du rayon de giration (en bas). Variations ajustées avec un polynôme d'ordre 1 (droite grise). 39

Figure 2.2 : Exemple de traitement sur ASTRA. En haut, dépendance angulaire sur 11 angles de diffusion (35 à 142°) ; en bas : exemple de variation du R_g (rms) en fonction de la masse molaire (ligne continue : $R_g = KM^{0.62}$). 40

Figure 2.3 : Schéma réactionnel de la polymérisation radicalaire en milieu aqueux de l'AA 45

Figure 2.4 : Suivi cinétique par spectroscopie UV de la polymérisation de AA..... 48

Figure 2.5 : Evolution de K_{app} en fonction de $[\text{KPS}]^{0.5}$ 49

Figure 2.6 : Influence de la concentration en amorceur sur les caractéristiques physico-chimiques des PAA 50

Figure 2.7 : Superposition de nos résultats (symboles pleins) 51

Figure 2.8 : Spectre RMN ^1H d'un PAA ($M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol et $I_p = 2$) dans du D_2O à 85°C	52
Figure 2.9 : Schématisation de la synthèse mise au point par Wang et al.....	54
Figure 2.10 : Mécanisme réactionnel	55
Figure 2.11 : Effet de la température et de la forme acide la chaîne principale sur la résolution des spectres RMN	57
Figure 2.12 : Spectre RMN ^1H d'un PAA modifié par 2% de chaînes alkyle en C12 et 2% de chaînes alkyle en C4, sous sa forme carboxylique à 85°C ; ($M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol).....	58
Figure 2.13 : Etude de la dégradation dans le cas de l'expérience D, après 100h de test.....	62
Figure 2.14 : Schématisation du dispositif micro-onde.....	63
Figure 2.15 : Suivi de la température, la pression, et la puissance lors de l'irradiation.....	64
Figure 3.1 : Interaction d'un rayonnement incident et d'une macromolécule.....	74
Figure 3.2 : Schéma d'un photomètre multi-angles.....	75
Figure 3.3 : Schéma de principe de la technique ACM.....	78
Figure 3.4 : Chambre de mélange.....	80
Figure 3.5 : Variation de la concentration relative en fonction du temps. En trait plein sont représentés les points expérimentaux, et en pointillé l'ajustement selon l'équation (14).	81
Figure 3.6 : Evolution de ΔRI en fonction de la concentration en NaCl	84
Figure 3.7 : Représentation en 3D du signal brut obtenu lors d'une expérience concentration/dilution en ACM.....	87
Figure 3.8 : Signal brut obtenu lors d'une expérience « concentration/dilution » en ACM. Zone 1 : phase de concentration, Zone 2 : phase de dilution	89
Figure 3.9 : Signal brut obtenu lors d'une expérience plateau en ACM.....	90
Figure 3.10 : Evolution de $\frac{Kc_i}{R(q, c_i)}$ en fonction de q^2 à la concentration c_i	92
Figure 3.11 : Evolution de $\frac{Kc}{R(0, c)}$ en fonction de la concentration. [Configuration concentration/dilution (points noirs) et configuration en plateau (carrés bleus)]	93
Figure 3.12 : Evolution de $R_g(c)$ en fonction de c . [Configuration concentration/dilution (points noirs) et configuration en plateau (carrés bleus)]	94

Figure 3.13 : Evolution de η_{red} et η_{spe} en fonction de la concentration. Configuration concentration/dilution (points noirs) et configuration en plateau (points bleus)	97
Figure 3.14 : Répétabilité/Reproductibilité du calcul de M_w d'un POE 20 000 g/mol dans différents solvants (rouge : NaCl 0,1M, bleu : CH ₃ COOH 0,3M/CH ₃ COONa 0,2M, violet : NaNO ₃ 0,1M, vert : Eau/Méthanol 80/20 (v/v) NaCl 0,1M), et de A_2 et $[\eta]$ dans NaCl 0,1M (rond : M_w , carré : A_2 , triangle : $[\eta]$).....	102
Figure 3.15 : Effet du méthanol sur M_w et A_2 d'un PAA	106
Figure 3.16 : Effet du cisaillement au cours du temps sur les signaux bruts des différents détecteurs	108
Figure 4.1 : Effet de M_w sur $[\eta]$ pour des PAA avec un $I_p \approx 2,0$ dans NaCl 0,1 mol/L à T = 25°C ..	121
Figure 4.2 : Evolution de $[\eta]$ en fonction de $[\text{NaCl}]^{-0,5}$	123
Figure 4.3 : Comportement rhéologique classique d'un polymère associatif.....	129
Figure 4.4 : Effet de la salinité (NaCl) sur la viscosité relative d'un PAA (T = 25°C)	131
Figure 4.5 : Evolution de η_{spe} en fonction de $c[\eta]$ du PAA dans l'eau salée	132
Figure 4.6 : Evolution de la viscosité relative d'un PAA et de son homologue associatif (2% C12) lors de l'augmentation de la salinité à $C_p = 10$ g/L et T = 25°C	133
Figure 4.7 : Effet du bigreffage ($[\text{NaCl}] = 1$ mol/L et T = 25°C) $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol.....	135
Figure 4.8 : Effet de l'ajout de C4 sur une chaîne de PAA associatif comportant 2%C12, $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol, T=25°C et $[\text{NaCl}] = 1$ mol/L	136
Figure 4.9 : Evolution de $\ln \eta_0$ en fonction de $1/T$ dans le cas d'une solution de polymère précurseur (10 g/L), d'un monogreffé (10 g/L) et d'un bigreffé (10g/L) à 6,5 g/L pour différentes concentrations en NaCl. $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol ($10 < T < 60^\circ\text{C}$, représentation de type Arrhénius)	141
Figure 4.10 : Evolution des énergies d'activation en fonction de la force ionique du solvant $[\text{NaCl}]$. $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol	143
Figure 4.11 : Evolution de la viscosité relative en fonction du gradient de vitesse d'une solution de polymère associatif bigreffé (2% C12 +2% C4) de concentration comprise entre 1 et 10 g/L, $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol, $[\text{NaCl}] = 1$ mol/L, T = 25°C.....	146
Figure 4.12 : Effet du gradient de vitesse sur la viscosité relative d'un précurseur et de son homologue associatif ($C_p = 6,5$ g/L, T = 30°C, $[\text{NaCl}] = 1$ mol/L)	147

Figure 4.13 : Evolution des différents gradients et de R en fonction de la concentration en polymère, à T = 25°C et [NaCl]= 1 mol/L. $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol	148
Figure 4.14 : Effet de la salinité dans le cas du bigreffé (6,5 g/L) sur les différents gradients pour $10 < T < 60^\circ\text{C}$. $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol.....	150
Figure 4.15 : Evolution du ln des différents gradients en fonction de l'inverse de la température pour $0 < [\text{NaCl}] < 1$ mol/L (tracé de type Arrhénius)	152
Figure 4.16 : Evolution de E_t et E_a en fonction de [NaCl]	152
Figure 5.1 : Schématisation de récupération assistée des hydrocarbures par voie polymère	165
Figure 5.2 : Mécanisme de l'adsorption « pontante » d'une pelote de polymère (a) ^[17]	172
Figure 5.3 : Schéma du montage pour les injections en milieu poreux modèle	178
Figure 5.4 : Comportement d'une couche de polymère adsorbée sous l'effet de l'écoulement d'un solvant.....	186
Figure 5.5 : Evolution de η_r en fonction de φ pour le polymère non-associatif et son homologue associatif à 2 salinités différentes.....	189
Figure 5.6 : Effet de la concentration en NaCl sur la rhéologie du polymère non-associatif.....	190
Figure 5.7 : Effet de la concentration en NaCl sur la rhéologie du polymère associatif	191
Figure 5.8 : Réduction de mobilité (section 2-5 cm) pour un polymère non-associatif ou son homologue associatif au cours de l'injection	194
Figure 5.9 : Epaisseur de la couche adsorbée (section 2-5 cm) après adsorption de polymère non-associatif ou de son homologue associatif.	194

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Récapitulatif des PAA associatifs alkylés hydrogénés Avec masse molaire moyenne en nombre (*), en masse (**), viscosimétrique (***) ou un simple ordre de grandeur (****). ...14

Tableau 1.2 : Récapitulatif des PAA associatifs alkylés fluorés Avec masse molaire moyenne en nombre (*), en masse (**), viscosimétrique (***) ou un simple ordre de grandeur (****).15

Tableau 1.3 : Récapitulatif des polymères greffés sur une chaîne de PAA Avec masse molaire moyenne en nombre (*), en masse (**), viscosimétrique (***) ou un simple ordre de grandeur (****). POLYNIPAM : poly(N-isopropylacrylamide), PNBA : poly(n-butylacrylate), PNBMA : poly(n-butylmethacrylate), PTBA : poly((n-terbutyl)acrylamide), PS : polystyrène.....16

Tableau 2.1 : Déplacements chimiques et représentation Fisher du PAA.....53

Tableau 2.2 : Caractérisation structurale des différents PAA associatifs synthétisés.....60

Tableau 2.3 : Influence du temps d’irradiation sur l’efficacité de couplage d’amine en C12 et C465

Tableau 2.4 : Efficacité de greffage de chaînes alkyle en C4, C8 et C12 après 30 minutes d’irradiation à 30W65

Tableau 3.1 : Comparaison des configurations concentration/dilution et plateau98

Tableau 3.2 : Comparaison ACM et SEC99

Tableau 3.3 : Effet du méthanol sur les agrégats hydrophobes.....105

Tableau 3.4 : Effet du méthanol sur M_w et A_2 d’un PAA107

Tableau 4.1 : Effet de la salinité sur la viscosité intrinsèque d’un PAA de $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol et $I_p = 2,0$ (T = 25°C).....122

Tableau 4.2 : Détermination de $[\eta]_\infty$, S et B dans le cas de xanthane et chitosane^[6,7] Le polymère A est dégradé par ultrasons, DA est le Degré d’Acétylation et le chiffre écrit devant le A correspond au temps durant lequel celui-ci est passé aux ultrasons (en minutes).124

Tableau 4.3 : Effet des groupements hydrophobes sur la viscosité intrinsèque d’un polymère amphiphile obtenu à partir d’un précurseur de $1,1 \times 10^6$ g/mol et $[NaCl] = 1$ mol/L125

Tableau 4.4 : Effet de la salinité sur les viscosités intrinsèques d’un PAA de $M_w = 1,11 \times 10^6$ g/mol et son homologue associatif.....127

Tableau 5.1 : Formules chimiques du poly(AM-co-ANa) et du poly(AM-co-AMPS).....167

Tableau 5.2 : Comparaison de la viscosité relative avec le rapport de mobilité des solutions de polymère injectées.....195

Résumé : Les études présentées dans la littérature montrent que les Polymères Hydrosolubles Associatifs (PAH) monogreffés présentent en milieu aqueux des propriétés rhéologiques originales. Afin d'améliorer les propriétés rhéologiques de ces systèmes, nous avons joué sur la nature du greffage en considérant tout particulièrement un polymère hydrosoluble bigreffé par un mélange de courtes (C4) et de longues chaînes alkyle (C12). Afin de mieux cerner l'effet respectif de chaque greffon sur leurs propriétés associatives, nous avons décidé de travailler sur un système modèle où le degré de polymérisation et la distribution de la chaîne principale est identique quelque soit le mode de greffage, i.e. mono et bigreffé. Notre choix s'est porté sur la modification chimique de poly(acide acrylique) ; un travail important de synthèse et de caractérisation a été effectué : modification chimique classique et assistée par irradiation micro-ondes, nouvelle élucidation de la microstructure par RMN ^1H , Analyse en Continue de Mélange pour les dimensions macromoléculaires.... Les résultats rhéologiques montrent une amélioration inattendue de l'effet viscosifiant en fonction de la concentration en polymère, de la composition, du cisaillement, de la salinité et de la température. En perspective, un aperçu des potentialités des PAH (structures non divulguées) en Récupération Assistée des Hydrocarbures est présenté.

Mots-clés : *polymère associatif, polyélectrolyte bigreffé hydrophobiquement modifié, récupération assistée des hydrocarbures, analyse continue de mélange, rhéologie*

Abstract : The studies presented in literature show that monografted Hydrophobically Modified Polymers (HMP) present in water original rheological properties. To improve the rheological properties of these systems, we played on the nature of grafting by particularly considering bigrafted HPE by mixing of short (C4) and long alkyl chains (C12). To clarify the respective effect of each graft on their associative properties, we decided to work on a model system where the degree of polymerization and distribution of the main chain are identical whatever the grafting method, i.e. mono and bigrafted. Our choice was focused on the chemical modification of poly (acrylic acid), a work of synthesis and characterization was carried out: classical and assisted-microwaves chemical modification, new ^1H NMR elucidation of microstructure, Automatic continuous mixing technique for macromolecular dimension.... The rheological results show a unexpected improvement of the viscosifying effect as function of polymer concentration, composition, shear rate, salinity and temperature. In perspective, an overview of the potentialities of HPE (structures undisclosed) in Enhanced Oil Recovery is presented.

Keywords : *associative polymer, bigrafted hydrophobically modified polyelectrolyte, enhanced oil recovery, automatic continuous mixing, rheology*
