



**HAL**  
open science

# Corrélation structure/propriété de polymères à base d'acrylamide pour des applications en récupération assistée des hydrocarbures (RAH)

Sophie Miguel-Arricau

► **To cite this version:**

Sophie Miguel-Arricau. Corrélation structure/propriété de polymères à base d'acrylamide pour des applications en récupération assistée des hydrocarbures (RAH). Autre. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2022. Français. NNT : 2022PAUU3017 . tel-04010751

**HAL Id: tel-04010751**

**<https://theses.hal.science/tel-04010751>**

Submitted on 2 Mar 2023

**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.

# THÈSE

UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

École doctorale des sciences exactes et leurs applications

Présentée et soutenue le 21 juin 2022

par **Sophie MIGUEL-ARRICAU**

Pour obtenir le grade de docteur

de l'université de Pau et des Pays de l'Adour

**Spécialité : Chimie des polymères**

## CORRÉLATION STRUCTURE/PROPRIÉTÉ DE POLYMÈRES À BASE D'ACRYLAMIDE POUR DES APPLICATIONS EN RÉCUPÉRATION ASSISTÉE DES HYDROCARBURES (RAH)

### MEMBRES DU JURY

#### RAPPORTEURS

- Dominique HOURDET      Professeur des Universités / Sorbonne Université
- Mathias DESTARAC      Professeur des Universités / Université Paul Sabatier III

#### EXAMINATEURS

- Nicolas SANSON      Maître de conférences / Sorbonne Université
- Laurent BILLON      Professeur des Universités / Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)

#### DIRECTEURS

- Bruno GRASSL      Professeur des Universités / Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)
- Stéphanie REYNAUD      Directrice de recherche CNRS / UPPA-E2S, IPREM





# TABLE DES MATIERES

<b>Chapitre 1 : Etat de l'art.....</b>	<b>6</b>
<b>1) Récupération des hydrocarbures.....</b>	<b>6</b>
1-1) Différentes techniques d'extraction des hydrocarbures .....	6
1-2) Le processus de récupération des hydrocarbures.....	8
1-3) Critères de sélection et mesure du succès d'un procédé EOR.....	10
<b>2) Polymères utilisés pour l'injection de polymères en EOR.....</b>	<b>11</b>
2-1) Caractéristiques physiques.....	11
2-2) Composition du polymère et effet du solvant.....	11
<b>3) Synthèse de polymères.....</b>	<b>14</b>
3-1) Procédés RAFT et RAFT/MADIX.....	15
3-1-1) Principe du contrôle en PRC.....	15
3-1-1) Mécanisme réactionnel des RAFT et RAFT/MADIX.....	17
3-1-2) Polymérisation radicalaire RAFT/MADIX à base d'acrylamide.....	20
3-2) Copolymérisation.....	21
3-2-1) Microstructure et définition .....	21
3-2-2) Mécanisme réactionnel.....	22
<b>4) Rhéologie des polymères .....</b>	<b>25</b>
4-1) Propriétés des polymères en solution.....	25
4-2) Définition des viscosités .....	26
4-3) Paramètres influençant la viscosité .....	27
4-4) Courbe de viscosité universelle .....	31
<b>Chapitre 2 : Matériels et méthodes.....</b>	<b>38</b>
<b>1) Produits et solvants utilisés .....</b>	<b>38</b>
<b>2) Synthèses.....</b>	<b>39</b>
2-1) Macroagent RAFT (PAM <sub>7</sub> -X).....	39
2-2) Polyacrylamides (PAM).....	39
2-3) Copolymères statistiques d'acrylamide et d'acide acrylique (P(AM- <i>stat</i> -AANa)).....	41
2-4) Copolymères asymétriques d'acrylamide et d'acide acrylique (P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))).....	43
2-5) Polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM) .....	45

2-6) Polyacide acrylique .....	46
<b>3) Présentation des techniques de caractérisation.....</b>	<b>47</b>
3-1) Résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	47
3-2) Chromatographie d'exclusion stérique (CES) .....	53
3-3) Rhéomètres .....	54
3-4) Analyses thermiques .....	55
3-5) Spectroscopie UV-visible .....	55
3-6) Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-QQQ-MS/MS).....	56
<b>4) Développement de méthode .....</b>	<b>56</b>
4-1) Chromatographie d'exclusion stérique.....	56
4-1-1) Colonnes chromatographiques .....	56
4-1-1-1) Séparation des polyacrylamides.....	58
4-1-1-2) Séparation des copolymères statistiques .....	59
4-1-1-3) Séparation de mélanges de polyacrylamides.....	60
4-1-1-4) Etude des paramètres d'efficacité des colonnes .....	62
4-1-2) Traitement des données chromatographiques.....	63
4-2) Rhéomètre capillaire Capvisco.....	71
4-2-1) Fonctionnement et principe .....	71
4-2-2) Dimensionnement du Capvisco .....	73
4-2-3) Méthodes de traitement des données .....	77
<b>5) Conclusion .....</b>	<b>84</b>
<b>Chapitre 3 : Synthèse de polymères à base d'acrylamide.....</b>	<b>87</b>
<b>1) Les polyacrylamides (PAM) .....</b>	<b>87</b>
1-1) Introduction .....	87
1-2) Agent RAFT (PAM <sub>7</sub> -X) .....	88
1-3) Cinétique de polymérisation .....	89
1-4) Caractérisation des polyacrylamides modèles .....	92
1-5) Fonction de distribution et fonctionnalité (ICP-QQQ-MS/MS).....	94
<b>2) Les copolymères statistiques (P(AM-<i>stat</i>-AANa)) .....</b>	<b>102</b>
2-1) Détermination des rapports de réactivité .....	102
2-2) Caractérisation des copolymères statistiques modèles.....	108
<b>3) Les copolymères asymétriques (P(AM-<i>b</i>-(AM-<i>stat</i>-AANa)).....</b>	<b>111</b>
3-1) Choix d'élaboration et détermination des masses molaires théoriques.....	111

3-2) Caractérisation des copolymères asymétriques modèles.....	115
<b>4) Les polyacrylamides post-hydrolysés.....</b>	<b>116</b>
4-1) Choix d'élaboration.....	116
4-2) Caractérisation des polyacrylamides post-hydrolysés modèles.....	117
<b>Chapitre 4 : Effet de la microstructure sur les propriétés physico-chimiques.....</b>	<b>122</b>
<b>1) Propriétés dimensionnelles et viscosimétriques.....</b>	<b>122</b>
1-1) Loi puissance en rayon de giration ( $R_g$ -M).....	122
1-2) Loi de Mark-Houwink-Sakurada ( $[\eta]$ -M).....	124
1-3) Loi de Fox-Flory ( $[\eta]M$ - $R_g$ ).....	128
1-4) Effet de la température, salinité et mélange de polymères sur la viscosité intrinsèque 129	
1-5) Courbes d'écoulement en régime semi-dilué.....	137
1-6) Modèle de viscosité universelle.....	139
1-6-1) Régime dilué.....	140
1-6-2) Régime semi-dilué.....	141
<b>2) Interaction polymère-calcium.....</b>	<b>144</b>
2-1) Méthode et mécanisme.....	144
2-2) Calibration et détermination des coefficients d'extinction molaire.....	147
2-3) Effet de la microstructure sur les interactions au calcium.....	149
<b>3) Propriétés thermiques.....</b>	<b>153</b>
<b>Références.....</b>	<b>169</b>



## REMERCIEMENTS

Je tenais en premier lieu à remercier les membres du jury, Dominique Hourdet, Mathias Destarac, Nicolas Sanson et Laurent Billon, d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse.

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse, Bruno et Stéphanie, sans qui je n'aurai pas autant apprécié ces trois années de thèse. Merci pour votre écoute, votre bienveillance, votre générosité et votre bonne humeur à toute épreuve. Vos conseils et votre partage de connaissance m'ont été d'une aide précieuse. Merci également à Stéphane, sans qui cette thèse n'aurait peut-être pas existée. Merci pour ton temps, ta bienveillance et tes conseils lors des réunions avec Bruno et Stéphanie. Je te remercie ainsi que toute l'équipe du PERL pour votre accueil et votre aide. Je souhaite remercier toutes les personnes de l'IPREM qui ont participé de près ou de loin à l'avancée de mes recherches, en particulier Francis et Anthony pour leur aide dans la conception du Capvisco, Abdel pour ton aide en RMN et Virginie qui est la reine du système D.

Je tenais à dire merci à tous les doctorants que j'ai pu croiser (Naomi, Marion, Tibor, Safae, Jérémy, Mathieu, Alexia...) et avec qui on a pu se comprendre sur ce que l'on vit lors d'une thèse... ! Un merci particulier à l'équipe de doctorants de Bruno et Stéphanie (Cloé, Lucile, Islam, Fetah, Fatima, Maud, Roxane, Corentin, Antoine) avec qui on a pu rigoler de tout et de rien mais surtout pour l'entraide mutuelle. Un merci spécial à Mathilde qui a été mon binôme durant cette thèse. Tellement proche que Bruno et Stéphanie ont réussi à confondre nos prénoms ! Merci pour tous ces moments partagés et toutes les découvertes culinaires qu'on a dégusté ensemble.

Je remercie mes amis de la fac, Lucie, Laure, Laurent, Camille et Mathieu. Sans ces années d'université, nous n'aurons pas pu créer cette belle amitié ! Merci pour toutes les soirées et les pâtes carbo qu'on a pu faire à l'appart, pour nos vacances à Lit et Mixe qui sont devenues une tradition, et pour tous les instants mémorables qu'on a pu passer ensemble !

Comment ne pas citer vos noms, Stéphanie, Marine et Maëly, vous qui êtes là depuis tant d'années, mes meilleures amies, mes sœurs. Merci pour tous ces bons moments qu'on passe ensemble depuis le primaire et le collège. A tous ces moments qui semblent arrêter le temps et qu'on se remémorera toute notre vie. Merci aussi à mes amis les Tuches : t'es là ou t'es pas là ? beh où c'est que t'es ?

Enfin, merci à toi maman qui m'a toujours poussé à donner le meilleur de moi-même, merci à toi papa qui m'a toujours fait confiance, merci à toute ma famille qui a toujours cru en moi et qui a toujours été là quoi qu'il arrive. Merci à toi Florian de me faire rire, de me faire sourire, de m'aimer comme je suis et surtout de me rappeler à quel point la vie est belle.

Merci à tous mes proches, du fond du coeur.



# Introduction générale

---

Dans un monde en perpétuelle croissance, la demande en besoin énergétique et en molécules de base pour la chimie industrielle ne cesse d'augmenter. A ce jour, les hydrocarbures restent une ressource fossile abondante et compétitive économiquement. Les techniques de récupération assistée du pétrole (RAH) sont nombreuses, mais l'une d'entre elles se révèle être très efficace et simple à mettre en œuvre. Cette technique, connue depuis les années 1960, est l'injection de solution de polymères dans un champ pétrolier. Les polymères commerciaux de la famille des polyacrylamides sont les polymères les plus utilisés pour leurs applications en RAH. Ils sont en général composés de monomères acrylamide (AM), acrylate de sodium (AANa), N-vinylpyrrolidone (NVP) ou de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate (AMPS). L'injection de ces polymères permet une augmentation de viscosité de l'eau déjà présente dans le milieu et permet de réduire le contraste de mobilité entre l'eau et les hydrocarbures. Ainsi, le balayage du réservoir pétrolier est amélioré et la quantité d'hydrocarbure récupérée est augmentée.

**La connaissance des propriétés rhéologiques des polymères injectés est donc essentielle pour le bon déroulement du processus de récupération.**

La rhéologie de solution de polymères caractérise leur comportement sous écoulement. Elle permet de comprendre le comportement d'une solution de polymères lors de son utilisation dans les procédés d'injection de polymères. Lors de sa mise en place au niveau des puits injecteurs, les chaînes de polymères subissent des contraintes de cisaillement et d'élongationnelles gouvernant l'efficacité de ces solutions au regard des procédés de récupération assistée des hydrocarbures. Cette efficacité dépend de la structure du polymère (composition, masse molaire...), des conditions thermodynamiques du puits (salinité, température...) et de ses caractéristiques en termes de roche et de perméabilité. Il est donc important de connaître la rhéologie de ces solutions afin de comprendre leurs comportements et de prédire leurs processabilités. TotalEnergies a développé ces dernières années un modèle de viscosité dit universel qui permet de prédire le comportement viscosifiant d'une solution aqueuse de polymères cibles à base d'acrylamide et d'estimer la masse molaire du polymère dissous, et ceci à partir d'un seul rhéogramme. Ce modèle permet non seulement d'économiser de nombreuses expériences, et de pouvoir réajuster rapidement les formulations sur les sites d'exploitation ou d'implémenter les simulateurs de réservoirs pour une meilleure efficacité du traitement de récupération assistée des hydrocarbures.

Cependant, de nombreux verrous scientifiques restent à lever sur les corrélations structures-propriétés pour permettre l'utilisation fiable et robuste du modèle. En effet, les premiers travaux basés essentiellement sur les polyacrylamides hydrolysés (HPAM) ne tiennent pas compte de la dispersité

des chaînes macromoléculaires en taille et masse molaire, ni de leurs hétérogénéités en structure ou composition ni de la thermodynamique des solutions (conditions bon solvant, thêta...).

Dans ce contexte, les objectifs de ces travaux de thèse sont de synthétiser des polymères dits modèles aux architectures bien définies (composition et taille) par voie de synthèse et d'examiner tout effet de la microstructure de ces polymères modèles sur leurs propriétés physico-chimiques dimensionnelles, viscosimétriques, et complexantes.

Au cours de ces travaux, nous utilisons la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) afin d'obtenir une série d'échantillons présentant une large gamme de masses molaires ( $10^4$ - $10^6$  g/mol) et quatre microstructures différentes. Il s'agit plus particulièrement d'obtenir des copolymères à base d'acrylamide et d'acrylate. Les microstructures envisagées sont de quatre types : un polymère neutre de référence (PAM) et trois polyélectrolytes de composition molaire visée en acrylate de 30%mol. Les compositions de ces trois polyélectrolytes doivent être caractérisées précisément en termes de répartition des unités monomères acrylates au cœur des chaînes macromoléculaires constituées majoritairement de polyacrylamide.

Parmi les choix disponibles en ingénierie macromoléculaire, la polymérisation radicalaire contrôlée par procédé RAFT/MADIX en phase aqueuse a été choisie, car elle permet d'accéder à des architectures complexes, un contrôle des fortes masses molaires de faibles dispersités ( $<2$ ) tout en conservant les avantages de la polymérisation radicalaire conventionnelle en termes de mise en œuvre. Ainsi, contrairement aux polymérisations ioniques, sensibles aux espèces électrophiles et/ou présentant des hydrogènes labiles comme l'acrylamide, les principaux avantages de la polymérisation radicalaire sont liés à sa facilité de mise en œuvre, sa tolérance vis-à-vis des conditions expérimentales et sa compatibilité avec de nombreux procédés de polymérisation (en masse, en solution, en émulsion ou encore en suspension). Depuis les premiers travaux publiés en PRC, cette méthode de polymérisation est devenue un chevron de l'ingénierie macromoléculaire et, au-delà de proposer l'obtention d'architecture complexe (fonctionnalité, microstructure et topologie), elle peut être considérée comme un outil de choix pour contrôler la masse molaire dans une large gamme, avec des dispersités maîtrisées pour une grande variété de monomères.

Parmi les propriétés physico-chimiques en solution aqueuse pour évaluer le comportement de nos polymères modèles et évaluer tout effet de microstructure, nos travaux se sont basés sur une analyse fine des distributions des masses molaires et des rayons de girations de chaque polymère modèle par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière. Ces caractéristiques ont ensuite été corrélées aux propriétés rhéologiques telles que la viscosité intrinsèque et la viscosité spécifique. Ces propriétés rhéologiques ont été obtenues sur un rhéomètre capillaire développé durant

cette thèse. Le modèle de viscosité dit universel utilise la viscosité spécifique et comme paramètre d'échelle la concentration réduite  $C[\eta]$  qui permet de prendre en compte l'occupation du milieu par les chaînes macromoléculaires (concentration critique de recouvrement,  $C^*$ , régime dilué et semi-dilué). La viscosité des solutions de copolymères acrylamide-acrylate de sodium est fonction de la concentration, de la masse molaire et sa distribution, de la température et de la composition ionique du milieu. L'effet et l'importance de la concentration et la nature des cations ont été étudiés sur la viscosité. Une attention particulière a été portée aux cations divalents tels que  $Ca^{2+}$  sujet à de fortes interactions avec les groupes carboxylates des unités monomères acrylates. Une première approche de l'impact des microstructures sur la complexation au calcium a été étudiée par spectrophotométrie visible.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre intitulé « Etat de l'art » est consacré au positionnement des travaux au travers d'une présentation de la récupération assistée des hydrocarbures et des polymères utilisés en EOR, d'une description des (co)polymérisations radicalaires contrôlées et d'une présentation des équations régissant la rhéologie des solutions de polymères.

Le deuxième chapitre intitulé « Matériels et méthodes » est dédié à la description des protocoles de synthèse des polymères modèles, à la présentation des techniques utilisées pour leurs caractérisations et détaille l'optimisation des protocoles analytiques en chromatographie d'exclusion stérique et de la technique de rhéologie capillaire développée au cours de cette thèse.

Le troisième chapitre intitulé « Synthèse et caractérisation fine de polymères à base d'acrylamide » est consacré aux résultats et discussions issus des polymérisations et élaboration de chaque microstructure des polymères modèles au travers des mécanismes de réaction (cinétique, rapports de réactivité), de leurs tailles (masses molaires moyennes en nombre, en masse et dispersités), et de leur composition (fraction AM/AANa et disposition des unités monomères le long de la chaîne).

Enfin, le dernier chapitre intitulé « Effet de la microstructure sur les propriétés physico-chimiques » est dédié à l'étude des propriétés dimensionnelles et viscosimétriques au travers des lois de puissance ( $R_g$ -M,  $[\eta]$ -M,  $[\eta]M$ - $R_g$ ) et des propriétés complexantes *via* les interactions polymère-calcium pour l'ensemble des polymères modèles.

Ces travaux de thèse ont été réalisés à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et s'inscrivent dans un contrat CIFRE entre la société TotalEnergies et le laboratoire IPREM (Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux) conventionné par l'ANRT.



# Chapitre 1

---

Etat de l'art

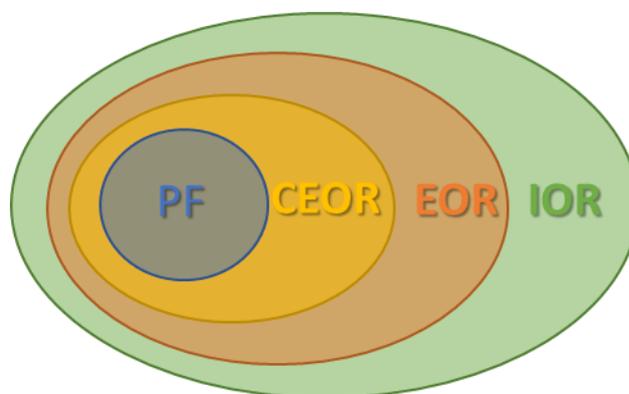
# Chapitre 1 : Etat de l'art

Ce premier chapitre va permettre de positionner le contexte de ces travaux de thèse. Dans un premier temps, la récupération assistée des hydrocarbures sera présentée avec ses différentes mises en œuvre liées aux critères de la roche contenant les hydrocarbures. Le choix des polymères généralement utilisés dans le cadre des injections de polymères sera montré au travers des caractéristiques physiques qu'ils doivent respecter en fonction du milieu environnant. Les procédés de polymérisation seront décrits avec un focus sur la polymérisation utilisée pour la synthèse de nos polymères modèles. Enfin, une partie sur la rhéologie de solutions de polymères est présentée avec les propriétés, définitions et paramètres qui peuvent impacter la viscosité et donc la récupération assistée des hydrocarbures.

## 1) Récupération des hydrocarbures

### 1-1) Différentes techniques d'extraction des hydrocarbures

Dans le but de maximiser la récupération d'huile, différents processus de récupération sont utilisés. Ils peuvent être classés dans différentes catégories (**Figure 1**).



**Figure 1 :** Les catégories de récupération d'huile avec la récupération améliorée des hydrocarbures « Improved Oil Recovery » (IOR), la récupération assistée des hydrocarbures « Enhanced Oil Recovery » (EOR), la récupération assistée chimique des hydrocarbures « Chemical Enhanced Oil Recovery » (CEOR) et l'injection de polymères « Polymer Flooding » (PF)

Le terme « IOR » (Improved Oil Recovery) est le terme le plus général de toutes les techniques appliquées aux champs pétroliers. Il englobe tous les traitements visant à améliorer la récupération des hydrocarbures comme la stimulation des puits, le pompage artificiel dit « ascenseur artificiel », les différentes injections dans le réservoir ou encore tous les procédés EOR détaillés ci-après.

L'abréviation « EOR » (Enhanced Oil Recovery), ou « RAH » en français, contient quant à elle tous les processus visant à améliorer les interactions entre les hydrocarbures, la saumure et la roche. On y

retrouve les procédés thermiques qui consistent à injecter principalement de l'eau chaude ou de la vapeur. Cet ajout induit un transfert de chaleur, un gonflement d'huile et un « steam flashing » permettant de réduire la viscosité des hydrocarbures et donc le contraste de viscosité avec l'eau de production. Cette réduction d'écart de viscosité permet d'augmenter la production d'hydrocarbure. Les processus miscibles sont également des techniques de récupération assistée des hydrocarbures. Ils déplacent les hydrocarbures dans le réservoir avec un fluide miscible. Ce dernier va former une seule et même phase avec l'huile et ainsi entraîner cette phase unique vers le puit producteur.

L'injection chimique fait également partie de l'EOR et possède l'acronyme « CEOR » (Chemical Enhanced Oil Recovery) qui se décline sous l'acronyme PF (Polymer Flooding) quand la chimie est à base de polymère. C'est le procédé le plus largement utilisé dans le secteur pétrolier. Il a été appliqué pour la première fois au début des années 1960 avec une poussée d'applications des processus d'injection de polymères entre 1980 et 1986, mais elle est restée limitée par des considérations économiques. L'argument majeur des compagnies pétrolières était " L'injection chimique pour la récupération assistée des hydrocarbures ne sera jamais viable parce que le prix des polymères (et autres produits chimiques) est lié au prix du pétrole". Cependant, depuis l'injection massive de polymères à Daqing en Chine en 1996, les injections de polymères en CEOR ont connu une innovation et une forte croissance dans les applications sur champs [Thomas, 2019] (**Figure 2**). Comme son nom l'indique, cette catégorie utilise l'injection de produits chimiques comme des polymères hydrosolubles, des tensioactifs, des alcalins, des micro/nanogels. L'injection de polymères consiste à viscosifier l'eau d'injection en ajoutant du polymère sous forme de poudre ou d'émulsion inverse. Cet ajout permet la diminution de la mobilité de l'eau et augmente ainsi l'efficacité du balayage.



**Figure 2 :** Historique du processus d'injection de polymères (polymer flooding) dans la récupération assistée des hydrocarbures [Thomas, 2019]

Le polymère peut être injecté avec des tensioactifs (ou surfactants en anglais), on parle alors de procédé « Surfactant-Polymer » (SP). Ces tensioactifs stabilisent l'interface eau/huile en réduisant la tension interfaciale à l'aide de leur structure chimique amphiphile. Ainsi, l'écoulement est plus fluide lors de l'extraction.

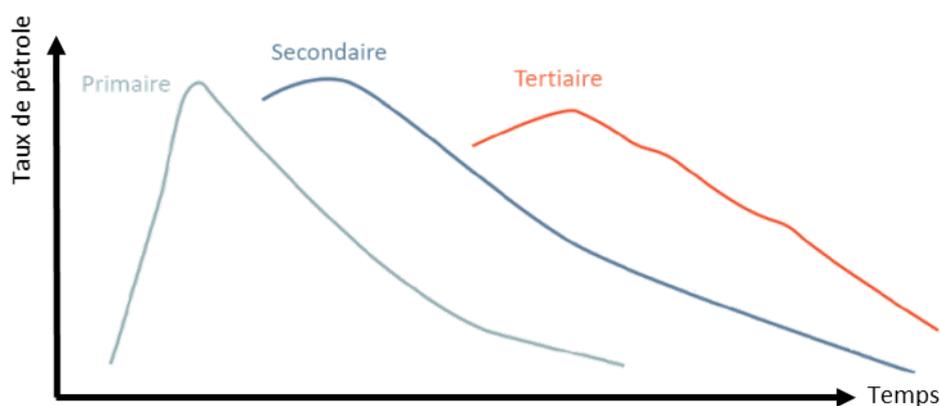
Afin d'augmenter l'efficacité des tensioactifs, des alcalins peuvent également être ajoutés lors de l'injection, il s'agit de la technique « Alkali-Surfactant-Polymer » (ASP). En effet, les composés acides naturellement présent dans les réservoirs réagiraient avec ces alcalins pour produire des tensioactifs additionnels et le balayage est d'autant plus efficace.

Enfin, l'injection de micro/nanogels diminue la perméabilité des points déjà balayés en détournant l'eau vers les points non balayés. De ce fait, la zone de balayage est augmentée. Il s'agit de technique/procédé dénommé Water Shut-Off (WSO) et Conformance Control (CC).

La récupération des hydrocarbures possède un bon nombre de techniques pour optimiser le rendement de l'extraction et le prochain paragraphe détaille le déroulement de la récupération.

## 1-2) Le processus de récupération des hydrocarbures

La récupération des hydrocarbures se fait en trois temps qui maintiennent le taux d'hydrocarbure récupéré, ces trois périodes sont appelées : récupération primaire, secondaire et tertiaire (**Figure 3**).



**Figure 3 :** Schéma du taux d'hydrocarbure récupéré en fonction du temps selon les récupérations primaire, secondaire et tertiaire

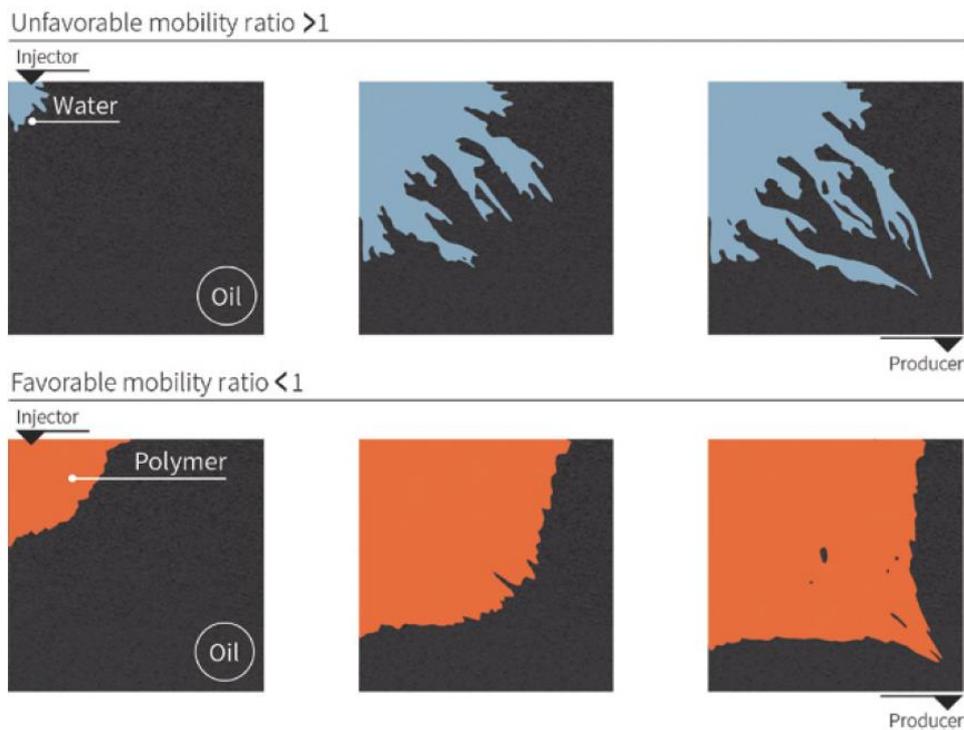
Lors de la récupération primaire, le pétrole est conduit vers le puits producteur grâce à son énergie motrice naturelle, due au gaz dissout et à la dilatation, grâce à la stimulation du puits ou le pompage artificiel. Cette étape permet de récupérer 5 à 15% de l'huile originelle en place dans le réservoir (OOIP). Au bout d'un certain temps, la pression commence à diminuer ainsi que la récupération. Pour maintenir la pression, du gaz ou de l'eau sont injectés, c'est la deuxième phase ou récupération secondaire. Dans cette étape, il faut tenir compte du fait que la mobilité de l'eau  $\lambda_w$  étant supérieure à la mobilité de l'huile  $\lambda_o$ , l'eau crée des voies et le balayage n'est pas optimal (**Figure 4**).

La mobilité d'une phase  $\lambda$  est définie comme sa perméabilité relative  $k_r$  divisée par sa viscosité  $\eta$ . Ainsi, la mobilité combine une propriété de la roche : la perméabilité relative, et une propriété du fluide : la viscosité. Le rapport de mobilité  $M$  (**Equation 1**) est généralement défini comme la mobilité de la

phase en déplacement (l'eau d'injection), divisée par la mobilité de la phase déplacée (l'huile du réservoir).

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{k_{rw}/\eta_w}{k_{ro}/\eta_o} \quad \text{(Equation 1)}$$

Les rapports de mobilité sont considérés comme étant soit favorables soit défavorables. Un ratio de mobilité favorable est une valeur faible ( $M < 1$ ) ; cela signifie que la phase déplacée (huile) a une mobilité plus élevée que la phase de déplacement (eau) ; et inversement un ratio de mobilité défavorable est défini par  $M > 1$ , c'est-à-dire que la phase déplacée (huile) a une mobilité plus faible que la phase de déplacement (eau).



**Figure 4 :** Balayage d'un réservoir lors d'une injection d'eau (ratio de mobilité défavorable  $M > 1$ ) ou d'une solution de polymères (ration de mobilité favorable  $M < 1$ ) [Thomas, 2019]

Malgré un ratio de mobilité défavorable, la récupération secondaire possède tout de même un rendement de 20 à 40% d'OOIP.

Enfin la récupération tertiaire intervient au travers des méthodes EOR vues précédemment. Dans le cas de l'injection de polymères, le ratio de mobilité est favorable ce qui engendre un balayage volumétrique efficace comme présenté en **Figure 4**. Cette récupération tertiaire permet d'obtenir 40 à 70% de l'huile originelle en place dans le réservoir.

### **1-3) Critères de sélection et mesure du succès d'un procédé EOR**

Bien évidemment, le succès d'un processus EOR passe par le contrôle de mobilité de l'huile mais il dépend également des critères du réservoir. Ce sont bien ces caractéristiques du champ qui vont permettre l'application d'un procédé ou d'un autre. En effet, chaque réservoir possède une température, un type de roche, une perméabilité, une composition et une viscosité d'huile, une composition chimique de l'eau avec une présence éventuelle de fer, d'oxygène et d'hydrogène sulfuré. Certains de ces critères sont à considérer lors des injections de polymères.

Concernant la roche, elle peut être en gré [Wolela, 2008], ce qui est le cas dans la plupart des applications. Elle peut également être carbonatée [Harbaugh, 1967] ce qui a pour conséquence d'engendrer des phénomènes de sorption avec les espèces ioniques. La compréhension et la connaissance de la roche vis à vis des procédés EOR est primordiale pour la réussite des processus. Des études sont réalisées au préalable sur des carottes du champ, notamment des études de stabilité à long terme car les projets de récupération des hydrocarbures durent plusieurs années. Des injections sont également faites sur les carottes afin de vérifier la bonne injectivité des produits et la bonne propagation en volume.

La roche possède une porosité et une perméabilité qui vont gouverner l'écoulement. La perméabilité  $k$  est définie comme l'aptitude du matériau à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'une pression. Plus la roche possèdera une forte perméabilité, meilleure est l'injectivité ; et inversement. Actuellement, le critère de perméabilité fixé est  $k > 10\text{mD}$  [Sheng, 2010][Thomas, 2019].

La composition de l'huile est importante dans le cadre d'injection ASP car les composés choisis sont adaptés à l'huile. Elle peut contenir des groupes d'hydrocarbures particuliers (paraffiniques, naphténiques, aromatiques) qui nécessitent des traitements différents. La viscosité de l'huile est dépendante de sa composition. D'après la littérature, en 1991, les viscosités d'huiles maximales étaient définies jusqu'à 100 cP [Sorbie, 1991] avec des températures relativement basses. Récemment, des injections de polymères ont été réalisées avec succès sur des huiles ayant des viscosités allant de 0,5 cP jusqu'à 10 000 cP [Abirov *et al.* 2015].

La mesure du succès d'un procédé EOR peut être évaluée directement par la quantité de produit chimique injecté, notamment *via* le rapport entre la quantité de produit chimique injectée et la quantité supplémentaire produite de barils de pétrole. Cette mesure permet de représenter aisément l'efficacité économique de l'injection de polymère [Thomas, 2019].

Le paragraphe suivant détaille les caractéristiques à considérer pour les polymères utilisés en EOR selon les réservoirs.

## **2) Polymères utilisés pour l'injection de polymères en EOR**

### **2-1) Caractéristiques physiques**

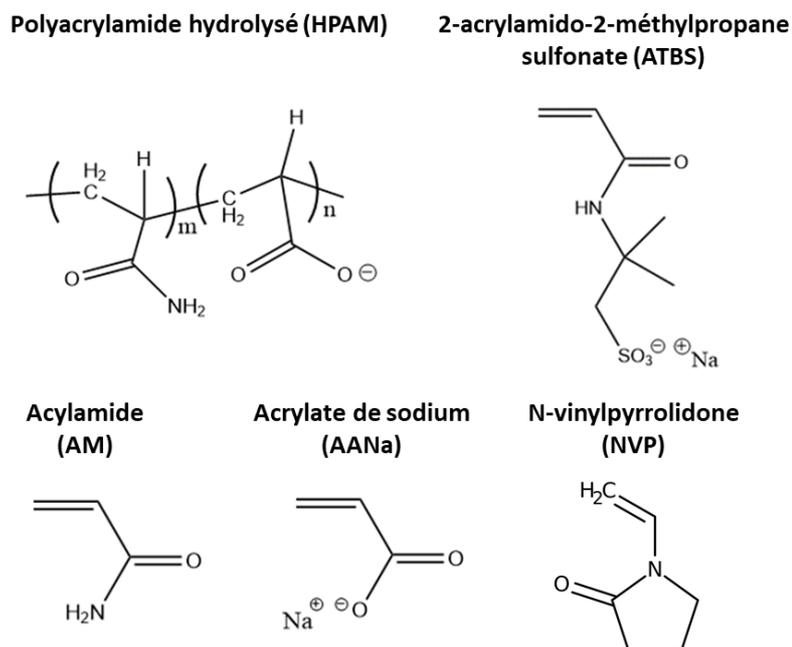
Pour l'injection de polymères, deux types de polymères sont utilisés : les biopolymères et les polymères à base d'acrylamide. Dans le cas des biopolymères, la gomme xanthane est la plus utilisée et dispose en solution d'une structure semi-rigide. Usuellement, les polymères synthétiques sont les plus souvent utilisés car ils bénéficient d'une structure flexible en solution. Le polymère doit respecter des caractéristiques afin d'être le meilleur des candidats dans les applications, telles que :

- Stabilité thermique : pas d'oxygène dans le squelette du polymère
- Stabilité chimique : groupe hydrophile non ionique
- Non-adsorption à la roche : groupe hydrophile anionique
- Pouvoir viscosifiant important

Un polyacrylamide ne sera pas un bon choix dans les applications EOR car il va beaucoup s'adsorber à la roche [Sheng 2010]. Le polymère répondant au mieux à ces critères est le polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) car il possède comme groupe hydrophile non ionique les unités monomères acrylamides, comme groupe hydrophile ionique les unités acrylate et le squelette du polymère est composé exclusivement d'atomes de carbone. Représenté en **Figure 5**, on constate qu'il faut préciser le taux d'hydrolyse lorsqu'on parle d'HPAM. Il est défini comme étant la fraction molaire de fonctions amides  $-CONH_2$  qui ont été hydrolysées en fonctions carboxylates  $-COO^-$ . Il faut noter que plus le taux d'hydrolyse augmente, plus il y aura de charges négatives et donc l'adsorption sur les roches sera réduite. De plus, les propriétés rhéologiques dépendent fortement des charges négatives présentes sur le polymère et du milieu environnant. Usuellement, des HPAM à un degré d'hydrolyse de 30% sont utilisés en EOR. Lors de l'étude de ces propriétés rhéologiques en laboratoire, des solvants sont utilisés afin de reproduire le milieu environnant, le plus souvent une phase aqueuse salée.

### **2-2) Composition du polymère et effet du solvant**

Chaque réservoir étant différent, l'industrie pétrolière a su faire face à la diversité des champs pétroliers en synthétisant des polymères de plus en plus précis. La copolymérisation ou la terpolymérisation de certains monomères permet d'acquérir des propriétés spécifiques. L'incorporation, au sein de la chaîne, d'unités monomères telles que le 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate (ATBS) ou le N-vinylpyrrolidone (NVP) (**Figure 5**) a pour effet d'augmenter la stabilité chimique des polymères vis-à-vis des hautes températures et des fortes salinités. Les polymères à base d'acrylamide correspondent à la capacité de production industrielle et sont généralement fournis sous forme de poudre ou d'émulsion. Les productions industrielles permettent d'obtenir des masses molaires très élevées jusqu'à  $20 \times 10^6$  g/mol.



**Figure 5 :** Structures du polyacrylamide hydrolysé (HPAM) et des monomères principalement utilisés en EOR (ATBS, AM, AANa, NVP)

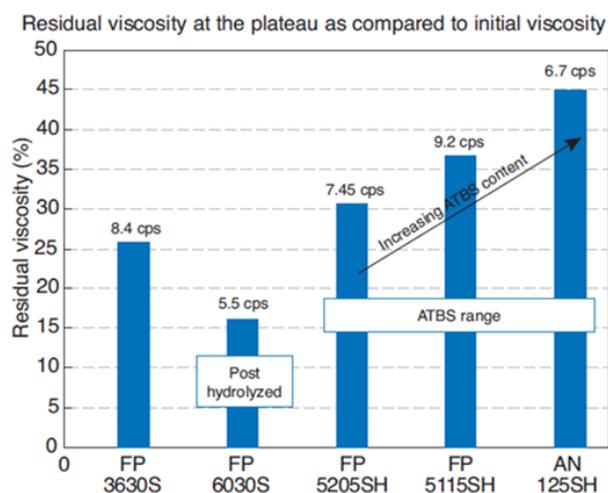
Quand les polymères contiennent des charges, ils sont dits « polyélectrolytes », si ces charges sont négatives, les polymères sont anioniques et leurs conformations dépendent de leur environnement. Lorsque la solution est exempte de sel, les chaînes adoptent une conformation étendue en raison de la répulsion électrostatique entre les unités monomères chargées. En ajoutant du sel, les charges sont écrantées et la nature polyélectrolyte est progressivement perdue. Le polymère se comporte comme un polymère neutre et les chaînes adoptent une conformation de pelote statistique. Par conséquent, la viscosité du HPAM diminue lorsque du sel est ajouté en raison de l'effet de la force ionique, et la perte de l'effet polyélectrolyte. La concentration et la nature des cations divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) par rapport aux cations monovalents ( $\text{Na}^+$ ) auront un impact important sur la viscosité en raison de la forte interaction entre les cations divalents et les fonctions carboxylates du monomère acrylate [Divers *et al.* 2017]. Évidemment, la viscosité est également une fonction importante de la concentration en polymère et de la distribution en masse molaire.

La salinité du milieu, la concentration et la nature des ions, influent fortement sur les propriétés des polymères utilisés en EOR. Thomas *et al.* [2012] ont présenté l'effet de l'ion divalent  $\text{Ca}^{2+}$  sur différents polymères à base d'acrylamide (Flopaam). La composition et la nature des monomères utilisés pour l'obtention des Flopaam sont adaptés aux réservoirs cibles en considérant la température d'application et la concentration en sels (**Tableau 1**). Pour de faibles températures et salinités, l'utilisation du FP 6030S sera privilégié tandis que pour des fortes températures allant jusqu'à  $95^\circ\text{C}$  et de fortes salinités le FP AN125SH sera plus adapté.

**Tableau 1** : Présentation de polymères industriels FLOPAAM en fonction de leur composition et de leurs applicabilités en champs pétroliers

<b>Produit</b>	<b>Type de polymère</b>	<b>Composition</b>	<b>Température /Salinité</b>
<b>Flopaam 3630S</b>	Copolymère	Acrylamide – Acrylate de sodium	T < 80°C / salinités moyennes
<b>Flopaam 6030s</b>	Homopolymère hydrolysé	Acrylamide	T < 75°C / salinités faibles
<b>Flopaam AN125SH</b>	Copolymère	Acrylamide – ATBS	T < 95°C / toutes salinités
<b>Flopaam 5205SH</b>	Terpolymère	Acrylamide – Acrylate de sodium - ATBS	T < 90°C / toutes salinités
<b>Flopaam 5115SH</b>	Terpolymère	Acrylamide – Acrylate de sodium - ATBS	T < 90°C / toutes salinités

Ces travaux ont révélé que le polyacrylamide hydrolysé est le moins tolérant face à l'ion divalent  $\text{Ca}^{2+}$ , en présence de 5% de  $\text{CaCl}_2$ , la viscosité résiduelle est de 16% seulement (**Figure 6**). Dans les mêmes conditions, le copolymère FP 3630s a une viscosité résiduelle de 25% ce qui reste inférieur à celles des copolymères et terpolymères contenant de l'ATBS (31% à 45% respectivement). Plus la quantité d'ATBS est importante dans le polymère plus la viscosité résiduelle est grande. En conclusion, si le réservoir contient des ions calcium il sera préférable d'utiliser un copolymère tel que le FP AN125SH.



**Figure 6 :** Viscosités résiduelles de solutions de polymères industriels (FP3630s, FP6030s, FP5205SH, FP5115SH, AN125SH) avec 5% de  $\text{CaCl}_2$  par rapport à la viscosité initiale ( $T=25^\circ\text{C}$ , concentration polymère 1 500ppm) [Thomas et al. 2012]

Afin de répondre au premier volet de cette thèse concernant l'élaboration de polymères bien définis à base d'acrylamide, le prochain paragraphe développe les conditions de synthèse utilisées dans la littérature.

### 3) Synthèse de polymères

Industriellement, les copolymères à base d'acrylamide sont généralement synthétisés par polymérisation radicalaire conventionnelle, soit par copolymérisation soit par post-hydrolyse de polyacrylamide. Les polymérisations radicalaires sont très répandues industriellement car ce procédé possède une facilité de mise en œuvre et un grand nombre de monomères polymérisables. Le polyacrylamide étant soluble dans l'eau, il présente l'avantage d'être synthétisé dans un milieu éligible aux critères de la chimie verte. En EOR, les polymères sont souvent synthétisés par procédé gel et ils possèdent une masse molaire très élevée, de l'ordre du million à plusieurs dizaines de millions de g/mol pour assurer leurs propriétés viscosifiantes. Néanmoins, le procédé de polymérisation radicalaire classique mène à des polymères de fortes distributions de masses molaires ( $\text{Đ} > 2$ ), et cette caractéristique peut avoir un impact sur les propriétés finales.

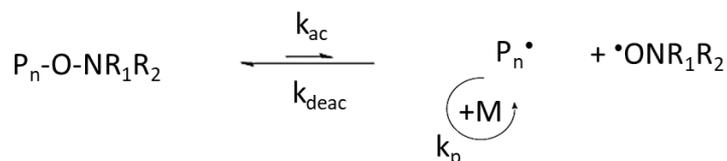
Les polymérisations radicalaires contrôlées (PRC) sont des procédés de choix en ingénierie macromoléculaire [Destarac, 2010]. Par ce type de procédé, des polymères fonctionnels avec des architectures bien définies, des masses molaires prédéterminées et des dispersités faibles sont obtenues tout en gardant des conditions de mise en œuvre proches du procédé conventionnel. Parmi les trois PRC : la polymérisation radicalaire contrôlée par un nitroxyde stable (NMP) [Hawker *et al.* 2001], la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) [Matyjaszewski et Xia, 2001], et la polymérisation radicalaire réversible par addition-fragmentation transfert de chaînes (RAFT) [Chiefari



Le contrôle est aussi soumis à un amorçage rapide devant la propagation. Ainsi, toutes les chaînes croissent à la même vitesse et les échanges entre espèces dormantes et espèces radicalaires actives sont rapides. Obtenir des chaînes macromoléculaires réactivables ouvre la voie vers la synthèse de structures non accessibles par le procédé de polymérisation radicalaire classique comme les copolymères à blocs obtenus par extension de chaîne.

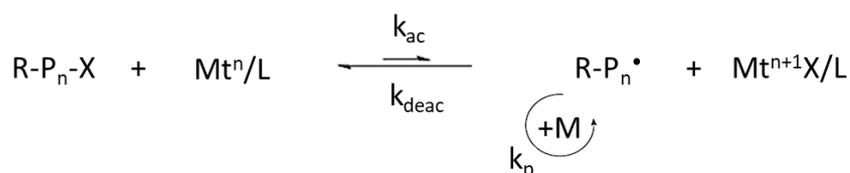
Trois procédés de polymérisation radicalaire contrôlée sont largement décrits et connus :

- Le premier procédé, présenté en **Figure 8**, utilise des radicaux stables de type nitroxydes comme contre radicaux ( $X=R_1R_2NO\cdot$  avec  $R_1, R_2=\text{alkyl, aryl, ou formant un cycle}$ ). Le procédé est appelé NMP (nitroxide mediated polymerization) ou SFRP (stable free radical polymerization). Il trouve ses origines dans les travaux de Georges *et al.* [1993] avec l'utilisation d'un peroxyde comme amorceur et du TEMPO comme radical nitroxyle pour la polymérisation du styrène. Aujourd'hui, les alcoxyamines ( $R_1R_2NOR$ ) sont privilégiés, le contrôle est notamment possible pour les monomères styréniques, acrylate et acrylamide en phases homogène et dispersée aqueuse.



**Figure 8 :** Equilibre entre espèces dormantes et actives lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée par des nitroxydes (NMP)

- Le deuxième procédé, présenté en **Figure 9**, utilise des complexes de métaux de transition tel que  $Mt^nL$ , avec  $Mt^n$  l'ion métallique à son état d'oxydation  $n$  et  $L$  le ligand, pour l'établissement de l'équilibre espèces actives/espèces dormantes. Le procédé est appelé ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) et son origine est attribuée aux équipes de Wang et Matyjaszewski [1995] et de Kato *et al.* [1995].



**Figure 9 :** Equilibre entre espèces dormantes et actives lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)

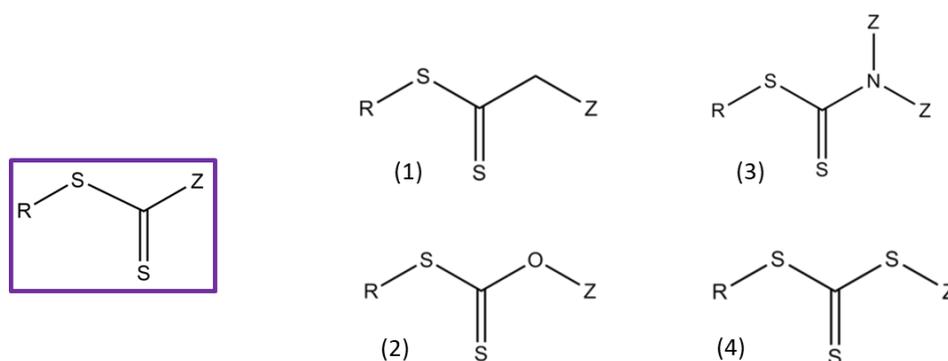
Le principal inconvénient de l'ATRP réside dans l'utilisation d'un complexe métal/ligand qui nécessite des étapes de purification afin d'assurer son élimination dans le cadre d'application environnemental ou médicale même si la méthode a été améliorée pour limiter la teneur en espèces métalliques dans le produit final. Le contrôle de la polymérisation avec ce procédé est possible pour la plupart des monomères vinyliques.

- Le troisième procédé utilise des composés porteurs du groupement thiocarbonylthio (S=C-S) pour le contrôle de la polymérisation. Le procédé est appelé RAFT pour « Reversible Addition Fragmentation chain Transfer » et RAFT/MADIX (Macromolecular Design by Interchange of Xanthates) dans le cas particulier de l'utilisation de xanthates (S=C(Z)-S(R) avec Z= alkoxy ou aryloxy). La RAFT a été décrite par Krstina *et al.* [1995] et le procédé MADIX est décrit par deux groupes : le CSIRO en Australie [Le *et al.* 1998] et Rhodia en France [Corpart *et al.* 1998].

C'est par ce dernier procédé RAFT/MADIX que des polyacrylamides de hautes masses molaires ont été obtenus [Read *et al.* 2014]. Le mécanisme est développé ci-après.

### 3-1-1) Mécanisme réactionnel des RAFT et RAFT/MADIX

Les procédés RAFT et RAFT/MADIX utilisent des agents de transfert de formule générique reportée sur la **Figure 10** :



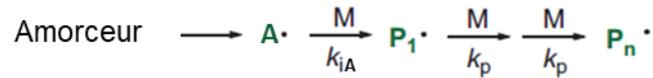
**Figure 10 :** Structure générale des agents de transfert utilisés lors de la polymérisation RAFT (encadré violet) classés par famille : agent dithiocarbonate (1), agent xanthate (2), agent dithiocarbamate (3) et trithiocarbonate (4)

Le groupe R amorce la croissance de la chaîne macromoléculaire tandis que le groupe Z stabilise le radical adduit. Quatre familles d'agent de transfert sont répertoriées : les dithiocarbonates (1), les xanthates (2), les dithiocarbamates (3) et les trithiocarbonates (4). Parmi ces familles, les natures des groupements R et Z sont très nombreuses et doivent être choisies en fonction des polymères visés (nature monomère, microstructure, taille, dispersité).

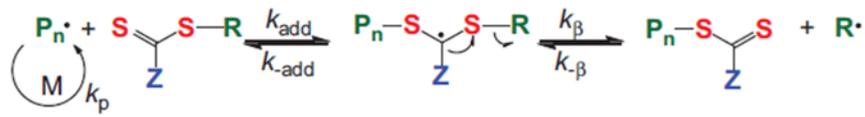
Le mécanisme de la polymérisation RAFT se déroule en plusieurs étapes (**Figure 11**) :

- i) Amorçage : l'amorceur produit des radicaux  $A^\bullet$  qui s'additionnent sur la double liaison  $C=C$  d'un monomère et les premières chaînes de polymères  $P_n^\bullet$  sont créées
- ii) Transfert de chaîne réversible (pré-équilibre) : les premières chaînes de polymère en croissance  $P_n^\bullet$  (oligoradicaux) vont s'additionner sur la double liaison  $C=S$  de l'agent de transfert, former des espèces radicalaires intermédiaires qui par réaction de scission libèrent l'oligomère fonctionnalisé par l'agent RAFT et un nouveau radical  $R^\bullet$
- iii) Réamorçage : les radicaux  $R^\bullet$  sont capables de réamorcer de nouvelles chaînes de polymères  $P_m^\bullet$ . La structure des radicaux  $R^\bullet$  doit permettre une vitesse d'addition sur le monomère aussi rapide que celle de l'amorceur de l'étape d'amorçage.
- iv) Propagation (équilibre des chaînes) : la chaîne en croissance  $P_m^\bullet$  va s'additionner à une espèce dite dormante, la chaîne  $P_n$  terminée par l'agent RAFT, puis générer un radical intermédiaire et libérer la chaîne en croissance  $P_n^\bullet$  et l'espèce dormante  $P_m$  liée à l'agent RAFT. La propagation donne lieu à la croissance des chaînes, et la polymérisation est contrôlée par l'établissement d'un équilibre entre espèces dormantes et espèces actives radicalaires  $P^\bullet$
- v) Terminaison : comme toute polymérisation radicalaire contrôlée, deux espèces radicalaires peuvent s'assembler et des réactions de terminaison peuvent avoir lieu par recombinaison ou dismutation, mais celles-ci doivent rester négligeables

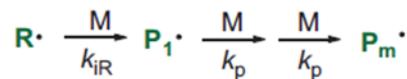
Amorçage :



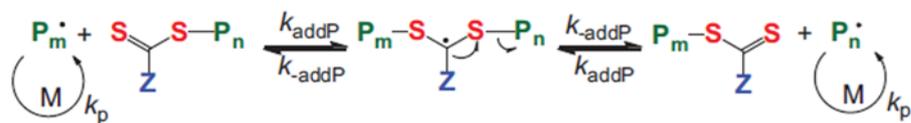
Pré-équilibre :



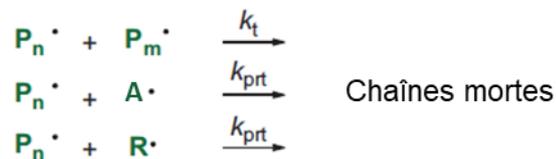
Réamorçage :



Propagation :



Terminaison :



**Figure 11 :** Mécanisme réactionnel durant une polymérisation radicalaire contrôlée RAFT

La longueur des chaînes macromoléculaires est définie par le rapport entre la concentration en monomère consommé à l'instant  $t$  et la concentration en amorceur utilisée tel que :

$$DP_n = \frac{[M]_0 \times R}{2f[A]_0 + [RAFT]_0} \quad \text{(Equation 3)}$$

avec  $DP_n$  degré de polymérisation,  $[M]_0$ ,  $[A]_0$ ,  $[RAFT]_0$  les concentrations en monomère, amorceur et agent RAFT (mol/L) à  $t=0$  respectivement,  $R$  la conversion au temps  $t$ , et  $f$  le facteur d'efficacité de l'amorceur.

Avec des concentrations en amorceur suffisamment faibles ( $[A]_0 \ll [RAFT]_0$ ), la très grande majorité des chaînes porte le groupement dithiocarbone à l'une de leurs extrémités. Le degré de polymérisation est alors défini par le rapport des concentrations en monomère consommé à l'instant  $t$  et de l'agent de transfert :

$$DP_n \approx \frac{[M]_0 \times R}{[RAFT]_0} \quad \text{(Equation 4)}$$

Le polymère isolé est réactivable pour une extension de chaîne et la formation d'un copolymère à blocs est possible.

Les masses molaires moyennes en nombre théoriques sont définies comme :

$$M_{n,theo} = \frac{[M]_0}{[RAFT]_0} \times R \times M_M + M_{RAFT} \quad \text{(Equation 5)}$$

avec  $M_M$  et  $M_{RAFT}$  les masses molaires du monomère et de l'agent RAFT (g/mol) respectivement.

Ces masses molaires peuvent être influencées par la valeur de la constante de transfert de l'agent RAFT  $C_{tr,RAFT}$  lors de la polymérisation RAFT, définies par l'**Equation 6** :

$$C_{tr,RAFT} = \frac{k_{tr,RAFT}}{k_p} \quad \text{(Equation 6)}$$

avec  $k_{tr,RAFT}$  et  $k_p$  les constantes de vitesse de transfert de l'agent RAFT et de propagation ( $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ).

La valeur de la constante de transfert de l'agent RAFT dépend des groupements R et Z (**Figure 10**) et elle est comprise entre 0,01 et 20 000 [Destarac, 2011]. Des masses molaires moyennes en nombre non-idéales ( $M_{n,nonid}$ ) et dépendantes de  $C_{tr,RAFT}$  sont alors définies par l'**Equation 7** :

$$M_{n,nonid} = \frac{1}{1 - (1 - R)C_{tr,RAFT}} \times \frac{[M]_0}{[RAFT]_0} \times R \times M_M + M_{RAFT} \quad \text{(Equation 7)}$$

L'étude de la constante de transfert liée à notre étude et la détermination des masses molaires moyennes en nombre théoriques représentatives est reportée au chapitre 3.

### **3-1-2) Polymérisation radicalaire RAFT/MADIX à base d'acrylamide**

Les polymérisations RAFT de monomères à base d'acrylamide reportées dans la littérature sont nombreuses [Thomas *et al.* 2004][Bai *et al.* 2008][Graillet *et al.* 2013][Liang *et al.* 2017] et notamment en milieu aqueux [Thomas *et al.* 2003] ou en (mini)émulsions inverses [Qi *et al.* 2007][Ouyang *et al.* 2011]. Par exemple, des copolymères statistiques et des copolymères diblocs d'AM et d'AA ont pu être synthétisés en miniémulsion inverse RAFT [Ouyang *et al.* 2010].

Les procédés RAFT/MADIX permettent d'obtenir des microstructures bien définies. Des nanogels d'acide acrylique/N,N'-méthylènebisacrylamide ou d'acrylamide/N,N'-méthylènebisacrylamide ont été synthétisés en structure étoile [Taton *et al.* 2006]. Des copolymères statistiques et à blocs à base d'acrylamide et d'acide acrylique ont également été synthétisés en milieu aqueux. Grâce à la nature de l'agent de transfert, xanthate, et à la réactivité des monomères acrylamide et acide acrylique, la

polymérisation est contrôlée sans avoir eu besoin de groupes protecteurs des unités monomères [Taton *et al.* 2001]. Ce qui n'aurait pas été possible dans le cas d'une polymérisation ionique.

Le procédé RAFT/MADIX présente également l'avantage de donner accès à la synthèse de polymères de très hautes masses molaires, nommés UHMW (Ultra High Molecular Weight), non accessibles par les autres procédés. Read *et al.* [2014] ont travaillé sur la synthèse de polyacrylamides de hautes masses molaires par polymérisation RAFT/MADIX *via* l'agent de transfert PAM<sub>7</sub>-X. Les synthèses ont été mises en place à basse température avec des amorçages redox persulfate d'ammonium/sodium formaldéhyde sulfoxylate dihydraté (APS/NaFS, 50/50 wt%). Leurs synthèses ont été faites en milieu aqueux et leur étude a permis d'obtenir des polymères de masses molaires allant jusqu'à  $1 \times 10^6$  g/mol. Ces travaux ont inspiré Mejia *et al.* [2019] qui ont élargi les synthèses d'homopolymères aux copolymères, à base d'acrylamide et de 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonate, de très hautes masses molaires allant jusqu'à  $5 \times 10^6$  g/mol.

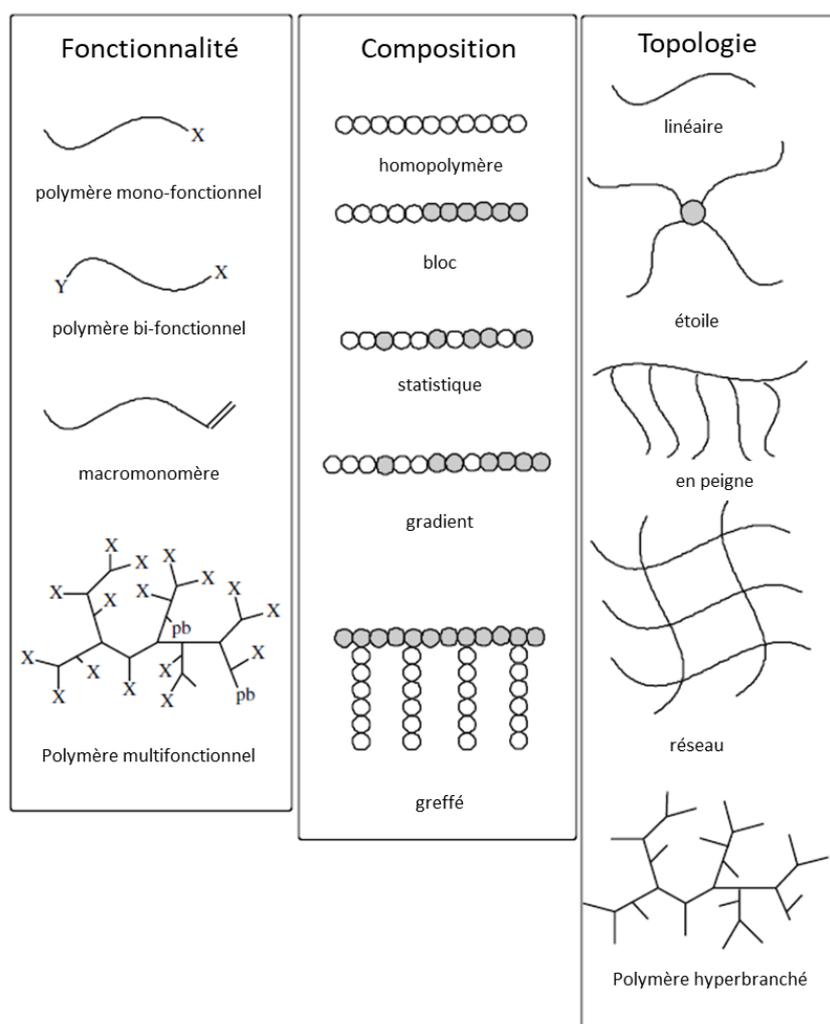
Dans le cadre de ces travaux de thèse, le procédé RAFT/MADIX a été utilisé pour obtenir des polymères modèles avec des masses molaires contrôlées de hautes masses molaires et des dispersités relativement faibles comparées aux polymères industriels obtenus par des voies classiques.

### **3-2) Copolymérisation**

La copolymérisation consiste à polymériser deux ou plusieurs monomères différents pour obtenir des polymères présentant des propriétés non accessibles aux homopolymères. Les copolymères sont très utiles en procédé EOR car ils permettent d'adapter leurs microstructures aux différentes roches et au milieu environnant (température, salinité...).

#### **3-2-1) Microstructure et définition**

Un polymère est caractérisé par trois critères : la fonctionnalité, la composition et la topologie [Matyjaszewski et Davis, 2002]. La **Figure 12** illustre ces différents critères. La fonctionnalité permet des étapes ultérieures pour modifier le polymère et sont utiles pour la caractérisation des polymères (*cf.* chapitre 2). La composition nous renseigne précisément sur la microstructure des chaînes de polymères. La topologie permet de visualiser la disposition des chaînes de polymères les unes par rapport aux autres.

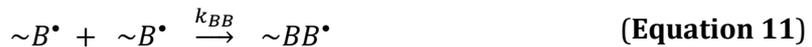
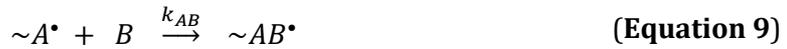


**Figure 12 :** Représentation de différentes ingénieries macromoléculaires accessibles en PRC [Matyjaszewski et Davis, 2002]

La polymérisation radicalaire contrôlée utilisée pour nos polymères est la RAFT/MADIX, les polymères obtenus possèdent un groupe fonctionnel à une extrémité de chaîne. Nos polymères modèles sont donc des polymères mono-fonctionnels et linéaires. Dans l'objectif d'étudier l'effet de la composition sur les différentes propriétés en solution, quatre compositions différentes ont été réalisées : homopolymères, copolymères statistiques, copolymères asymétriques et homopolymères post-hydrolysés.

### 3-2-2) Mécanisme réactionnel

Lors d'une copolymérisation d'un monomère A et d'un monomère B, plusieurs cas peuvent être envisagés en fonction de la réactivité de chaque monomère avec des constantes de vitesse de propagation  $k_{ij}$  :



avec  $\sim A^\bullet$ ,  $\sim AA^\bullet$  et  $\sim BA^\bullet$  les chaînes macromoléculaires actives terminées par l'unité monomère A,  $\sim B^\bullet$ ,  $\sim BB^\bullet$  et  $\sim AB^\bullet$  les chaînes macromoléculaires actives terminées par l'unité monomère B, et  $k_{AA}$ ,  $k_{AB}$ ,  $k_{BA}$  et  $k_{BB}$  les constantes de vitesse de propagation associées.

On peut alors définir les vitesses de disparation des deux monomères telles que :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA}[A^\bullet][A] + k_{BA}[B^\bullet][A] \quad \text{(Equation 12)}$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{AB}[A^\bullet][B] + k_{BB}[B^\bullet][B] \quad \text{(Equation 13)}$$

avec  $[A]$  et  $[B]$  les concentrations en monomère A et en monomère B (mol/L) respectivement,  $[A^\bullet]$  et  $[B^\bullet]$  les concentrations des chaînes actives terminées par l'unité monomère A et par l'unité monomère B (mol/L) respectivement.

Un réarrangement d'équation peut être fait en divisant l'**Equation 12** par l'**Equation 13** et en intégrant l'état quasi-stationnaire des centres actifs défini par  $k_{BA}[B^\bullet][A] = k_{AB}[A^\bullet][B]$  dans le but d'obtenir une équation de la composition en copolymère (**Equation 14**) :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A](r_A[A] + [B])}{[B]([A] + r_B[B])} \quad \text{avec } r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \text{ et } r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad \text{(Equation 14)}$$

avec  $r_A$  et  $r_B$  les rapports de réactivité des monomères A et B.

Usuellement, on définit :

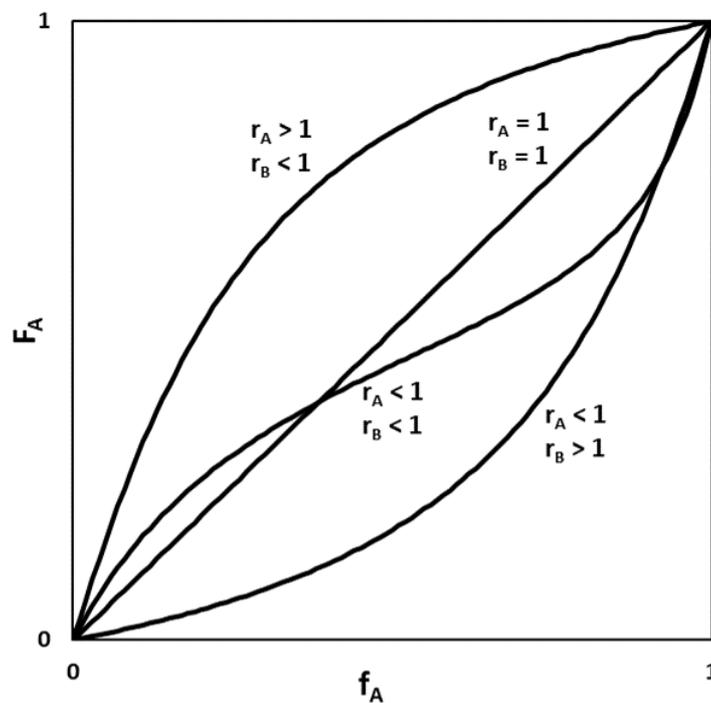
- $f_A$  la fraction molaire en monomère A,  $f_B$  la fraction molaire en monomère B dans le mélange (avec  $f_A = 1 - f_B$ )
- $F_A$  la fraction molaire en unités monomères A dans le copolymère et  $F_B$  la fraction molaire en unités monomères B dans le copolymère (avec  $F_A = 1 - F_B$ )

Ces fractions molaires  $F$  et  $f$  sont reliées aux rapports de réactivité des monomères A et B ( $r_A$  et  $r_B$ ) suivant les deux équations suivantes [Odiان, 2004] :

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2 f_A f_B + r_B f_B^2} \quad \text{(Equation 15)}$$

$$\frac{F_A}{F_B} = \frac{f_A (r_A f_A + f_B)}{f_B (r_B f_B + f_A)} \quad \text{(Equation 16)}$$

A titre d'exemple, la **Figure 13** reporte la variation de composition en  $f_A$  et  $F_A$  d'un copolymère composé d'unités monomères A et B.



**Figure 13** : Diagramme de composition instantanée d'un copolymère en fonction de la proportion de monomères A et B pour différentes valeurs des rapports de réactivité  $r_A$  et  $r_B$

Plusieurs cas peuvent se présenter :

- $r_A > 1$  et  $r_B < 1$  : favorisation de la consommation du monomère A et donc augmentation d'unités monomères A dans le copolymère, c'est le processus d'autopropagation du monomère A
- $r_A = 1$  et  $r_B = 1$  : cas de l'azéotrope, les constantes de vitesse  $k$  sont égales, il y a une insertion aléatoire des deux monomères, c'est le phénomène de propagation croisée
- $r_A < 1$  et  $r_B < 1$  : le centre réactif terminant par une unité monomère A aura tendance à réagir sur un monomère B, il y a donc une disposition à obtenir une alternance

- $r_A < 1$  et  $r_B > 1$  : favorisation de la consommation du monomère B et donc augmentation d'unités monomères B dans le copolymère, c'est le processus d'autopropagation du monomère B

Ces rapports de réactivité renseignent ainsi sur la réactivité du monomère A par rapport au monomère B et inversement. Dans le but de déterminer les rapports de réactivité dans notre étude, deux méthodes ont été choisies et elles seront présentée au chapitre 3.

## 4) Rhéologie des polymères

Les polymères en solution possèdent des propriétés rhéologiques propres à leur composition (nature des unités monomères, proportion, masse molaire, dispersité) et à leur environnement (salinité, ions mono ou divalents, température, concentration, dégradation extérieure). Dans un premier temps, les propriétés des polymères en solution sont discutées puis les différents paramètres influant ces propriétés sont détaillés.

### 4-1) Propriétés des polymères en solution

Les chaînes de polymères adoptent différentes conformations et sont dynamiques en réponse à leur environnement extérieur (température, sollicitation mécanique...). Les propriétés dynamiques des solutions en régime dilué ont été décrites par différents modèles tels que le modèle de Rouse ou encore le modèle de Zimm. Le modèle de Rouse est plus adapté aux polymères fondus et aux polymères en solvant thêta car il néglige les interactions hydrodynamiques. Le modèle de Zimm quant à lui tient compte des interactions hydrodynamiques, le mouvement d'une unité monomère est couplé aux autres unités monomères. Ce dernier modèle décrit le temps de relaxation de Zimm  $\tau_z$  comme suit :

$$\tau_z = \frac{\eta_s R_g^3}{k_B T} \quad \text{(Equation 17)}$$

avec  $\eta_s$  la viscosité du solvant (Pa.s),  $R_g$  le rayon de giration (m),  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$ ) et  $T$  la température (K).

En solution diluée, les chaînes sont très éloignées les unes des autres et le rayon de giration ( $R_g$ ) d'une chaîne de polymère obéit à une loi puissance de masse molaire selon l'**Equation 18** :

$$R_g \sim M^\beta \quad \text{(Equation 18)}$$

avec  $M$  la masse molaire du polymère et  $\beta$  l'exposant représentant la qualité du solvant pour le polymère.

Les valeurs de l'exposant  $\beta$  sont régies par le solvant :  $\beta=0,588$  pour un bon solvant,  $\beta=0,5$  pour un solvant thêta et  $\beta=1/3$  pour un mauvais solvant.

## 4-2) Définition des viscosités

La viscosité peut être définie par plusieurs équations et peut donc prendre plusieurs appellations :

- La viscosité relative ( $\eta_{rel}$ ) qui est définie à partir de la viscosité de la solution ( $\eta$  en cP) et la viscosité du solvant ( $\eta_s$  en cP) :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s} \quad \text{(Equation 19)}$$

- La viscosité spécifique ( $\eta_{sp}$ ) qui est définie à partir de la viscosité relative, montre l'augmentation de viscosité provoquée par l'ajout du polymère dans la solution :

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} \quad \text{(Equation 20)}$$

- La viscosité réduite ( $\eta_{red}$ ) qui est définie à partir de la viscosité spécifique et de la concentration en polymère (C), montre l'aptitude du polymère à augmenter la viscosité de la solution :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \text{(Equation 21)}$$

Les propriétés viscosimétriques d'une chaîne de polymère peuvent être décrites par la série de Taylor avec les fractions volumiques  $\Phi$  :

$$\eta_{sp} = B_1\Phi + B_2\Phi^2 + B_3\Phi^3 + \dots \quad \text{avec } \Phi = \frac{V_{polym}}{V_{solution}} \quad \text{(Equation 22)}$$

La viscosité intrinsèque correspond au volume occupé par 1 g de polymère en solution diluée. Dans le cas des solutions en régime dilué, la série de Taylor peut alors être tronquée à l'ordre 2 et la viscosité intrinsèque peut être déterminée grâce à l'équation de Huggins qui s'appuie sur la série de Taylor :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_h[\eta]^2 C \quad \text{(Equation 23)}$$

La constante  $k_h$  donne une indication sur la qualité du solvant, si cette constante est proche de 1/3 alors le solvant est qualifié de bon solvant et si elle est comprise entre 0,5 et 1 alors le solvant est qualifié de mauvais solvant.

### 4-3) Paramètres influençant la viscosité

Les paramètres physico-chimiques influençant la viscosité d'une solution de polymères sont nombreux et répertoriés ci-après.

- La rigidité des chaînes

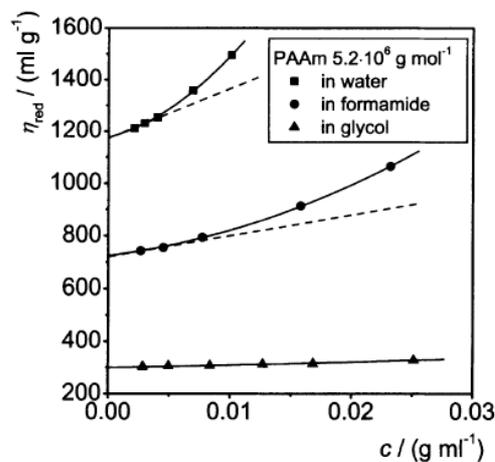
Les polymères peuvent être semi-rigides en solution, comme les biopolymères tels que le xanthane [Zirnsak et Boger, 1998], et adoptent une configuration d'hélice ; mais ils peuvent être flexibles, ce qui est le cas des polymères synthétiques comme les polyacrylamides. La viscosité sera plus importante pour un polymère semi-rigide qu'un polymère flexible.

- La composition chimique des polymères

Les polymères peuvent être constitués de différentes unités monomères comme montré précédemment (**Figure 5**) et la viscosité est donc impactée selon la composition. Un polymère neutre développera une viscosité moins importante qu'un polymère chargé. Cette composition procure des propriétés plus ou moins adéquates pour les champs pétroliers.

- Le solvant :

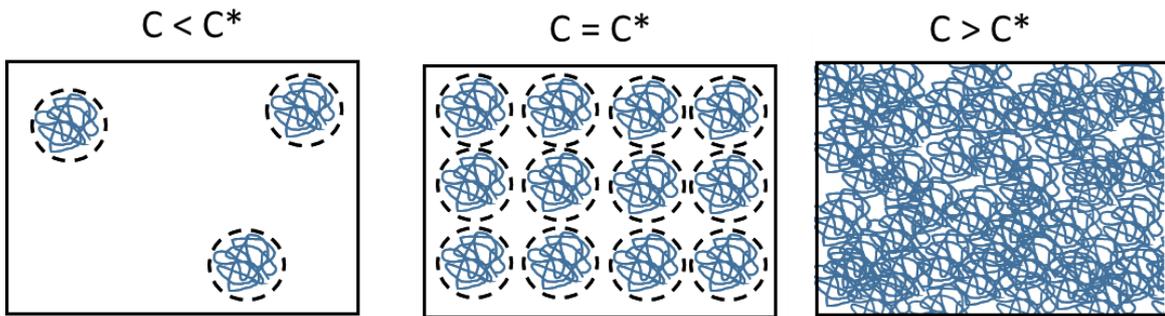
L'affinité des unités monomères pour le solvant ainsi que celle entre les unités monomères influencent la conformation de la chaîne de polymère. La **Figure 14** illustre avec des valeurs expérimentales l'effet de différents solvants sur la viscosité de solutions de polyacrylamide. La qualité du solvant a un impact immédiat sur la viscosité : l'eau étant le meilleur des trois solvants présentés, le polymère y est en conformation flexible alors que pour le glycol le polymère se contracte et développe une viscosité 4 fois plus faible.



**Figure 14 :** Effet de la nature du solvant (eau, formamide, glycol) sur la viscosité réduite de polyacrylamide [Kulicke et Clasen, 2004]

- La concentration de la solution de polymère :

On définit une concentration critique de recouvrement  $C^*$  afin de distinguer le régime dilué ( $C < C^*$ ) et le régime semi-dilué ( $C > C^*$ )



**Figure 15 :** Représentation schématique des différents régimes de concentration de solutions de polymère avec  $C^*$  la concentration critique de recouvrement

Dans le cas des solutions en régime dilué ( $C < C^*$ ), le comportement d'écoulement est dominé par les interactions polymère-solvant. Au contraire, dans le cas des solutions en régime semi-dilué ( $C > C^*$ ), le comportement d'écoulement est dominé par les interactions intermoléculaires des chaînes.

Quand la concentration en polymère augmente, les chaînes de polymère sont de plus en plus proches et la concentration critique de recouvrement  $C^*$  peut être assimilée à l'**Equation 24** :

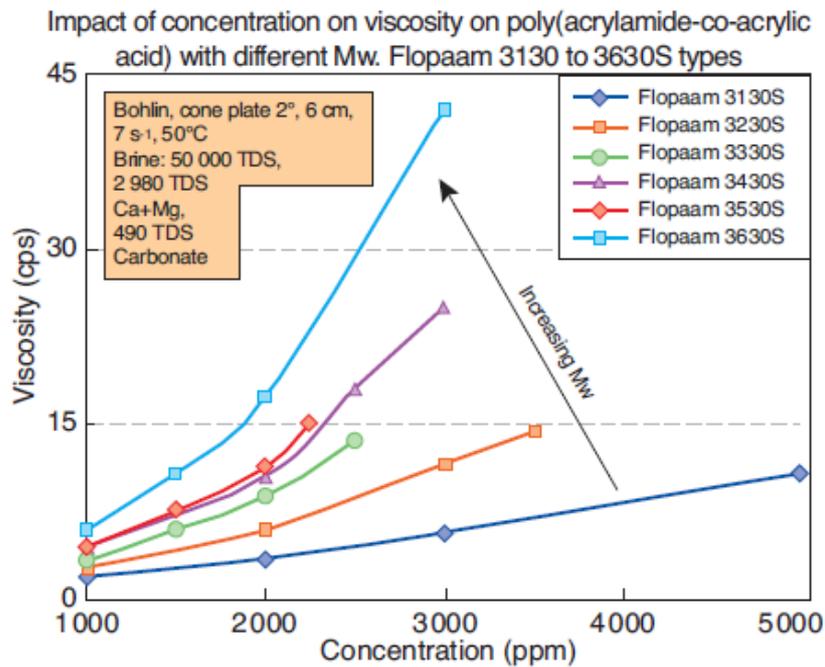
$$C^* \sim \frac{M}{V_p} = \frac{M}{R_g^3} = \frac{M}{M^{3\beta}} = M^{1-3\beta} \quad \text{(Equation 24)}$$

avec  $V_p$  le volume de la chaîne imprégnée du solvant,  $M$  la masse molaire,  $R_g$  le rayon de giration et  $\beta$  l'exposant représentant la qualité du solvant pour le polymère (exprimé dans l'**Equation 18**).

Ainsi, une solution de polymère à faible concentration développe une viscosité moins importante qu'une solution de polymère à haute concentration.

- La distribution des chaînes :

La masse molaire moyenne en masse  $M_w$  ainsi que sa dispersité  $\mathcal{D}$  ont un impact sur la viscosité. La **Figure 16** reporte les viscosités de différents Flopaam avec une masse molaire qui augmente du 3130s au 3630s. Plus la masse molaire augmente plus la viscosité du polymère en solution augmente.



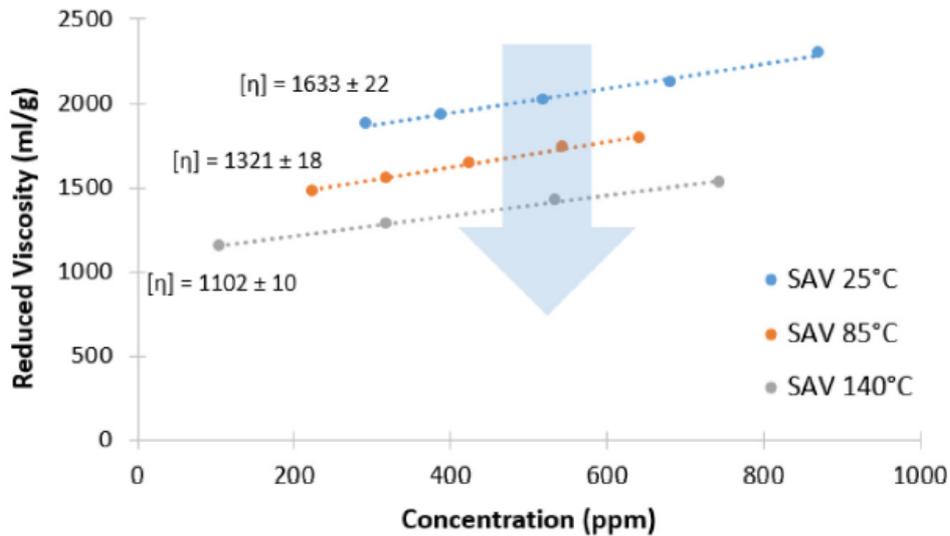
**Figure 16 :** Influence de la masse molaire sur la viscosité de différents polymères industriels Flopaam (3630S, 3530S, 3430S, 3330S, 3230S, 3130S)[Thomas et al. 2012]

- La composition ionique de la phase aqueuse :

Le polymère ionique adopte une conformation semi-rigide dans un milieu non salé du fait de la présence de répulsions électrostatiques entre les unités monomères chargés. A l'inverse, en milieu salé, le polymère adopte une conformation de chaîne flexible, par neutralisation des charges, le polymère se comporte comme un polymère neutre et perd son caractère de polyélectrolyte. Lorsqu'il y a une importante quantité de sel, la viscosité de la solution de polymères diminue [Needham et Doe, 1987]. La concentration et la nature des sels, monovalents ou divalents, jouent un rôle important dans cette force ionique.

- La température :

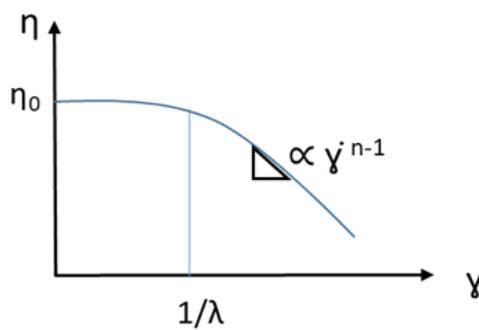
Elle peut influencer la viscosité du polymère en solution comme montré en **Figure 17** par exemple sur des solutions d'un terpolymère SAV composé d'ATBS, d'AM et de NVP. Plus la température augmente (25 à 140°C), plus la viscosité intrinsèque de ce terpolymère diminue (1633 à 1102 mL/g) dans un milieu salé identique.



**Figure 17 :** Effet de la température sur la viscosité réduite d'une solution d'un polymère industriel de type SAV [Rodriguez et al. 2016]

- Le taux de cisaillement :

Les solutions de polymère sont des fluides non Newtonien, c'est-à-dire que leur viscosité n'est pas constante en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . La courbe d'écoulement  $\eta = f(\dot{\gamma})$  illustre bien ce caractère au travers de trois paramètres :  $\eta_0$  la viscosité newtonienne à faible taux de cisaillement,  $\lambda$  le temps de relaxation de la solution et  $n$  l'indice de loi puissance traduisant la diminution de viscosité à fort cisaillement. Ces courbes d'écoulement (**Figure 18**) suivent la loi du modèle de Carreau qui permet de déterminer ces trois paramètres (cf. chapitre 2).



**Figure 18 :** Représentation schématique d'une courbe d'écoulement, ou rhéogramme, d'un fluide non-Newtonien

Les paramètres qui influencent la viscosité des solutions de polymères sont très nombreux. Mais, il a été démontré un comportement de viscosité universelle indépendante de certains de ces paramètres. Ce comportement est présenté dans le paragraphe suivant.

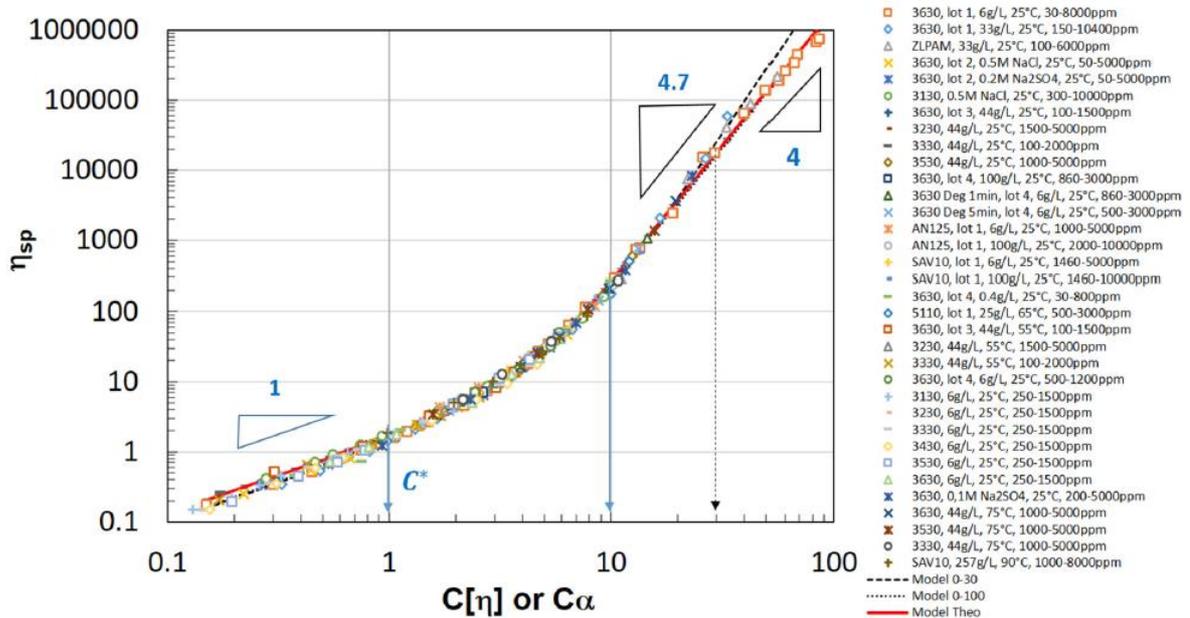
#### 4-4) Courbe de viscosité universelle

De nombreux travaux [Kulicke et Kniewske, 1984][Milas *et al.* 1985][Desbrieres, 2002], étudiant les relations  $\eta-C[\eta]$  ont montré l'existence d'une courbe maîtresse reliant la viscosité intrinsèque, la concentration et la viscosité spécifique tel que :

$$\eta_{sp} = C[\eta] + a_1(C[\eta])^{b_1} + a_2(C[\eta])^{b_2} \quad \text{(Equation 25)}$$

avec  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $a_2$  et  $b_2$  les coefficients traduisant l'allure de cette courbe maîtresse.

Cette relation tient son origine dans la série de Taylor. Récemment, Jouenne *et al.* [2020] ont mis en évidence cette courbe maîtresse sur des polymères industriels à base d'acrylamide (considérés neutre en bon solvant) pour différentes compositions de polymères, différentes masses molaires, différents niveaux de dégradation, différentes compositions ioniques de solvant (6-257g/L), différentes températures (25-90°C) et pour les régimes dilué et semi-dilué. Afin de construire cette courbe (**Figure 19**), la viscosité intrinsèque d'un seul polymère (3630) a été déterminée et utilisée comme référence. Des mesures de courbes d'écoulement ont permis d'obtenir les viscosités spécifiques de chaque solution de polymères (composition, masse molaire, solvant, température) et un coefficient  $\alpha$  a été utilisé de manière à ajuster les données au polymère de référence.



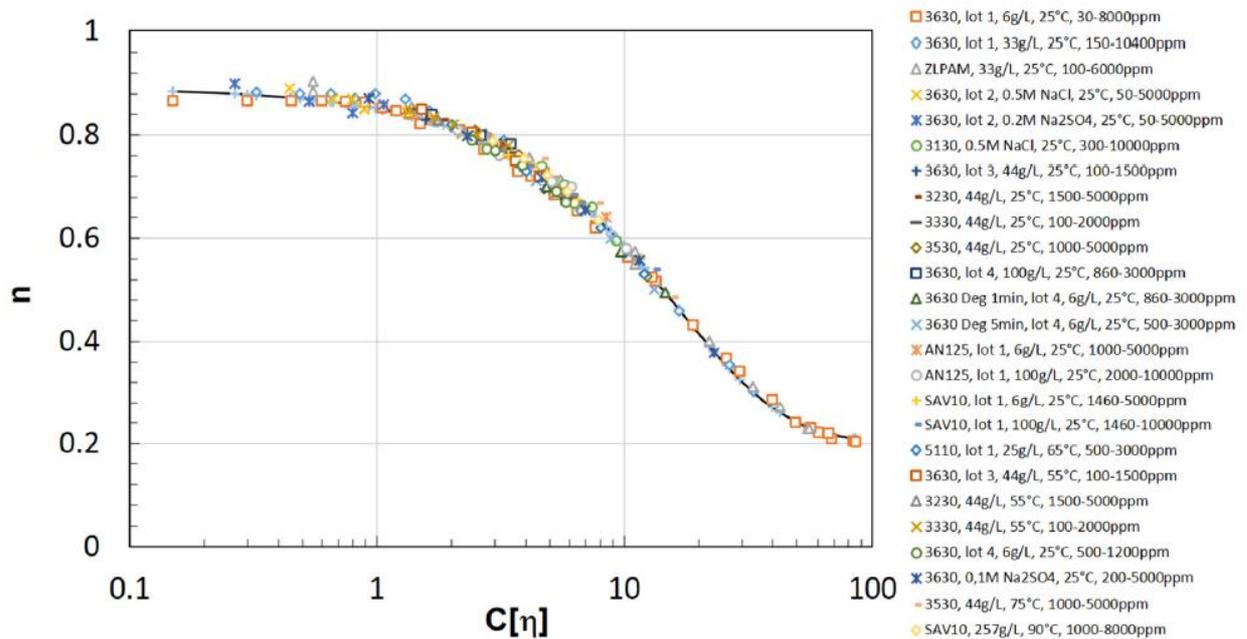
**Figure 19 :** Variation de la viscosité spécifique en fonction du paramètre  $C[\eta]$  ou  $C\alpha$  obtenue par Jouenne *et al.* [2020]

Une application directe de cette courbe maîtresse est de prédire le comportement en viscosité et ce, quel que soit le système polymère/solvant. Usuellement, toute une série de mesures doit être réalisée afin d'obtenir la viscosité intrinsèque du polymère dans un solvant particulier. Ces mesures sont consommatrices en temps et très répétitives. A l'aide de cette courbe, une seule mesure de rhéologie

suffit, en régime dilué ou semi-dilué, pour obtenir la viscosité intrinsèque du système polymère/solvant.

Ils ont également montré deux autres types de courbe dites universelles jusque-là inconnues dans la littérature. En effet, les paramètres d'indice d'écoulement  $n$  et de temps de relaxation  $\lambda/\lambda_d$  (avec  $\lambda_d$  le temps de relaxation en régime dilué) dépendent également du paramètre  $C[\eta]$ . Pour l'indice d'écoulement, la courbe maîtresse obtenue selon la **Figure 20** est :

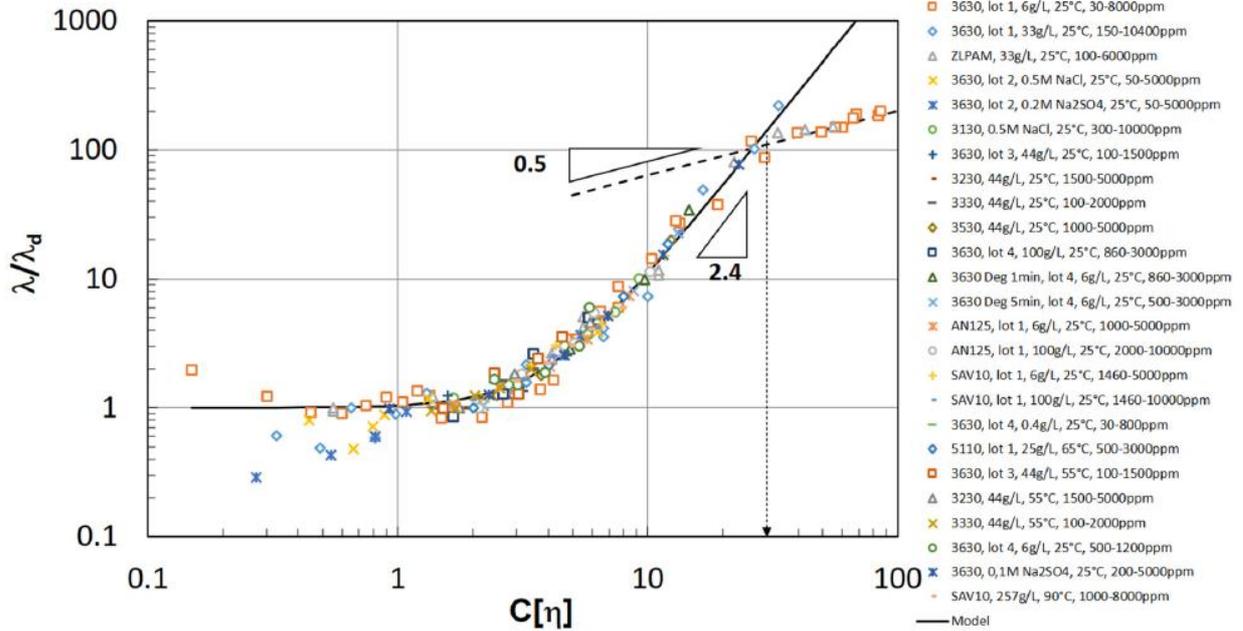
$$n = 1 - (0,796 - 0,687 \times \exp(-0,059 \times C[\eta])) \quad \text{(Equation 26)}$$



**Figure 20** : Variation de l'indice d'écoulement  $n$  en fonction du paramètre  $C[\eta]$  obtenue par Jouenne et al. [2020]

Pour le temps de relaxation  $\lambda/\lambda_d$ , la courbe maîtresse obtenue selon la **Figure 21** jusqu'à  $C[\eta] < 30$  est :

$$\frac{\lambda}{\lambda_d} = 1 + 0,04(C[\eta])^{2,4} \quad \text{(Equation 27)}$$



**Figure 21** : Variation du temps de relaxation  $\lambda/\lambda_d$  en fonction du paramètre  $C[\eta]$  par Jouenne et al. [2020]

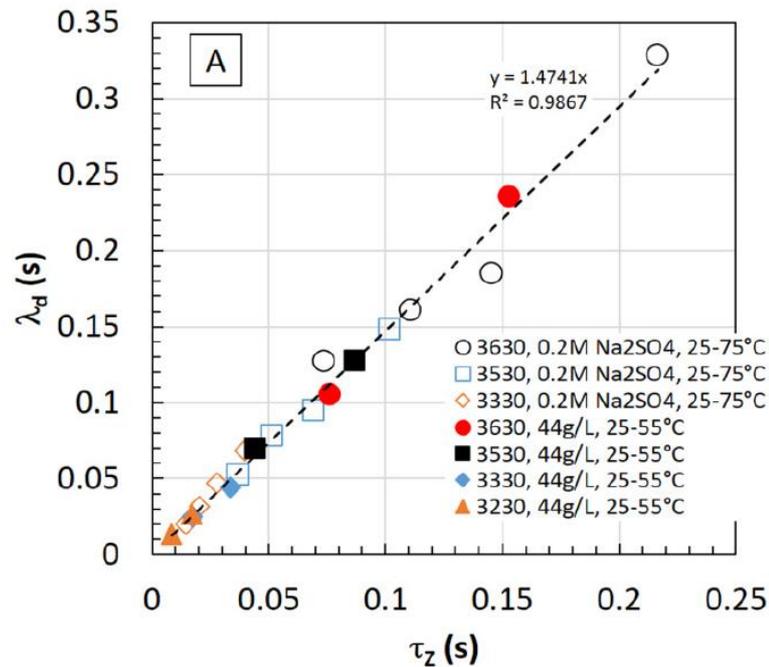
Les courbes d'écoulement permettent l'acquisition des viscosités spécifiques et permettent de remonter aux viscosités intrinsèques grâce à la courbe de viscosité universelle (**Equation 25**). La connaissance des viscosités intrinsèques permet par la suite la détermination des indices d'écoulement et des temps de relaxation grâce aux deux autres courbes maîtresses (**Equation 26** et **Equation 27**). Dans ces travaux, les possibilités d'application ont été élargies jusqu'à la détermination de la masse molaire par la connaissance de  $\lambda_d$  et  $[\eta]$ . En effet,  $\lambda_d$  qui est le temps de relaxation en régime dilué, peut être confronté au temps de relaxation décrit par le modèle de Zimm en régime dilué, noté  $\tau_z$  selon :

$$\tau_z \approx \frac{\eta_s R_g^3}{T} \approx \frac{\eta_s [\eta] M}{T} \quad \text{(Equation 28)}$$

avec  $\eta_s$  la viscosité du solvant,  $R_g$  le rayon de giration,  $T$  la température,  $[\eta]$  la viscosité intrinsèque et  $M$  la masse molaire.

En traçant  $\lambda_d$  en fonction de  $\tau_z$  une régression linéaire est obtenue (**Figure 22**), et la valeur de la pente (1,474) permet d'exprimer :

$$\lambda_d = 1,474 \times \tau_z = 1,474 \times \frac{\eta_s [\eta] M}{T} \quad \text{(Equation 29)}$$



**Figure 22 :** Comparaison du temps de relaxation  $\lambda_d$  (courbe maîtresse) et du temps de relaxation théorique de Zimm pour différents polymères, températures et salinités par Jouenne et al. [2020]

Une seule mesure de viscosité, par courbe d'écoulement, permet donc de remonter à la viscosité spécifique, à la viscosité intrinsèque (**Equation 25**), à l'indice d'écoulement (**Equation 26**), au temps de relaxation  $\lambda/\lambda_d$  (**Equation 27**) et à la masse molaire  $M$  (**Equation 29**) d'une solution de polymères. Ces données sont très intéressantes dans le domaine EOR et plus particulièrement pour la connaissance rapide de la masse molaire dans le cas des polymères industriels. Ces derniers développent de hautes masses molaires difficilement atteignables par des techniques d'analyses de masse molaire usuelles telle que la chromatographie d'exclusion stérique par exemple.

Ces courbes universelles ont été construites avec des polymères industriels dont la masse molaire et la dispersité ne sont pas connus précisément. L'enjeu de ces travaux de thèse est d'introduire ces deux paramètres aux courbes universelles.

## Conclusion

Ce premier chapitre a permis de présenter les différentes techniques de récupération des hydrocarbures dont l'injection de polymères. Cette technique est devenue courante ces dernières années grâce à sa mise en œuvre améliorée et nécessaire du fait de la demande en hydrocarbure qui ne cesse d'augmenter. Dans ce chapitre, les différentes polymérisations radicalaires contrôlées qui sont à notre disposition pour synthétiser les polymères modèles ont été exposées. La polymérisation radicalaire contrôlée la plus adaptée à la synthèse de polymères à hautes masses molaires à base d'acrylamide s'avère être la polymérisation RAFT/MADIX. Un macro-agent de transfert spécifique a été mis en évidence, le PAM<sub>7</sub>-X, pour sa capacité à maintenir un bon contrôle tout au long de la polymérisation, y compris pour les polymères de hautes masses molaires. Le succès d'une injection de polymères dans les champs pétroliers est avant tout le contrôle de la mobilité des hydrocarbures au sein du puits. Ce contrôle est gouverné par le pouvoir viscosifiant de la solution de polymère. Il est donc primordial de connaître les propriétés rhéologiques des polymères utilisés. Il a été montré que ces propriétés sont dépendantes de nombreux paramètres tels que le solvant (composition et salinité), la température, la concentration de la solution et la distribution des chaînes de polymère (masses molaires et dispersité). La connaissance de tous ces paramètres s'avère parfois compliqués à déterminer et la conception de courbe de viscosité universelle reste un enjeu.

Le prochain chapitre présente les protocoles appliqués dans la conception des polymères modèles ainsi que les techniques de caractérisation utilisées avec leur optimisation.



# Chapitre 2

---

## Matériels et méthodes

## Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Dans ce deuxième chapitre, toute la partie expérimentale est présentée avec les protocoles de synthèse (macroagent RAFT, polyacrylamides, copolymères statistiques et asymétriques d'acrylamide et d'acide acrylique, polyacrylamides post-hydrolysés), les appareils utilisés (RMN, CES, rhéomètres, TGA, DSC, spectroscopie UV-visible, ICP-QQQ-MS/MS) et les développements de méthodes pour la caractérisation fine des polymères (pureté, composition, taille, masse molaire, viscosité, propriétés d'interaction au calcium, fonctionnalité). Les résultats et discussions sont reportés en chapitre 3 et chapitre 4.

### 1) Produits et solvants utilisés

Pour les synthèses et les caractérisations, les produits suivants ont été utilisés : acrylamide (AM,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), acide acrylique (AA,  $\geq 99\%$  et contient 200 ppm de MEHQ comme inhibiteur, Sigma-Aldrich), persulfate d'ammonium (APS,  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich), O-ethyl-S-1-méthoxycarbonyl ethyl dithiocarbonate (Rhodixan A1, synthétisé précédemment selon le brevet WO 02/22688 A2 [Destarac 2002], 2,2'-Azobis(2-méthylpropionamide) dihydrochloride (V-56,  $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich), chlorure de calcium dihydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 29%, Acros Organics), Pontachrome Violet SW (Sigma-Aldrich), eau milliQ, acétone et éthanol technique.

Des polymères industriels ont également été utilisés : un poly(2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonate) nommé PAMPS-Na, produit par la société SNF et deux grades de POE commerciaux, grade 10k et grade 35k, avec des masses molaires moyennes en masse de  $1,4 \times 10^4$  et  $2,9 \times 10^4$  g/mol.

Les solvants utilisés ont été les suivants :

- Solvant 0,1M  $\text{NaNO}_3$  tampon HEPES à pH=8 (solvant usuel) : nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) à 8,2 g/L, sel de sodium HEPES (HEPES-Na,  $\geq 99,5\%$ , Sigma-Aldrich) à 13,2 g/L, acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , 70%, Sigma-Aldrich) à 0,9 g/L et de l'azide de sodium ( $\text{NaN}_3$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) à 0,1 g/L.
- Solvant 0,1M  $\text{CaCl}_2$  : chlorure de calcium dihydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) à 8,64 g/L

Le solvant usuel 0,1M  $\text{NaNO}_3$  est utilisé à un pH=8 afin de conserver un degré d'ionisation des polyélectrolytes faibles à base d'acide faible à 100% [Farias-Mancilla *et al.* 2020]. D'autres salinités des solvants contenant les sels  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{CaCl}_2$  ont également été utilisées mais avec des forces ioniques différentes. Seule la quantité du sel correspondant a été modifiée selon la force ionique.

## 2) Synthèses

Les masses molaires moyennes en nombre théoriques ( $M_{n,theo}$ ) à 100% de conversion, aussi appelées les masses molaires moyennes en nombre idéales, ont été estimées à l'aide de l'équation suivante pour tous les polymères synthétisés :

$$M_{n,theo} = \frac{[M]_0}{[A]_0} \times p \times M_M + M_{n,PAM7-X} \quad \text{(Equation 1)}$$

avec  $[M]_0$  la concentration en monomère totale initiale (mol/L),  $[A]_0$  la concentration du nombre de chaîne assimilée à la concentration en agent RAFT PAM<sub>7-X</sub> (mol/L),  $p$  la conversion en polymère considérée à 100% pour ce chapitre,  $M_M$  la masse molaire du monomère (g/mol) et  $M_{n,PAM7-X}$  la masse molaire de l'agent RAFT (g/mol).

Chaque polymère est nommé grâce à sa microstructure et sa masse molaire moyenne en masse obtenue en CES. Les copolymères synthétisés à partir d'acrylamide et d'acide acrylique sont notés sous leur forme acrylate de sodium, forme prédominante dans les caractérisations. Par exemple, un copolymère statistique ayant une masse molaire moyenne en masse expérimentale de  $1,8 \times 10^5$  g/mol est nommé P(AM-*stat*-AANa)<sub>18</sub>.

### 2-1) Macroagent RAFT (PAM<sub>7-X</sub>)

#### Protocole macroagent RAFT PAM<sub>7-X</sub>:

Dans un ballon de 50mL, on ajoute 2,5g (13mmol) de Rhodixan A1, 8g d'éthanol, 6,038g (85mmol) d'acrylamide en poudre, 0,149g (0,55mmol) de 2,2'-Azobis(2-méthylpropionamide) dihydrochloride, appelé également V-56, et 15g d'eau milliQ. Le mélange réactionnel est mis sous agitation, refroidi dans un bain de glace et dégazé par flux d'azote pendant 30 minutes. Il est ensuite porté à 60°C pendant 3h sous agitation et sous azote. La réaction est stoppée par une mise à l'air et en plongeant le mélange réactionnel dans un bain de glace. Le solvant est évaporé jusqu'à l'obtention d'une poudre légèrement jaunâtre (rendement=100%).

### 2-2) Polyacrylamides (PAM)

Pour les polyacrylamides, une large gamme de masses molaires théoriques, à 100% de conversion, a été visée :  $3,8 \times 10^4$  g/mol à  $1,5 \times 10^6$  g/mol. Pour cela, des concentrations élevées en monomère acrylamide ont été utilisées (1,4 à 2,8 mol/L) et les concentrations de l'agent RAFT ont été ajustées en conséquence. Le rapport amorceur sur agent RAFT  $[APS]_0/[PAM7-X]_0$  a été fixé à 0,17 sauf pour les PAM67 et PAM89 où il a été fixé à 0,19 et à 0,33 pour le PAM120. Les polymérisations ont été conduites à 60°C pendant 2h, sauf pour le PAM89 où le temps de réaction a été de 3h30. Le **Tableau 1** récapitule les conditions de synthèses des polyacrylamides :

**Tableau 1** : Conditions de synthèse des polyacrylamides avec une température de 60°C, un temps de réaction de 2h, un rapport  $[APS]_0/[PAM_{7-X}]_0=0,17$  et les masses molaires moyennes en nombre théoriques calculées à 100% de conversion (<sup>a</sup> $[APS]_0/[PAM_{7-X}]_0=0,19$ , <sup>b</sup>temps de réaction 3h30 ; <sup>c</sup> $[APS]_0/[PAM_{7-X}]_0=0,33$ )

Echantillon	$M_{n,théo}$ (g/mol)	$[AM]_0$ (mol/L)	$[PAM_{7-X}]_0$ (mol/L)	$[APS]_0$ (mol/L)
<b>PAM6</b>	$3,8 \times 10^4$	1,4	$2,7 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-4}$
<b>PAM9</b>	$5,3 \times 10^4$	2,0	$2,7 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-4}$
<b>PAM14</b>	$1,1 \times 10^5$	2,0	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-4}$
<b>PAM30</b>	$2,7 \times 10^5$	2,0	$5,4 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-5}$
<b>PAM49</b>	$5,3 \times 10^5$	2,0	$2,7 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-5}$
<b>PAM67<sup>a</sup></b>	$1,1 \times 10^6$	2,0	$1,3 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-5}$
<b>PAM89<sup>a,b</sup></b>	$1,1 \times 10^6$	2,0	$1,3 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-5}$
<b>PAM120<sup>c</sup></b>	$1,5 \times 10^6$	2,8	$1,3 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-5}$

Protocole type d'un polyacrylamide ( $M_{n,théo}=1,1 \times 10^6$  g/mol et  $V_{tot}=30$  mL) :

Dans un ballon bicol de 100mL muni d'une agitation mécanique, peser 4,2624g (0,06 mol) d'acrylamide en poudre et 0,003g ( $4,03 \times 10^{-6}$  mol) de PAM<sub>7-X</sub> préalablement dissous dans 29,5mL d'eau milliQ. Le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace et dégazé pendant 30 minutes avant d'être laissé sous azote. Une solution d'amorceur est préparée avec 0,0132g ( $5,79 \times 10^{-5}$  mol) d'APS dans 40mL d'eau puis dégazée pendant 30 minutes. 0,5mL de la solution d'APS est ajoutée au milieu réactionnel qui est alors porté à 60°C sous agitation mécanique (245 rpm) et sous azote pendant 2h. La réaction est stoppée par une mise à l'air et en plongeant le mélange réactionnel dans un bain de glace. Le polymère est récupéré par précipitation dans l'acétone dans un Blender, filtré puis séché sous micro-ondes (Anton Paar, Microwave Reaction System SOLV, Multiwave PRO) à 200W pendant 45min.

Ces polyacrylamides ont été caractérisés en rendement et pureté par RMN <sup>1</sup>H (méthode détaillée au paragraphe 3-1) :

**Tableau 2 :** Conversions et puretés des polyacrylamides obtenues par RMN  $^1\text{H}$ , avec %res mol les pourcentages molaires résiduels

Echantillon	conversion	%res mol AM	%res mol acétone
PAM6	0,92	0	0
PAM9	0,95	0	2,14
PAM14	0,80	0	0
PAM30	0,69	0,82	0
PAM49	0,60	2,70	0
PAM67 <sup>a</sup>	0,30	2,33	0
PAM89 <sup>b</sup>	0,49	8,78	0
PAM120 <sup>c</sup>	0,37	6,54	0

Ils ont également été caractérisés en composition par RMN  $^{13}\text{C}$ , en masse molaire moyenne, dispersité et rayon de giration par CES. Les résultats sont reportés dans le chapitre 3 et chapitre 4.

### **2-3) Copolymères statistiques d'acrylamide et d'acide acrylique (P(AM-*stat*-AANa))**

Les synthèses des copolymères statistiques sont identiques à celles des polyacrylamides, avec une concentration en monomères  $[M]_0$  telle que  $[M]_0 = [AM]_0 + [AA]_0$  et  $[AA]_0 = 0,3x[M]_0$ . Ces conditions correspondent au 30% d'hydrolyse des polymères utilisés généralement en EOR comme vu au chapitre 1. La gamme de masses molaires théoriques visée, à 100% de conversion, pour cette famille de copolymères a été de  $1,1x10^5$  g/mol à  $3,3x10^6$  g/mol. Pour ce faire, des concentrations élevées en monomère acrylamide (1,4 à 2mol/L) et d'acide acrylique (0,6 à 0,9mol/L) ont été utilisées et les concentrations de l'agent RAFT ont été ajustées en conséquence. Le rapport amorceur sur agent RAFT,  $[APS]_0/[PAM_{7-X}]_0$  a été fixé à 0,17 sauf pour les P(AM-*stat*-AANa)108 et P(AM-*stat*-AANa)160 où il a été fixé à 0,33. Ces copolymérisations ont été réalisées à 60°C avec un temps de réaction de 2h. Le **Tableau 3** récapitule les conditions de synthèses des copolymères statistiques :

**Tableau 3 :** Conditions de synthèse des copolymères statistiques d'acrylamide et d'acide acrylique avec une température de 60°C, un temps de réaction de 2h, un rapport  $[APS]_0/[PAM_{7-X}]_0=0,17$  et les masses molaires moyennes en nombre théoriques calculées à 100% de conversion ( $^a[APS]_0/[PAM_{7-X}]_0=0,33$ )

Echantillon	$M_{n,theo}$ (g/mol)	$[AM]_0$ (mol/L)	$[AA]_0$ (mol/L)	$[PAM_{7-X}]_0$ (mol/L)	$[APS]_0$ (mol/L)
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANA)18</b>	$1,1 \times 10^5$	1,4	0,6	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-4}$
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANA)37</b>	$2,8 \times 10^5$	1,4	0,6	$5,4 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-5}$
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANA)59</b>	$5,8 \times 10^5$	1,4	0,6	$2,7 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-5}$
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANA)84</b>	$1,1 \times 10^6$	1,4	0,6	$1,4 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-5}$
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANA)108<sup>a</sup></b>	$3,3 \times 10^6$	2,0	0,9	$6,7 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANA)160<sup>a</sup></b>	$3,3 \times 10^6$	2,0	0,9	$6,7 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$

Protocole type d'un copolymère statistique d'acrylamide et d'acide acrylique avec composition initiale AM-AA=70-30 ( $M_{n,theo}=1,1 \times 10^6$  g/mol et  $V_{tot}=30$  mL) :

Dans un ballon bicol de 100mL muni d'une agitation mécanique, peser 2,9854g (0,042 mol) d'acrylamide en poudre, 1,2971g (0,018 mol) d'acide acrylique liquide et 0,003g ( $4,03 \times 10^{-6}$  mol) de PAM<sub>7-X</sub> préalablement dissous dans 29,5mL d'eau milliQ. Le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace et dégazé pendant 30 minutes avant d'être laissé sous azote. Une solution d'amorceur est préparée avec 0,0132g ( $5,79 \times 10^{-5}$  mol) d'APS dans 40mL d'eau puis dégazée pendant 30 minutes. 0,5mL de la solution d'APS est ajoutée au milieu réactionnel qui est alors porté à 60°C sous agitation mécanique (245rpm) et sous azote pendant 2h. La réaction est stoppée par une mise à l'air et en plongeant le mélange réactionnel dans un bain de glace. Le polymère est récupéré par précipitation dans l'acétone dans un Blender, filtré puis séché sous micro-ondes (Anton Paar, Microwave Reaction System SOLV, Multiwave PRO) à 200W pendant 45min.

Cette famille de copolymères a été caractérisée en rendement et pureté par RMN <sup>1</sup>H (méthode détaillée au paragraphe 3-1) :

**Tableau 4 :** Conversions et puretés des copolymères statistiques obtenues par RMN <sup>1</sup>H, avec %res mol les pourcentages molaires résiduels

Echantillon	Conversion globale	%res mol AM	%res mol AA	%res mol acétone
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANa)18</b>	0,79	0,6	0,1	22,3
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANa)37</b>	0,67	1,9	0,4	11,3
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANa)59</b>	0,48	6,4	1,1	7,9
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANa)84</b>	0,43	4,5	1,1	15,4
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANa)108</b>	0,32	6,4	1,4	2,4
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANa)160</b>	0,38	4,5	1,0	2,8

Ils ont également été caractérisés en composition par RMN <sup>13</sup>C, en masse molaire moyenne, dispersité et rayon de giration par CES. Les résultats et une étude des rapports de réactivité entre les deux monomères sont reportés dans le chapitre 3.

#### **2-4) Copolymères asymétriques d'acrylamide et d'acide acrylique (P(AM-*b*-(AM-*stat*-AANa))**

Les synthèses de ces copolymères asymétriques ont été spécifiques. Un premier bloc d'acrylamide a été synthétisé (2h de réaction) puis l'acide acrylique a été ajouté dans le milieu réactionnel, dans les proportions souhaitées, afin de synthétiser un deuxième bloc statistique d'acrylamide et d'acide acrylique (2h de réaction additionnelle). Les pourcentages d'acrylamide et d'acide acrylique globaux correspondent également à 30% d'hydrolyse des polymères EOR. La gamme de masses molaires théoriques visée, à 100% de conversion, a été de  $1,0 \times 10^5$  g/mol à  $1,0 \times 10^6$  g/mol. Pour ce faire, des concentrations élevées en monomères acrylamide (2mol/L) et acide acrylique (0,9mol/L) ont été utilisées. Les concentrations de l'agent RAFT ont été ajustées en conséquence. Le rapport amorceur sur agent RAFT  $[APS]_0/[PAM_7-X]_0$  a été fixé à 0,17. Ces copolymérisations ont été réalisées à 60°C avec un temps de réaction total de 4h. Le **Tableau 5** récapitule les conditions de synthèses des copolymères asymétriques :

**Tableau 5 :** Conditions de synthèse des copolymères asymétriques d'acrylamide et d'acide acrylique avec une température de 60°C, un temps de réaction total de 4h, un rapport  $[APS]_0/[PAM_{7-X}]_0=0,17$  et les masses molaires moyennes en nombre théoriques calculées à 100% de conversion

Echantillon	$M_{n,theo}$ (g/mol)	$[AM]_0$ (mol/L)	$[AA]_0$ (mol/L)	$[PAM_{7-X}]_0$ (mol/L)	$[APS]_0$ (mol/L)
<b>P(AM-<i>b</i>-(AM-<i>stat</i>-AANa))13</b>	$1,0 \times 10^5$	2,0	0,9	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-4}$
<b>P(AM-<i>b</i>-(AM-<i>stat</i>-AANa))32</b>	$2,7 \times 10^5$	2,0	0,9	$7,7 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$
<b>P(AM-<i>b</i>-(AM-<i>stat</i>-AANa))46</b>	$5,1 \times 10^5$	2,0	0,9	$4,1 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-5}$
<b>P(AM-<i>b</i>-(AM-<i>stat</i>-AANa))93</b>	$1,0 \times 10^6$	2,0	0,9	$2,0 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-5}$

Protocole type d'un copolymère asymétrique d'acrylamide et d'acide acrylique avec composition initiale AM-AA=70-30 ( $M_{n,theo}=1 \times 10^6$  g/mol et  $V_{tot}=30$  mL) :

Dans un ballon bicol de 100mL muni d'une agitation mécanique, peser 4,2624g (0,06 mol) d'acrylamide en poudre et 0,00455g ( $6,11 \times 10^{-6}$  mol) de PAM<sub>7-X</sub> préalablement dissous dans 29,5mL d'eau milliQ. Le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace et dégazé pendant 30 minutes avant d'être laissé sous azote. Une solution d'amorceur est préparée avec 0,0189g ( $8,28 \times 10^{-5}$  mol) d'APS dans 40mL d'eau puis dégazé pendant 30 minutes. 0,5mL de la solution d'APS est ajoutée au milieu réactionnel qui est alors porté à 60°C sous agitation mécanique (245rpm) et sous azote pendant 2h. 1,75mL d'acide acrylique ( $2,54 \times 10^{-2}$  mol) est ajouté à la seringue, préalablement dégazée, au milieu réactionnel pour 2h de réaction additionnelle. La réaction est stoppée par une mise à l'air et en plongeant le mélange réactionnel dans un bain de glace. Le polymère est récupéré par précipitation dans un Blender rempli d'acétone, filtré puis séché sous micro-ondes (Anton Paar, Microwave Reaction System SOLV, Multiwave PRO) à 200W pendant 45min.

Cette famille de copolymères a été caractérisée en rendement et pureté par RMN <sup>1</sup>H (méthode détaillée au paragraphe 3-1) :

**Tableau 6 :** Conversions et puretés des copolymères asymétriques obtenues par RMN <sup>1</sup>H, avec %res mol les pourcentages molaires résiduels

Echantillon	Conversion globale	%res mol AM	%res mol AA	%res mol acétone
P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))13	0,89	0,3	0,4	14,8
P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))32	0,86	0,7	0,5	6,4
P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))46	0,74	1,5	0,7	8,8
P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))93	0,64	2,4	1,0	9,4

Ils ont également été caractérisés en composition par RMN <sup>13</sup>C, en masse molaire moyenne, dispersité et rayon de giration par CES. Les résultats sont reportés dans le chapitre 3.

## 2-5) Polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM)

Dans cette partie, les polyacrylamides sont traités après synthèse et avant précipitation par une post-hydrolyse. La gamme de masses molaires théoriques visée, à 100% de conversion, a été de 1,0x10<sup>5</sup> g/mol à 1,1x10<sup>6</sup> g/mol. Pour ce faire, une concentration élevée en monomère acrylamide (2mol/L) a été utilisée. Les concentrations de l'agent RAFT ont été ajustées en conséquence. Le rapport amorceur sur agent RAFT [APS]<sub>0</sub>/[PAM<sub>7-X</sub>]<sub>0</sub> a été fixé à 0,17 sauf pour le HPAM78 où il a été de 0,19. Au bout des 2h de réaction à une température de 60°C, une analyse RMN est effectuée afin d'obtenir la conversion du milieu. La soude est ajoutée pour hydrolyser 30% molaire d'unités monomères du polyacrylamide et le mélange est laissé sous agitation 3h additionnelles à 60°C. Le **Tableau 7** récapitule les conditions de synthèses des polyacrylamides post-hydrolysés :

**Tableau 7 :** Conditions de synthèse des polyacrylamides post-hydrolysés à une température de 60°C, un temps de réaction total de 5h, un rapport [APS]<sub>0</sub>/[PAM<sub>7-X</sub>]<sub>0</sub>=0,17 et les masses molaires moyennes en nombre théoriques calculées à 100% de conversion (<sup>a</sup>[APS]<sub>0</sub>/[PAM<sub>7-X</sub>]<sub>0</sub>=0,19)

Echantillon	M <sub>n,théo</sub> (g/mol)	[AM] <sub>0</sub> (mol/L)	[PAM <sub>7-X</sub> ] <sub>0</sub> (mol/L)	[APS] <sub>0</sub> (mol/L)	[NaOH] <sub>0</sub> (mol/L)
HPAM11	1,0 x10 <sup>5</sup>	2,0	1,4 x10 <sup>-3</sup>	2,4 x10 <sup>-4</sup>	4,7 x10 <sup>-1</sup>
HPAM25	2,6 x10 <sup>5</sup>	2,0	5,4 x10 <sup>-4</sup>	9,6 x10 <sup>-5</sup>	4,0 x10 <sup>-1</sup>
HPAM39	5,3 x10 <sup>5</sup>	2,0	2,7 x10 <sup>-4</sup>	4,8 x10 <sup>-5</sup>	2,5 x10 <sup>-1</sup>
HPAM78 <sup>a</sup>	1,1 x10 <sup>6</sup>	2,0	1,3 x10 <sup>-4</sup>	2,4 x10 <sup>-5</sup>	2,3 x10 <sup>-1</sup>

Protocole type d'un polyacrylamide post-hydrolysé ( $M_{n,theo}=1,1 \times 10^6$  g/mol et  $V_{tot}=30$  mL) :

Dans un ballon bicol de 100mL muni d'une agitation mécanique, peser 4,2624g (0,06 mol) d'acrylamide en poudre et 0,003g ( $4,03 \times 10^{-6}$  mol) de PAM<sub>7</sub>-X préalablement dissous dans 29mL d'eau. Le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace et dégazé pendant 30 minutes avant d'être laissé sous azote. Une solution d'amorceur est préparée avec 0,0132g ( $5,79 \times 10^{-5}$  mol) d'APS dans 40mL d'eau puis dégazée pendant 30 minutes. 0,5mL de la solution d'APS est ajouté au milieu réactionnel qui est alors porté à 60°C sous agitation mécanique (245rpm) et sous azote pendant 2h. La réaction est stoppée par une mise à l'air. 1mL du milieu réactionnel est prélevé pour l'analyse RMN et la quantité de soude nécessaire est calculée. La soude est alors ajoutée au milieu réactionnel pour un temps de réaction additionnel de 3h. Le polymère est récupéré par précipitation dans un Blender rempli d'éthanol, filtré puis séché sous micro-ondes (Anton Paar, Microwave Reaction System SOLV, Multiwave PRO) à 200W pendant 45min.

Ces polyacrylamides post-hydrolysés ont été caractérisés en rendement et pureté par RMN <sup>1</sup>H (méthode détaillée au paragraphe 3-1) :

**Tableau 8 :** Conversions et puretés des polyacrylamides post-hydrolysés obtenues par RMN <sup>1</sup>H, avec %res mol les pourcentages molaires résiduels

Echantillon	conversion	%res mol AM	%res mol éthanol
HPAM11	0,78	0,3	40,5
HPAM25	0,66	0,73	8,73
HPAM39	0,42	1,75	19,5
HPAM78	0,39	1,58	13,0

Ils ont également été caractérisés en composition par RMN <sup>13</sup>C, en masse molaire moyenne, dispersité et rayon de giration par CES. Les résultats sont reportés dans le chapitre 3.

## 2-6) Polyacide acrylique

Un polyacide acrylique a été synthétisé afin de compléter les interactions au calcium et les mesures en rhéologie. La masse molaire théorique, à 100% de conversion, a été visée à  $3,3 \times 10^5$  g/mol. Pour cela, une concentration élevée en monomère acide acrylique a été utilisé (2mol/L) et le rapport amorceur sur agent RAFT  $[APS]_0/[PAM_7-X]_0$  a été fixé à 0,17 avec  $[APS]_0=9,9 \times 10^{-5}$  mol/L et  $[PAM_7-X]_0=5,8 \times 10^{-4}$  mol/L. La polymérisation a été réalisée à 60°C pour un temps de réaction de 2h.

Protocole du polyacide acrylique ( $M_{n,theo}=3,3 \times 10^5$  g/mol et  $V_{tot}=30$  mL) :

Dans un ballon bicol de 100mL muni d'une agitation mécanique, peser 4,3236g (0,06 mol) d'acide acrylique et 0,0129g ( $1,73 \times 10^{-5}$  mol) de PAM<sub>7</sub>-X préalablement dissous dans 29,5mL d'eau milliQ. Le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace et dégazé pendant 30 minutes avant d'être laissé sous azote. Une solution d'amorceur est préparée avec 0,0132g ( $5,79 \times 10^{-5}$  mol) d'APS dans 20mL d'eau puis dégazée pendant 30 minutes. 1mL de la solution d'APS est ajouté au milieu réactionnel qui est alors porté à 60°C sous agitation mécanique (245 rpm) et sous azote pendant 2h. La réaction est stoppée par une mise à l'air et en plongeant le mélange réactionnel dans un bain de glace. Le milieu réactionnel est récupéré pour une dialyse (membrane 3,5 kD) dans 1,5L d'eau changés trois fois par jour pendant 4 jours. Enfin le polymère sec est récupéré après lyophilisation de la solution dialysée.

Ce polyacide acrylique a été caractérisé en rendement ( $R=0,56$ ) par RMN <sup>1</sup>H et en masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  ( $2,4 \times 10^4$  g/mol), en masse  $M_w$  ( $3,5 \times 10^5$ g/mol), en dispersité ( $\mathcal{D}=1,48$ ) et en rayon de giration ( $R_g=49$ nm) par CES.

### 3) Présentation des techniques de caractérisation

#### 3-1) Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les conversions des monomères, les puretés des polymères mais également les proportions AM/AANa des différents copolymères ont été déterminées par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. La méthodologie afin d'obtenir ces données est présentée après le détail des paramètres d'analyses.

##### Paramètres d'analyse :

Les conditions d'analyse, qui comprennent le noyau analysé, le nombre de scans, le temps de relaxation D1, le solvant ou encore la température et sont reportées dans le **Tableau 9**.

**Tableau 9 :** Conditions d'analyse de la RMN en fonction du noyau et de l'exploitation de données

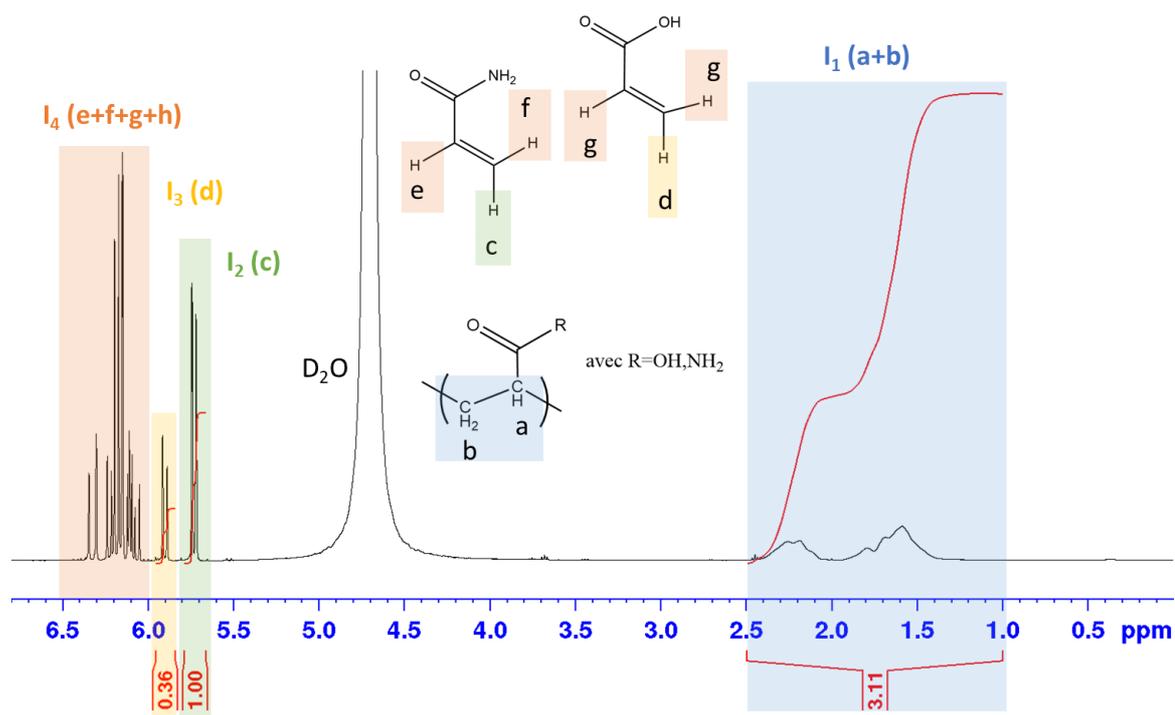
Noyau analysé	Nombre de scan	D1 (s)	Solvant	Température (°C)	Exploitation
<sup>1</sup> H	32-64	5	D <sub>2</sub> O	25 - 40	Conversion, pureté
<sup>13</sup> C	2048	2	D <sub>2</sub> O	25 - 40	Fraction molaire AM/AANa

Les spectromètres utilisés à l'IPREM ont été les spectromètres RMN Bruker Ascend 400 MHz et Ultrashield 400 MHz. Le logiciel d'exploitation est TopSpin 4.0.7.

Traitement d'analyse :

• **Conversion : analyse du produit en sortie de synthèse**

Afin d'obtenir les conversions, un prélèvement du milieu réactionnel a été réalisé, dilué dans le D<sub>2</sub>O et analysé en <sup>1</sup>H RMN. Le copolymère statistique P(AM-*stat*-AANa)<sub>84</sub> est reporté à titre d'exemple sur la **Figure 1**. Deux types de pics sont observables : des pics larges (1,0ppm<δ<2,5ppm) liés au polymère et des pics fins (δ>5,5ppm) liés aux monomères. Le pic du D<sub>2</sub>O très intense (δ=4,8ppm) est isolé, le pic I<sub>2</sub> (vert) est caractéristique d'un proton de l'acrylamide, son intégrale est fixée à 1 et le pic I<sub>3</sub> (jaune) est caractéristique d'un proton de l'acide acrylique. Le pic I<sub>1</sub> (bleu) est attribué à trois protons du copolymère (δ=1-2,5ppm). Aucune différenciation entre les deux unités monomères sur la chaîne de polymère n'est possible.



**Figure 1 :** Spectre RMN <sup>1</sup>H du mélange réactionnel pour la synthèse du copolymère statistique P(AM-*stat*-AANa)<sub>84</sub>

Les intégrales des protons sont définies de la manière suivante :

$$I_1 = k \times (a + 2 \times b) = k \times 3 \times n \quad \text{(Equation 2)}$$

$$I_2 = k \times c = k \times AM \quad \text{(Equation 3)}$$

$$I_3 = k \times d = k \times AA \quad \text{(Equation 4)} \quad I_4 = k \times (e + f + g + h) \quad \text{(Equation 5)}$$

avec  $k$  la constante de proportionnalité,  $n$  le nombre total d'unités monomères,  $AM$  la quantité d'acrylamide résiduelle,  $AA$  la quantité d'acide acrylique résiduelle,  $a, b, c, d, e, f, g, h$  les différents types de proton.

La conversion  $R$  est définie comme suit :

$$R = \frac{\frac{I_1}{3}}{I_2 + I_3 + \frac{I_1}{3}} \quad \text{(Equation 6)}$$

avec  $I_1, I_2$  et  $I_3$  les intégrales du copolymère, de l'acrylamide et de l'acide acrylique respectivement, divisées par le nombre de protons correspondant.

Pour les PAM et les PAM post-hydrolysés,  $I_3=0$ .

- **Pureté : analyse du produit après précipitation**

La pureté est déterminée par RMN  $^1H$  avec :

$$\%mol_{polym} = 100 - \%mol_{AM} - \%mol_{AA} - \%mol_{solvant\ précipitation} \quad \text{(Equation 7)}$$

avec  $\%mol_{polym}$  le pourcentage molaire du polymère purifié,  $\%mol_{AM}$ ,  $\%mol_{AA}$  et  $\%mol_{solvant\ précipitation}$  les pourcentages molaires résiduels d'acrylamide, d'acide acrylique et du solvant de précipitation respectivement.

Comme observé en **Figure 2**, chaque intégrale correspond à un ou plusieurs protons,  $I_1$  pour le polymère (pas de différenciation entre les deux unités monomères),  $I_3$  pour l'acrylamide (1H) et  $I_4$  pour l'acide acrylique (1H). Ici le massif intégré en  $I_2$  peut comprendre un proton de la chaîne de polymère et 6 protons des résidus d'acétone. Les différentes intégrales sont définies par les équations suivantes :

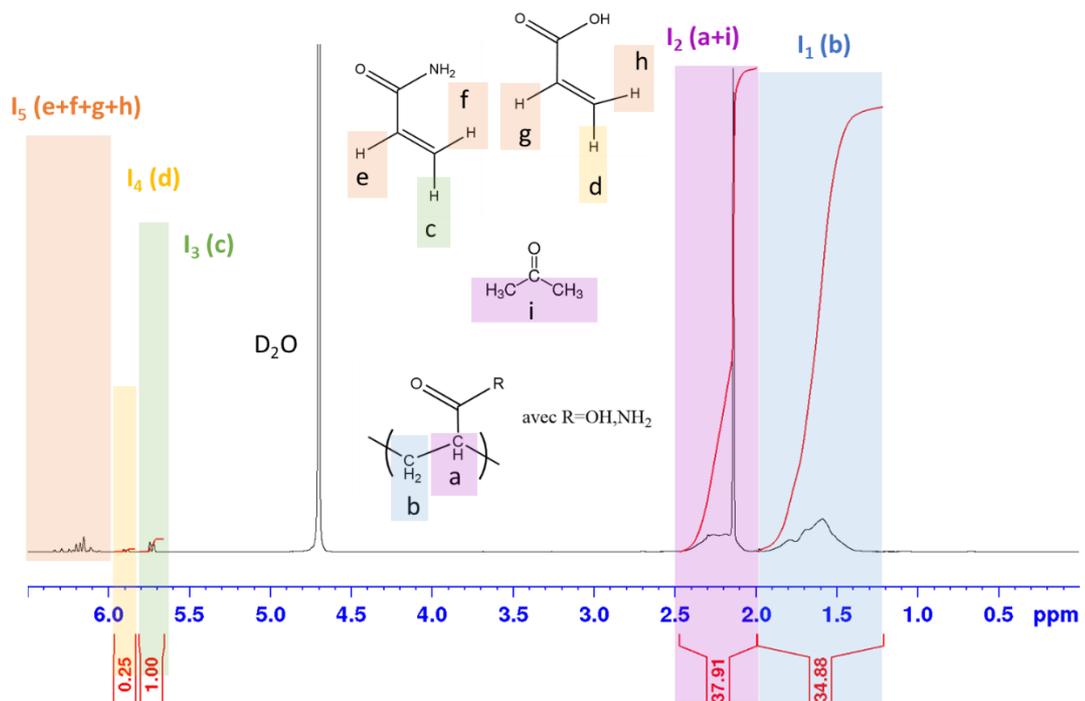
$$I_1 = k \times (2 \times b) \quad \text{(Equation 8)} \quad I_2 = k \times a + k \times 6 \times i \quad \text{(Equation 9)}$$

$$= k \times 2 \times n \quad \quad \quad = k \times (n + 6x)$$

$$I_3 = k \times c = k \times AM \quad \text{(Equation 10)} \quad I_4 = k \times d = k \times AA \quad \text{(Equation 11)}$$

$$I_5 = k \times (e + f + g + h) \quad \text{(Equation 12)}$$

avec  $k$  la constante de proportionnalité,  $n$  le nombre total d'unités monomères,  $x$  la quantité d'acétone résiduelle,  $AM$  la quantité d'acrylamide résiduelle,  $AA$  la quantité d'acide acrylique résiduelle,  $a, b, c, d, e, f, g, h$  et  $i$  les différents types de proton.



**Figure 2 :** Spectre RMN  $^1H$  du copolymère statistique P(AM-stat-AANa)59 après précipitation et séchage

Dans le cadre des copolymères, les proportions d'acrylamide, d'acide acrylique et d'acétone ont pu être calculées comme suit :

$$\%mol_{AM} = \frac{AM}{n + x + AM + AA} = \frac{I_3}{I_{1/2} + \left[ (I_2 - I_{1/2}) / 6 \right] + I_3 + I_4} \quad \text{(Equation 13)}$$

$$\%mol_{AA} = \frac{AA}{n + x + AM + AA} = \frac{I_4}{I_{1/2} + \left[ (I_2 - I_{1/2}) / 6 \right] + I_3 + I_4} \quad \text{(Equation 14)}$$

$$\%mol_{ac\acute{e}tone} = \frac{x}{n + x + AM + AA} = \frac{\left[ (I_2 - I_1/2) / 6 \right]}{I_1/2 + \left[ (I_2 - I_1/2) / 6 \right] + I_3 + I_4} \quad \text{(Equation 15)}$$

Pour les polyacrylamides, les proportions d'acrylamide et d'acétone ont été calculées de la même manière mais sans les termes de l'acide acrylique.

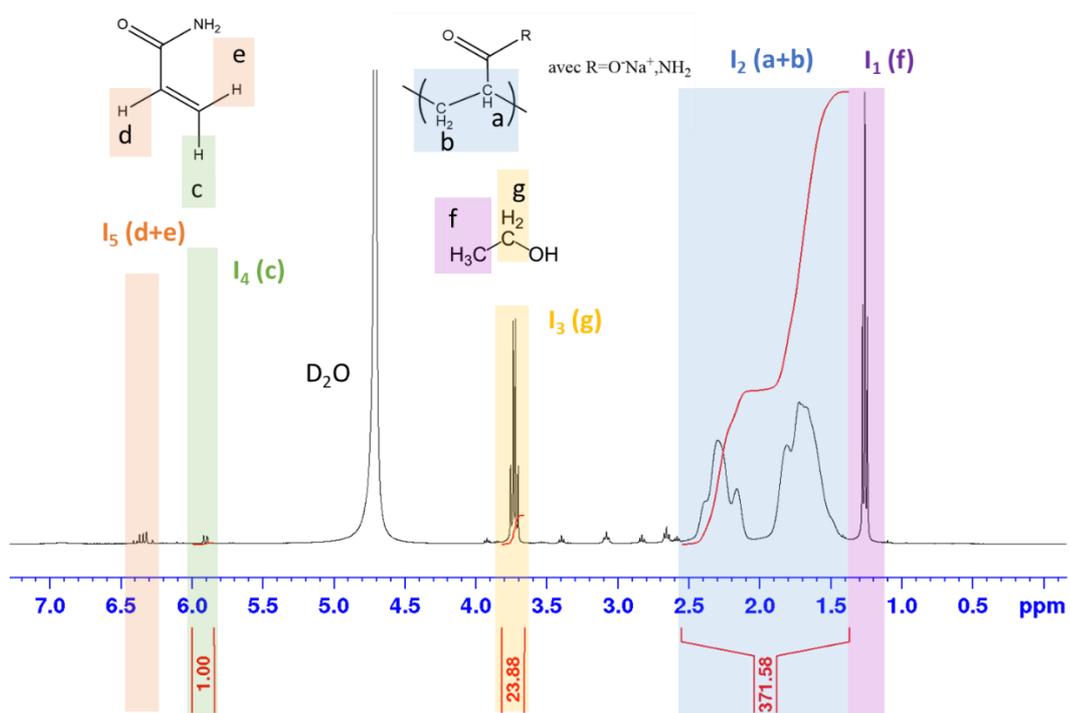
Dans le cadre des polyacrylamides post-hydrolysés, précipités dans l'éthanol, les pourcentages molaires ont été déterminés de manière similaire. Comme observé en **Figure 3**, chaque intégrale correspond à un ou plusieurs protons,  $I_1$  (3H) et  $I_3$  (2H) pour les protons des résidus d'éthanol,  $I_2$  pour les 3 protons de la chaîne et  $I_4$  (1H) pour l'acrylamide. Les différentes intégrales sont définies par les équations suivantes :

$$I_1 = k \times 3 \times f \quad \text{(Equation 16)} \quad I_2 = k \times (a + 2 \times b) = k \times 3 \times n \quad \text{(Equation 17)}$$

$$I_3 = k \times 2 \times g = k \times 2 \times y \quad \text{(Equation 18)} \quad I_4 = k \times c = k \times AM \quad \text{(Equation 19)}$$

$$I_5 = k \times (d + e) \quad \text{(Equation 20)}$$

Avec  $k$  la constante de proportionnalité,  $n$  le nombre total d'unités monomères,  $y$  la quantité résiduelle d'éthanol,  $AM$  la quantité d'acrylamide résiduelle,  $a, b, c, d, e, f$  et  $g$  les différents types de protons.



**Figure 3 :** Spectre RMN  $^1H$  du polyacrylamide post-hydrolysé HPAM25 après précipitation et séchage

Les pics caractéristiques de l'éthanol ( $CH_2 \delta = 3,7\text{ppm}$  et  $CH_3 \delta = 1,3\text{ppm}$ ) étant bien distincts du pic du polymère et des résidus de monomères, les quantités ont été calculées plus simplement à partir de l'intégrale  $I_3$  correspondant au proton méthylène :

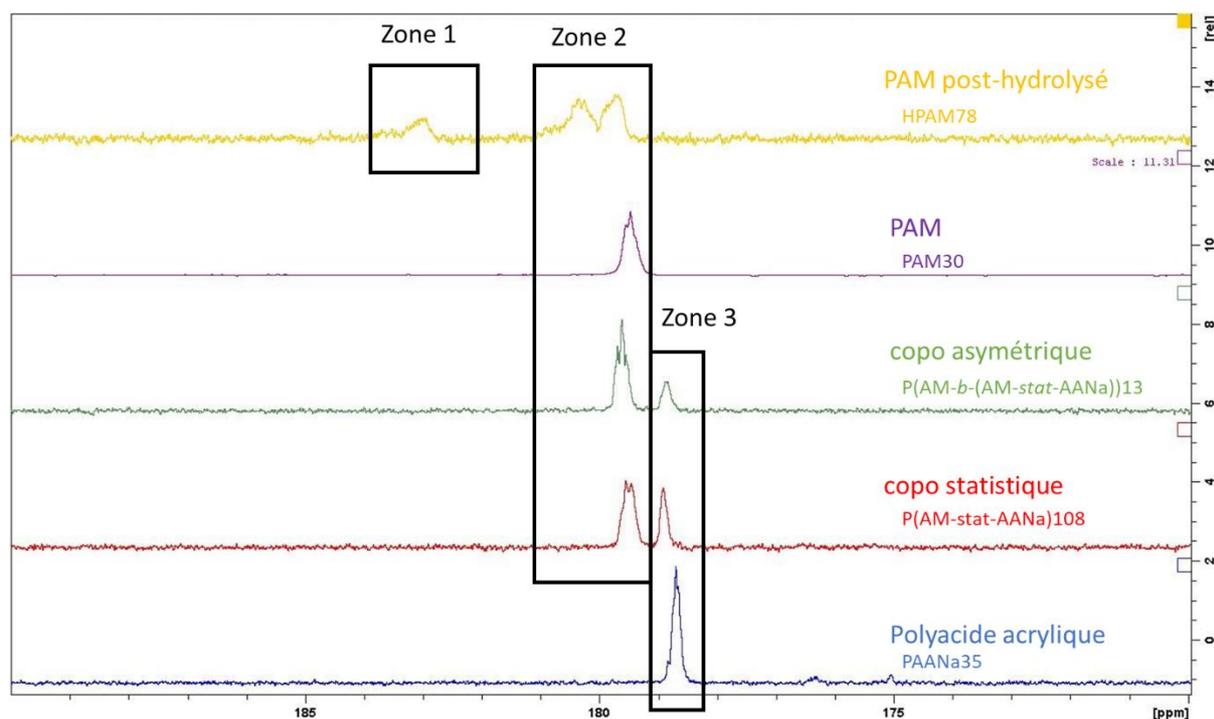
$$\%mol_{\text{éthanol}} = \frac{y}{y + n + AM} = \frac{I_3/2}{I_3/2 + I_2/3 + I_4} \quad \text{(Equation 21)}$$

$$\%mol_{AM} = \frac{AM}{y + n + AM} = \frac{I_4}{I_2/3 + I_3/2 + I_4} \quad \text{(Equation 22)}$$

- **Fraction molaire AM et AANa**

Afin de déterminer la proportion d'acrylamide et d'acide acrylique (pour les copolymères statistiques), d'acrylamide et d'acrylate de sodium (pour les polyacrylamides post-hydrolysés) les spectres RMN du carbone  $^{13}C$  ont été enregistrés. En effet, les mesures réalisées en RMN ont été faites dans le  $D_2O$  et non dans le solvant 0,1M  $NaNO_3$  tampon HEPES pH=8, ce qui implique que les copolymères statistiques et asymétriques sont sous la forme acide acrylique pour ce type de mesure.

Sur la région comprise entre 170ppm et 190ppm, la différenciation des carbones des groupements fonctionnels est possible. En **Figure 4**, la zone 1 correspond au carbone du groupement acrylate de sodium  $-\text{COONa}$ , la zone 2 au carbone du groupement acrylamide  $-\text{CONH}_2$  et la zone 3 correspond au carbone du groupement acide acrylique  $-\text{COOH}$ . Ces pics de carbone étant bien distincts, il suffit de les intégrer et de fixer la somme des deux intégrales à 100% de manière à obtenir la fraction molaire en AM et AANa qui sera notée AM/AANa pour toutes les microstructures dans ce manuscrit.



**Figure 4 :** Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  ( $170\text{ppm} < \delta < 190\text{ppm}$ ) des différentes microstructures avec la différenciation des carbones des groupements fonctionnels  $-\text{CONH}_2$  (polyacrylamides),  $-\text{COOH}$  (copolymères statistiques et asymétriques) et  $-\text{COONa}$  (polyacrylamides post-hydrolysés)

### 3-2) Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) a permis d'obtenir les différentes masses molaires ( $M_w$  masse molaire moyenne en masse,  $M_n$  masse molaire moyenne en nombre), la dispersité  $\mathcal{D}$ , et le rayon de giration  $R_g$  de tous nos polymères.

La CES aqueuse est composée d'un dégazeur, d'une pompe et d'un injecteur (Agilent Technologies 1260 Infinity), de colonnes de séparation (Shodex), d'un détecteur MALS Multi-Angle-Light-Scattering Dawn Heleos-II (Wyatt Technology) et d'un détecteur RI Réfractomètre numérique Optilab T-rEX (Wyatt Technology).

Paramètres d'analyses :

Les polymères ont été analysés dans le solvant usuel 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8 à un débit de 0,3 ou 0,5 mL/min et une température de 30°C (colonnes et détecteurs). Une optimisation des colonnes a été faite (paragraphe 4-1-1) et les échantillons ont été analysés avec les colonnes OHpak SB-804-HQ/OHpak SB-805-HQ/ OHpak SB-806-HQ.

Traitement d'analyse :

Les données ont été collectées et analysées grâce au logiciel Astra VI (version 6.1.7.17, Wyatt Technologies). Les normalisations des angles de diffusion du MALS ont été déterminées en utilisant le polyéthylenglycol avec une masse de  $3,5 \times 10^4$  g/mol et un  $dn/dc = 0,135$  mL/g.

Les masses molaires moyennes et les dispersités ont été obtenues à l'aide des deux détecteurs, le réfractomètre différentiel et le MALS Multi-Angle-Light-Scattering en utilisant la méthode « Random Coil » sur un domaine angulaire compris entre 35 et 142°. Les courbes de calibration en masse molaire et en rayon de giration  $R_g$  ( $\log(M)$  et  $\log(R_g)=f(V)$ , avec V le volume d'éluion) ont été ajustées à l'aide d'un polynôme d'ordre 2. Les  $dn/dc$  utilisés ont été les suivants : pour l'homopolymère polyacrylamide  $dn/dc=0,182$  mL/g et pour les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique (AM/AA=70/30) ainsi que les polyacrylamides post-hydrolysés  $dn/dc=0,168$  mL/g. Ces valeurs ont été déterminées au laboratoire dans le cadre d'un projet connexe.

**3-3) Rhéomètres**

Trois types de rhéomètres ont été utilisés : un rhéomètre classique Anton Paar MCR302 à l'IPREM, un rhéomètre Low Shear 300 à TotalEnergies au PERL et un rhéomètre capillaire, nommé Capvisco, au sein de l'IPREM. Le Capvisco a fait l'objet d'un développement et d'une optimisation, c'est pourquoi une partie entière lui est dédiée en paragraphe 4-2).

Paramètres d'analyses :

Différents solvants et températures ont été utilisés et seront mentionnés lors de l'analyse des résultats. Cependant les analyses courantes ont été faites à une température de 30°C et avec le solvant 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8. Des concentrations en régime dilué ( $C[\eta] \leq 1$ ) ainsi qu'en régime semi-dilué ( $C[\eta] > 1$ ) ont été analysées.

Configuration du rhéomètre à cisaillement imposé Anton Paar MCR302 : système couette avec cylindre concentrique et module CC27 (diamètre cuve=28,909mm et diamètre pendule=26,66mm), thermostat extérieur avec un bain, volume nécessaire 20mL. Le gradient de vitesse de cisaillement varie dans la gamme de 0,1 à 1000 s<sup>-1</sup>.

Configuration du rhéomètre à cisaillement imposé Low Shear 300 : système Couette, thermostat extérieur avec un bain, volume nécessaire 2,5mL. Le gradient de vitesse de cisaillement varie dans la gamme de 0,1 à 100 s<sup>-1</sup>.

### **3-4) Analyses thermiques**

Des caractérisations thermiques ont été menées afin de compléter le profil des différents polymères synthétisés : l'analyse thermogravimétrique (TGA) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

La température de dégradation T<sub>deg</sub> du polymère est obtenue par TGA. Cette dernière est utile pour fixer ultérieurement la limite de température pour la calorimétrie différentielle à balayage. Les températures de transition vitreuse T<sub>g</sub> sont quant à elles obtenues par la calorimétrie différentielle à balayage.

#### **Paramètres d'analyses :**

TGA : L'appareil utilisé est une TGA Q50 de la marque TA Instruments. Deux rampes ont été utilisées, 10°C/min et 20°C/min. La température initiale de la rampe est de 20°C et la température finale de 600°C, sous un débit d'azote de 60mL/min.

DSC : L'appareil utilisé est une DSC Q100 de la marque TA Instruments. Deux types de rampes ont été utilisés, 10°C/min et 20°C/min. Deux cycles ont été effectués avec une rampe allant de 50°C à 200°C, une isotherme à 200°C de 5min et une rampe de 200°C à 50°C avec une isotherme à 50° de 5min, sous un débit d'azote de 50mL/min.

Les données ont été traitées à l'aide du logiciel TA Universal Analysis pour les deux caractérisations thermiques.

### **3-5) Spectroscopie UV-visible**

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour l'étude des interactions polymère-calcium sur un spectrophotomètre UV-2450 de la marque Shimadzu.

#### **Paramètres d'analyse :**

Dans une cellule en quartz d'un chemin optique de 1cm, on analyse des solutions composées d'ammoniaque NH<sub>4</sub>OH (140ppm) afin d'avoir un pH égal à 10, de pontachrome violet SW (10ppm), de polymère à concentrations variables (0-1000ppm) et d'eau milliQ. Les spectres ont été enregistrés pour des longueurs d'ondes allant de 250nm à 800nm.

### **3-6) Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-QQQ-MS/MS)**

Cette technique de caractérisation a été utilisée pour la détection du pourcentage de soufre dans nos polymères et ainsi obtenir la fonctionnalité. Le soufre est apporté par le macroagent RAFT PAM<sub>7</sub>-X dans nos polymères.

#### **Paramètres d'analyse :**

L'appareil utilisé est le NexION 5000 ICPMS (Perkin Elmer, Shelton, CT, USA). Ce dernier est un triple quadripôle. Il est équipé d'un nébuliseur concentrique et d'une chambre cyclonique comme système d'introduction. L'instrument a permis de filtrer l'ion <sup>32</sup>S<sup>+</sup> dans le premier quadripôle et l'ion polyatomique <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>+</sup> dans le deuxième quadripôle. La méthode « mass shift » en utilisant l'oxygène comme gaz de réaction à un débit de 0,8 mL/min a été employée. Le logiciel Syngistix a permis d'exploiter les données.

Les solutions de polymères analysées ont été préparées dans de l'eau ultra pure de sorte à détecter moins de 20 ppb de soufre.

## **4) Développement de méthode**

Les deux prochains paragraphes sont dédiés à l'optimisation de méthodes : la chromatographie d'exclusion stérique et le rhéomètre capillaire Capvisco.

### **4-1) Chromatographie d'exclusion stérique**

#### **4-1-1) Colonnes chromatographiques**

Les colonnes chromatographiques sont choisies en fonction de leurs propriétés et des masses molaires des échantillons à analyser. Les tailles et pores des particules sont spécifiques à chaque colonne et permettent ainsi d'avoir des gammes de masses molaires visées du simple millier au million de g/mol. Le choix des colonnes est donc primordial.

Il existe des colonnes dédiées à l'étude de polymères tels que les polyacrylamides. Lors de projets précédents dédiés aux polyacrylamides de hautes masses molaires [Jouenne *et al.* 2017], des colonnes Shodex de la série OHpak SB-800 HQ (**Tableau 10**) avaient été utilisées.

**Tableau 10 :** Caractéristiques des colonnes chromatographiques OHpak SB-800 HQ issues du catalogue Shodex (nombre de plateaux théoriques, tailles et pores des particules, gamme de masses molaires visées \*) (valeur estimée)

Nom	Nombre de plateaux (TP/colonne)	Taille des particules (µm)	Pores des particules (Å)	Gamme de masses molaires visées
OHpak SB-802 HQ	≥ 12 000	8	100	200 - 1 000
OHpak SB-802.5 HQ	≥ 16 000	6	200	500 - 10 000
OHpak SB-803 HQ	≥ 16 000	6	800	1 000 - 100 000
OHpak SB-804 HQ	≥ 16 000	10	2 000	5 000 - 400 000
OHpak SB-805 HQ	≥ 12 000	13	7 000	100 000 - 1 000 000
OHpak SB-806 HQ	≥ 12 000	13	15 000	100 000 - *(20 000 000)
OHpak SB-806M HQ	≥ 12 000	13	15 000	500 - *(20 000 000)
OHpak SB-807 HQ	≥ 1 500	35	30 000	500 000 - *(500 000 000)

Afin d'optimiser la séparation de nos polymères, trois jeux de colonnes ont été choisis et testés :

- OHpak SB-805-HQ/OHpak SB-807-HQ avec une gamme de masses molaires ciblée allant de  $1,0 \times 10^5$  jusqu'à potentiellement  $5,0 \times 10^8$  g/mol (valeur estimée)
- OHpak SB-804-HQ/OHpak SB-805-HQ/OHpak SB-806-HQ avec une gamme de masses molaires ciblée débutant à plus faible masse molaire  $5 \times 10^3$  g/mol et allant jusqu'à potentiellement  $2,0 \times 10^7$  g/mol (valeur estimée)
- OHpak SB-806M-HQ/OHpak SB-806M-HQ avec une gamme de masses molaires ciblée de  $5 \times 10^2$  g/mol à  $2,0 \times 10^7$  g/mol (valeur estimée). Les deux colonnes 806M sont mises en série pour augmenter la longueur de séparation.

Cette comparaison a pour but d'avoir les colonnes les plus adaptées aux masses molaires de nos polymères et ainsi optimiser cette technique de caractérisation.

Toutes les analyses effectuées pour cette optimisation ont été faites à un débit de 0,5mL/min, une température de colonne à 30°C et dans le solvant 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8 permettant aux copolymères contenant l'acide acrylique de passer sous la forme acrylate de sodium. Afin d'avoir une

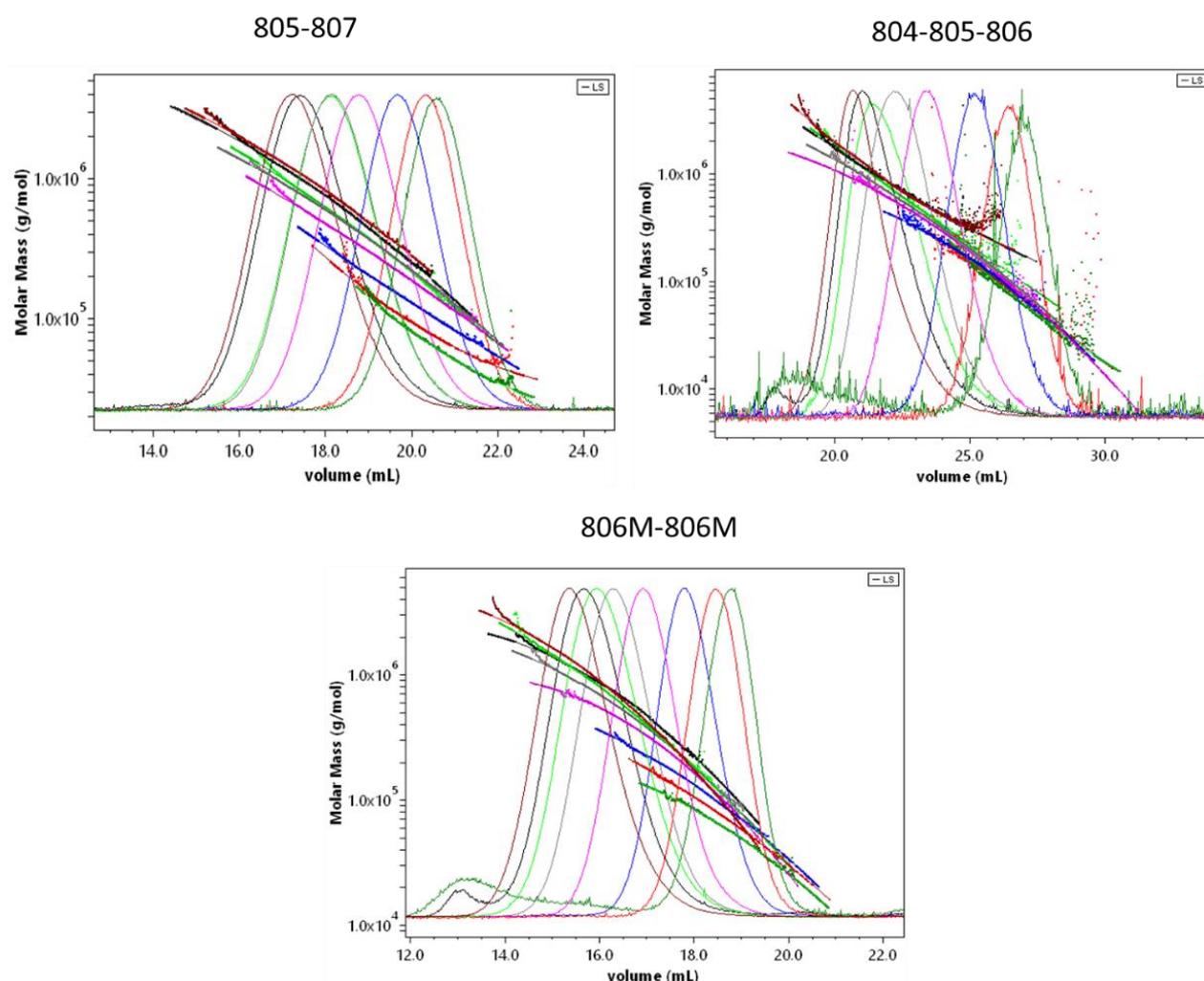
vision globale, les polyacrylamides, les copolymères statistiques et des mélanges de polyacrylamide (PAM9-PAM120) ont été analysés sur ces trois séries de colonnes.

#### **4-1-1-1) Séparation des polyacrylamides**

Les polyacrylamides ont été analysés sur les trois jeux de colonnes (**Figure 5**). Pour la série 805-807, l'allure des chromatogrammes montre un bruit de fond minime et une séparation des différentes masses molaires. Cependant, un écart est observable entre les différentes courbes de calibration en masses molaires (polynômes d'ordre 2 :  $\log M = a^2V + bV + c$ ). L'image d'une courbe de calibration identique pour chaque PAM est assez éloignée, et traduit un mécanisme de séparation qui n'est pas homogène tout au long du volume respectif des deux colonnes.

Pour la série 804-805-806, on constate un bruit de fond important pour les premières injections. Cela est dû au temps de stabilisation des colonnes qui a été réduit en raison d'un temps limité d'expériences. Cependant, les points de masses molaires en fonction du volume d'élution de chaque PAM se rapprochent et les écarts entre chaque ajustement est réduit. L'image d'une séparation homogène sur toute la gamme d'étude suivant un mécanisme d'exclusion stérique est plus visible.

Concernant la dernière série 806M-806M, l'allure des chromatogrammes ainsi que leur séparation est également satisfaisante. Par ailleurs, les polynômes d'ordre 2 possèdent une légère courbure. En effet, aux hautes masses molaires les écarts entre les ajustements sont notables tandis qu'aux faibles masses molaires les écarts sont réduits. Cela indique que ce jeu de colonnes engendre une séparation homogène aux faibles masses molaires. Cette série de colonnes présente une séparation intermédiaire entre les deux jeux de colonnes précédents.



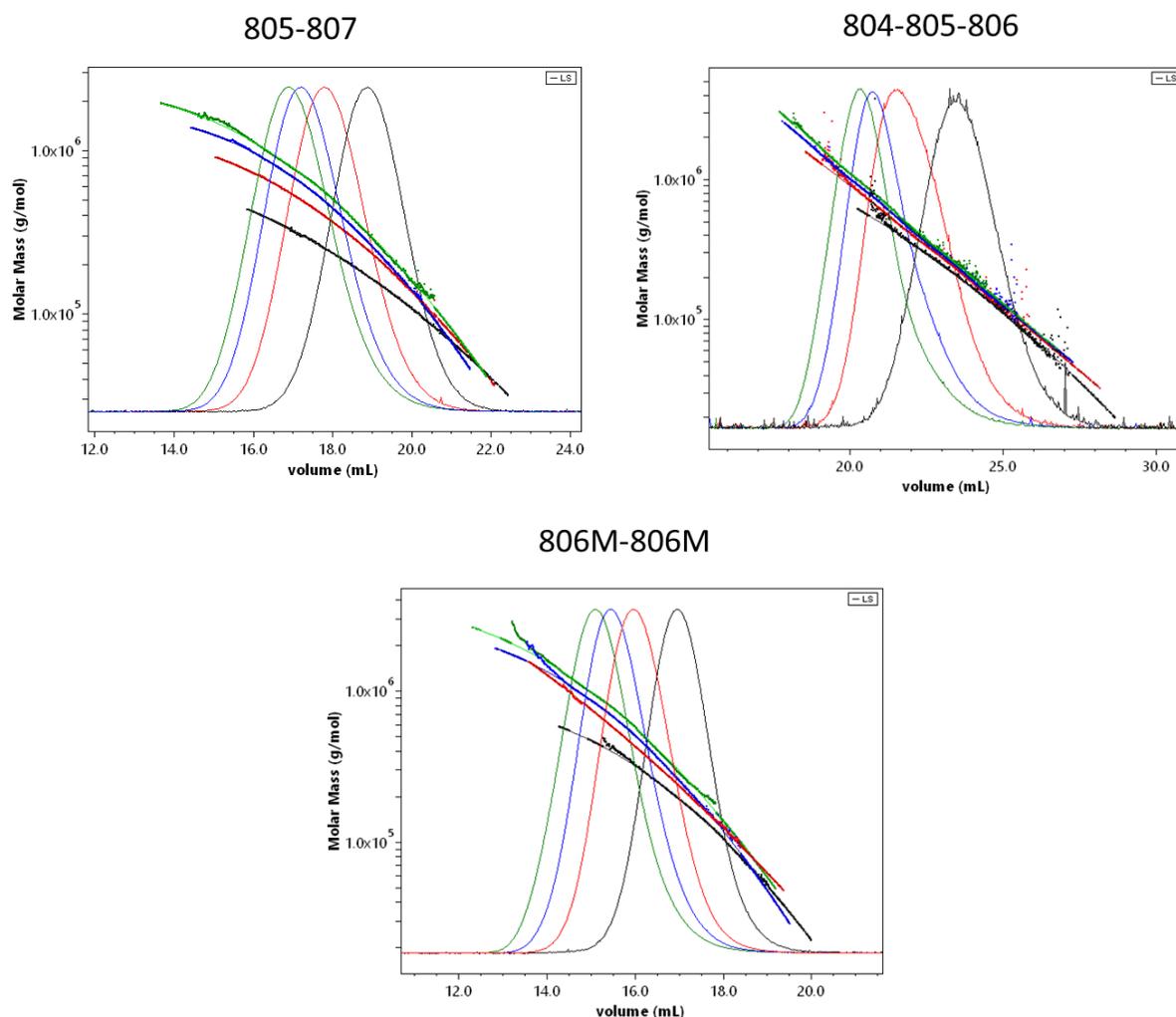
**Figure 5 :** Chromatogrammes  $M=f(V)$  des polyacrylamides selon les trois séries de colonnes 805-807, 804-805-806 et 806M-806M à un débit de 0,5mL/min, une température de 30°C et dans le solvant 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8 (rouge : PAM9, vert : PAM6, bleu : PAM14, violet : PAM30, gris : PAM49, vert clair : PAM67, noir : PAM89, marron : PAM120)

#### 4-1-1-2) Séparation des copolymères statistiques

Pour compléter ce développement de méthode, les copolymères statistiques ont été analysés (**Figure 6**) afin d'avoir des données sur des polymères ioniques et compléter celles des polymères neutres.

Une observation identique aux PAM est faite pour les copolymères statistiques analysés sur les séries 805-807 et 806M-806M : la séparation des hautes masses molaires n'est pas améliorée.

Concernant la série 804-805-806, une bonne séparation des masses molaires est observée sur toute la gamme, l'image d'une séparation homogène sur la gamme d'étude suivant un mécanisme d'exclusion stérique est toujours visible.



**Figure 6 :** Chromatogrammes  $M=f(V)$  des copolymères statistiques selon les trois séries de colonnes 805-807, 804-805-806 et 806M-806M à un débit de 0,5mL/min, une température de 30°C et dans le solvant 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8 (rouge : P(AM-stat-AANa)37, bleu : P(AM-stat-AANa)59, vert : P(AM-stat-AANa)84, noir : P(AM-stat-AANa)18)

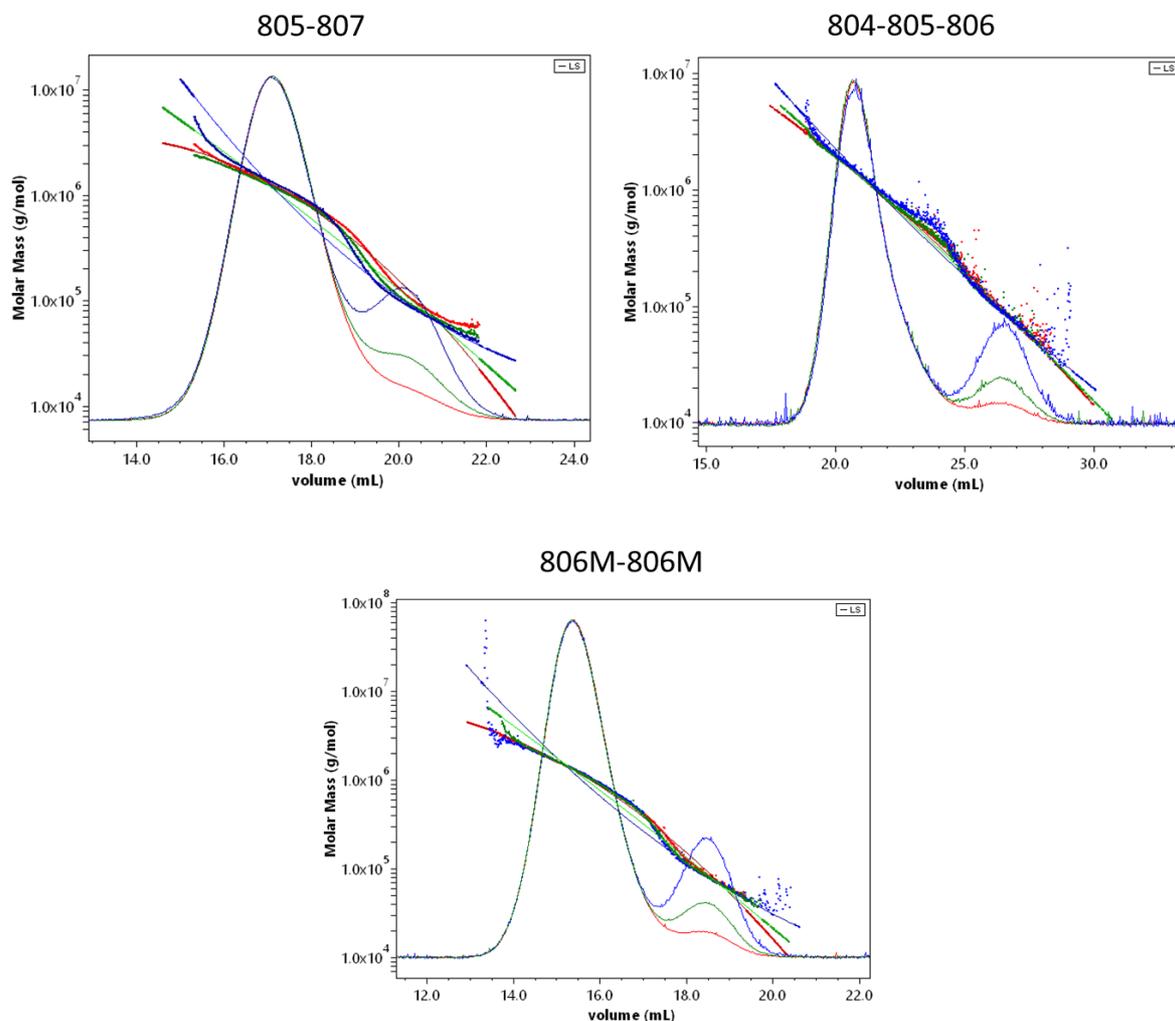
#### 4-1-1-3) Séparation de mélanges de polyacrylamides

Les polyacrylamides PAM9 et PAM120 ont été mélangés à différentes proportions massiques : 70-30, 50-50, 30-70 et analysés sur les trois jeux de colonnes. Les résultats sont reportés en **Figure 7**.

Pour la première série de colonnes (805-807), une mauvaise séparation des pics est observée, un fort épaulement est constaté entre les deux pics. Les évolutions de masses molaires ont quant à elles une allure de marche d'escalier, montrant également une hétérogénéité de la séparation sur tout le domaine d'élution. Cette évolution singulière des masses molaires ne permet pas d'ajuster correctement la calibration avec un polynôme d'ordre 2 ou supérieur.

Pour la série 806M-806M, les pics sont mieux séparés que pour la série 805-807 mais l'allure en marche d'escalier est encore présente.

Une bonne séparation des pics est visible pour la série 804-805-806. A l'aide de ces colonnes, l'allure en marche d'escalier observé sur l'évolution des masses molaires a disparu et on n'observe plus qu'un petit épaulement entre les deux pics qui peut être attribué à la faible intensité des signaux aux pieds de pic respectifs du PAM9 et PAM120.



**Figure 7 :** Chromatogrammes  $M=f(V)$  des mélanges de polyacrylamide selon les trois séries de colonnes 805-807, 804-805-806 et 806M-806M à un débit de 0,5mL/min, une température de 30°C et dans le solvant 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8 (proportions massiques des mélanges PAM9-PAM120 : rouge=30-70, vert=50-50, bleu=70-30)

Cette analyse qualitative de l'efficacité a été réalisée sur les trois séries de colonnes et effectuée sur la base des signaux de CES-MALS, sur toute une gamme de masses molaires moyennes  $M_w$  ( $6,0 \times 10^4$  à  $1,2 \times 10^6$  g/mol) et pour deux familles de polymères à base d'acrylamide (neutre et anionique). Pour conforter les bons résultats obtenus sur la série 804-805-806, une analyse quantitative basée sur le calcul de paramètres d'efficacité des colonnes est réalisée.

#### 4-1-1-4) Etude des paramètres d'efficacité des colonnes

L'étude du nombre de plateaux théoriques N, de la performance de séparation SP, de la résolution spécifique  $R_{sp}$ , ainsi que de la sélectivité  $S_d$  a été réalisée afin de compléter l'analyse sur les trois séries de colonnes et nous aider à définir quelle série est la plus adaptée à nos échantillons.

Pour obtenir ces caractéristiques, deux polymères avec des masses molaires assez éloignées sont nécessaires ( $M_2 > 10 \times M_1$ ). Ici, nous avons choisi le PAM9 et le PAM120. Dans le **Tableau 11** sont résumées les valeurs de ces paramètres d'efficacité et leurs définitions respectives, pour les trois jeux de colonnes.

**Tableau 11:** Paramètres d'efficacité des 3 séries de colonnes testées : 805-807, 804-805-806 et 806M-806M (nombre de plateaux théoriques, résolution spécifique, performance de séparation et sélectivité) avec V les volumes d'élution, W les largeurs à mi-hauteurs des pics,  $\bar{D}$  les dispersités et M les masses molaires des échantillons PAM9 et PAM120

Paramètre d'efficacité	805-807	804-805-806	806M-806M
$N = 5,54 \left( \frac{V_1}{W_1} \right)^2$	627	728	990
$SP(cm) = \frac{V_1 - V_2}{\pi r^2}$	5,95	11,78	6,17
$S_d = \frac{\log M_1 - \log M_2}{V_2 - V_1}$	16,3	11,8	15,5
$R_{sp} = \frac{2(V_2 - V_1)}{\left( \frac{W_1}{\bar{D}_1} + \frac{W_2}{\bar{D}_2} \right) (\log M_1 - \log M_2)}$	1,44	2,24	1,97

Le nombre de plateaux théoriques N traduit l'efficacité des colonnes, *i.e.* la finesse du pic. Plus N est élevé plus le pic sera fin. Il s'avère qu'il est légèrement plus élevé pour les colonnes 806M-806M (990). Cela peut s'expliquer par le fait qu'il y ait deux fois la même colonne et donc une séparation plus importante puisque la longueur de colonne de séparation est doublée. Le nombre de plateaux théoriques est supérieur pour la série 804-805-806 (728), comparé au résultat de la série 805-807 (627). N ne semble pas être un paramètre discriminant entre les trois séries de colonnes.

Pour la performance de séparation SP, plus elle est élevée meilleure est la séparation. Usuellement, elle se situe entre 8 et 12 et une limite de 6 est fixée [Bruessau 1996]. Nous observons une performance de séparation similaire pour les colonnes 805-807 et 806M-806M (environ 6) tandis que pour les colonnes 804-805-806 elle est plus élevée (environ 12).

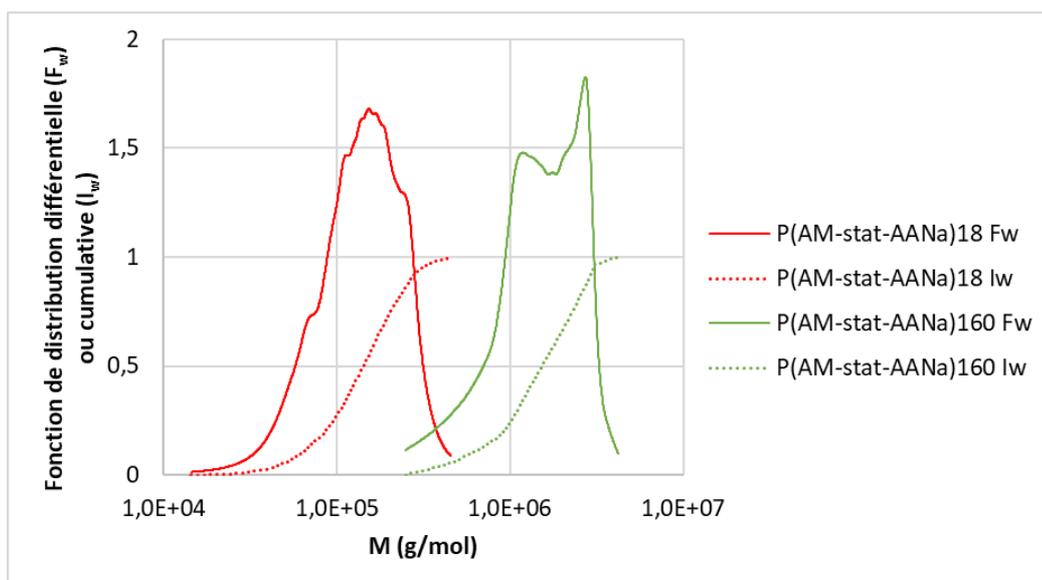
Nous savons que la pente de la courbe de calibration montre à quel point une colonne peut séparer les sommets de pics de polymères de masses molaires différentes. La séparation augmente avec la diminution de la pente. Ainsi, la sélectivité  $S_d$  montre que la meilleure séparation se fait sur les colonnes 804-805-806 avec une sélectivité plus faible (11,8).

Concernant les résolutions spécifiques  $R_{sp}$ , elles reflètent à la fois la sélectivité, au travers de la différence des volumes d'élution, et l'efficacité avec la largeur des pics. Idéalement, sa valeur doit être supérieure à 2,5<sup>13</sup>. Ici, elles varient de 1,44 à 2,24 et ce sont les colonnes 804-805-806 qui détiennent la valeur la plus élevée et donc la plus grande résolution spécifique parmi les 3 séries de colonnes.

***En combinant toutes ces caractéristiques, les colonnes 804-805-806 se révèlent être les plus adaptées à nos échantillons. C'est pourquoi, par la suite, tous les polymères seront analysés avec cette série de colonnes.***

#### 4-1-2) Traitement des données chromatographiques

A l'aide du logiciel Astra, les masses molaires, les rayons de giration ou encore les fonctions de distribution peuvent être obtenues aisément. Cependant, lorsque la courbe de distribution pondérale différentielle, fonction de distribution en masse, est tracée, des signaux en dents de scie sont observés et ne semblent pas être représentatifs de la distribution d'un polymère obtenu par polymérisation radicalaire (**Figure 8**). Ces défauts de représentation proviennent certainement de la méthode de calcul d'Astra qui sans être explicitée dans la notice, calcule la courbe de distribution différentielle à partir de la dérivée de la courbe de distribution cumulative sans ajustement possible de cette dernière.



**Figure 8 :** Fonctions de distribution différentielle ( $F_w$ ) et cumulative ( $I_w$ ) données par Astra pour les copolymères statistiques  $P(AM-stat-AANa)160$  et  $P(AM-stat-AANa)18$

Afin de remédier à cette mauvaise interprétation, un retraitement conventionnel a été fait sous Excel pour chaque échantillon. Ce dernier a été réalisé à partir des données brutes en masses molaires et concentrations extraites du logiciel Astra. Pour cela deux équations théoriques et connues [Podzimek, 2011] ont été utilisées : la fonction de distribution  $F_w(\log(M))$  (**Equation 23**) et le paramètre  $g(V)$  (**Equation 24**) qui est le chromatogramme normalisé. En effet,  $G(V)$  étant le signal non normalisé du détecteur, ici nous avons fait le choix de le normaliser en l'associant à la concentration  $C_i$ .

$$F_w(\log(M)) = \frac{-g(V)}{\frac{d \log M}{dV}} \quad (\text{Equation 23}) \quad g(V) = \frac{G(V)}{\int_0^\infty G(V)dV} = \frac{C_i}{\sum C_i dV} \quad (\text{Equation 24})$$

avec  $d \log M / dV$  la dérivée de l'équation d'ajustement des évolutions de masse molaire  $M_i$  (polynôme d'ordre 2 :  $\log M_i = aV_i^2 + bV_i + c$ ) à chaque volume  $V_i$  associé à la concentration  $C_i$ .

La fonction de distribution en nombre  $F_n(\log(M))$  peut également être recalculée grâce à l'**Equation 25** :

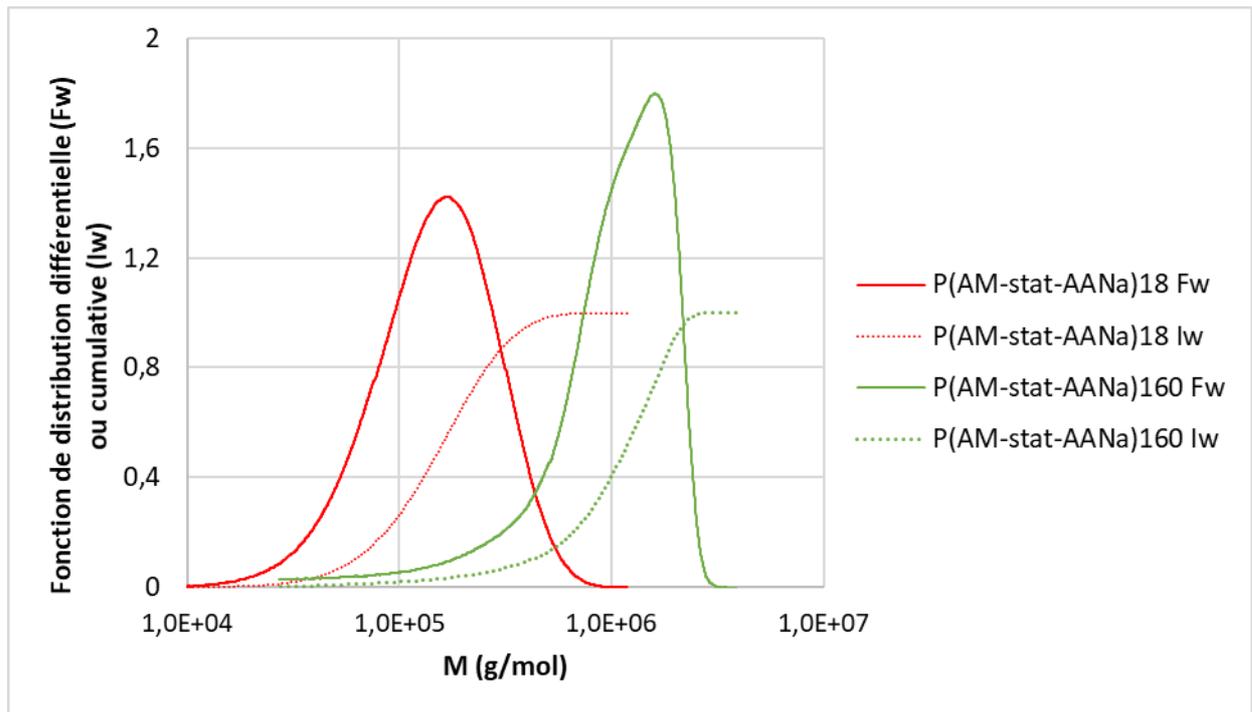
$$F_n(\log(M)) = \frac{F_w(\log(M))}{M} \times M_n \quad (\text{Equation 25})$$

avec  $M_n$  la masse molaire moyenne en nombre.

Les cumulatives en nombre  $I_n(\log M)$  et en masse  $I_w(\log M)$  sont définies comme étant les intégrales des fonctions de distribution  $F_n(\log M)$  et  $F_w(\log M)$  respectivement :

$$I_n(\log M) = \int_0^\infty F_n(\log M) dM \quad (\text{Equation 26}) \quad I_w(\log M) = \int_0^\infty F_w(\log M) dM \quad (\text{Equation 27})$$

La fonction de distribution  $F_w(\log(M))$ , notée par la suite  $F_w$ , peut donc être calculée simplement à partir du chromatogramme en concentration ( $C_i$ ) et en masse molaire ( $M_i$ ). En **Figure 9**, les fonctions de distribution différentielle (traits pleins) et cumulatives (traits pointillés) recalculées sont reportées. Les signaux en dent de scie ne sont plus visibles sur les fonctions de distribution recalculées.



**Figure 9 :** Fonctions de distribution différentielle ( $F_w$ ) et cumulative ( $I_w$ ) recalculées de manière conventionnelles pour les copolymères statistiques  $P(AM-stat-AANa)160$  et  $P(AM-stat-AANa)18$

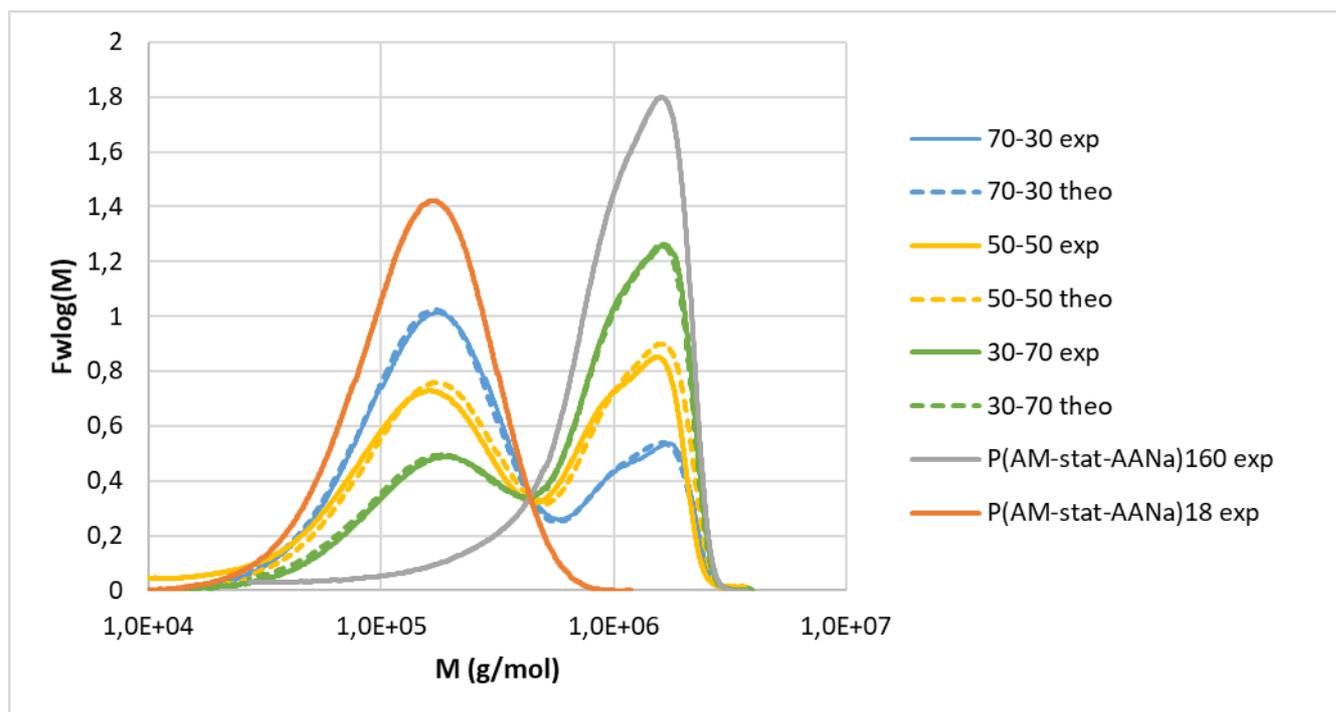
Afin de conforter ce retraitement, ce même travail a été fait sur des mélanges de polymères. En effet, une confrontation théorie-expérience permettra de garantir cette méthode.

Pour cela, des mélanges de copolymères statistiques  $P(AM-stat-AANa)160$  et  $P(AM-stat-AANa)18$  ont été réalisés à trois fractions massiques 70-30, 50-50, 30-70. Deux types de courbes ont été tracées pour chaque fraction massique des mélanges : une dite expérimentale, celle issue de l'extraction des données brutes des chromatogrammes des mélanges et du retraitement par les deux équations précédentes, et une dite théorique qui utilise la loi de mélange (**Equation 28**) et les fonctions de distribution des polymères seuls, elles-mêmes déterminées par la méthode précédente.

$$F_{w,mel} = w_1 \times F_{w,1} + w_2 \times F_{w,2} \quad \text{(Equation 28)}$$

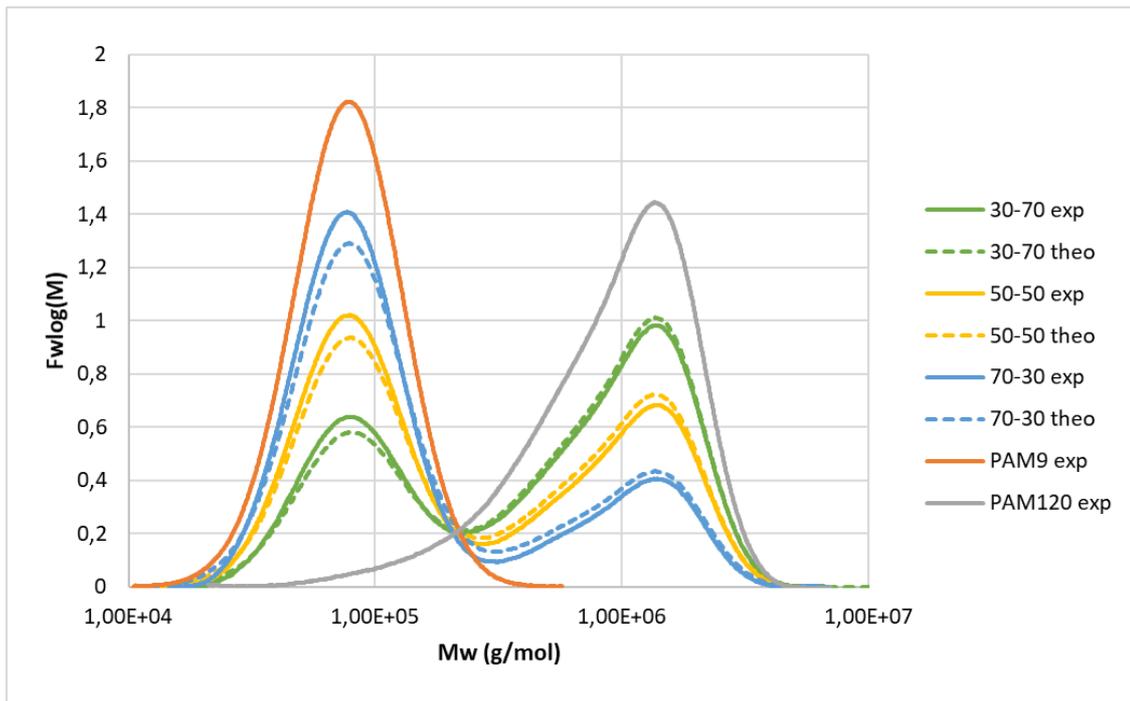
avec  $F_{w,mel}$ ,  $F_{w,1}$ , et  $F_{w,2}$  les fonctions de distribution du mélange, du polymère 1 et du polymère 2 respectivement,  $w_1$  et  $w_2$  les fractions massiques des polymères 1 et 2.

Sur la **Figure 10**, la comparaison des deux courbes est visible pour chaque fraction massique des mélanges de copolymères statistiques  $P(AM-stat-AANa)160$ - $P(AM-stat-AANa)18$ . Une bonne similitude entre l'expérience et la théorie est observable et cela conforte la justesse de la méthode.

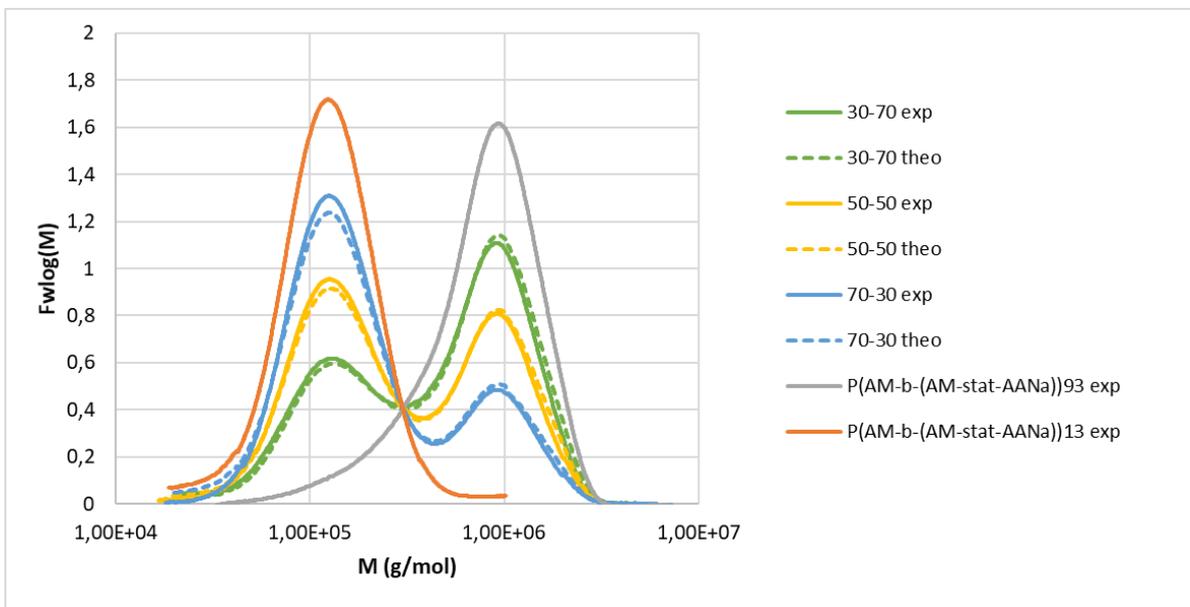


**Figure 10 :** Confrontation des fonctions de distribution différentielle issues de l'expérience (traits pleins) recalculées de manière conventionnelle et des fonctions de distribution différentielle issues de la théorie (traits pointillés) utilisant la loi de mélange et les fonctions de distribution des polymères seuls pour les mélanges de copolymères statistiques P(AM-stat-AANa)160 et P(AM-stat-AANa)18

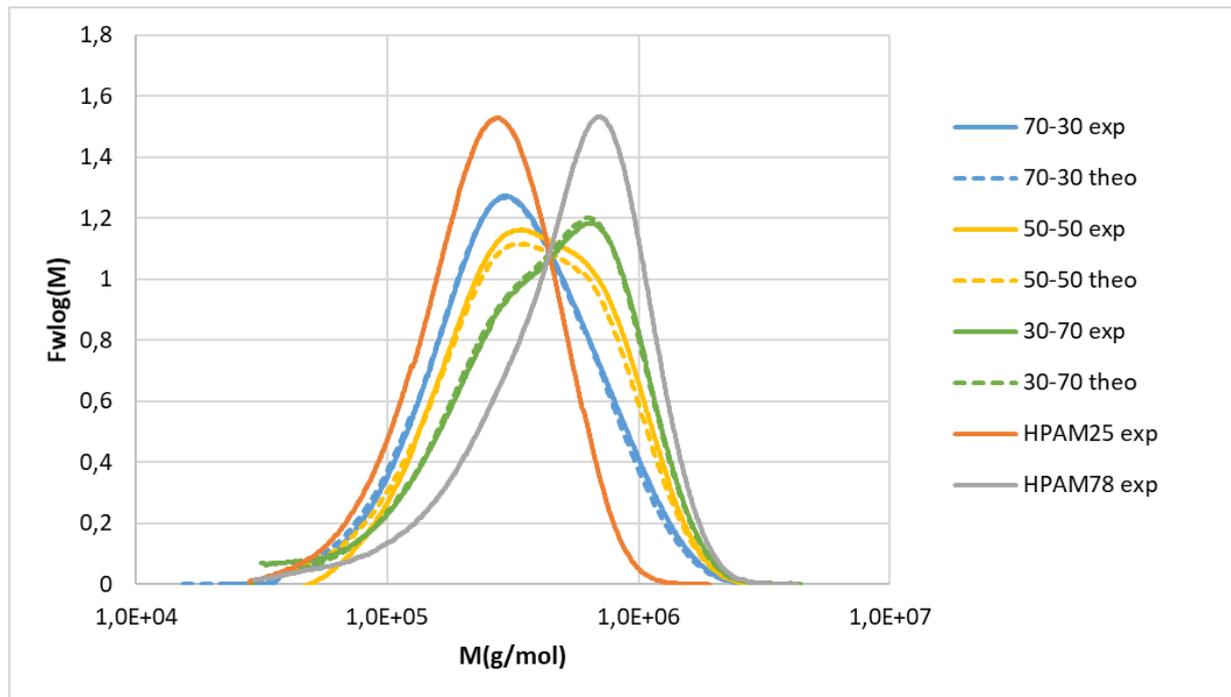
Cette similitude entre courbe théorique et expérimentale a également été observée pour des mélanges effectués sur les autres microstructures : polyacrylamides (**Figure 11**), copolymères asymétriques (**Figure 12**) et polyacrylamides post-hydrolysés (**Figure 13**).



**Figure 11 :** Confrontation des fonctions de distribution différentielle issues de l'expérience (traits pleins) recalculées de manière conventionnelle et des fonctions de distribution différentielle issues de la théorie (traits pointillés) utilisant la loi de mélange et les fonctions de distribution des polymères seuls pour les mélanges de polyacrylamides PAM9 et PAM120



**Figure 12 :** Confrontation des fonctions de distribution différentielle issues de l'expérience (traits pleins) recalculées de manière conventionnelle et des fonctions de distribution différentielle issues de la théorie (traits pointillés) utilisant la loi de mélange et les fonctions de distribution des polymères seuls pour les mélanges de copolymères asymétriques P(AM-b-(AM-stat-AANa))13 et P(AM-b-(AM-stat-AANa))93



**Figure 13 :** Confrontation des fonctions de distribution différentielle issues de l'expérience (traits pleins) recalculées de manière conventionnelle et des fonctions de distribution différentielle issues de la théorie (traits pointillés) utilisant la loi de mélange et les fonctions de distribution des polymères seuls pour les mélanges de polyacrylamides post-hydrolysés HPAM25 et HPAM78

En conclusion, un retraitement de la fonction de distribution par la méthode conventionnelle est nécessaire afin d'obtenir des courbes lissées et représentatives. Mais une question reste posée : le calcul des masses molaires moyennes et des rayons est-il juste ou bien faut-il retraiter les données brutes également ? Pour répondre à cette question, un retraitement des données a été fait afin d'infirmer ou confirmer la justesse du calcul Astra sur nos polymères.

Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en masse ( $M_w$ ) sont calculées selon les équations suivantes (**Equation 29** et **Equation 30**):

$$M_n = \frac{\sum m_i}{\sum \frac{m_i}{M_i}} \quad \text{(Equation 29)} \quad M_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} \quad \text{(Equation 30)}$$

avec  $m_i$  la fraction pondérale des polymères de masse molaire  $M_i$ .

Pour plus de facilité, nous intégrons par ailleurs l'**Equation 31** dans nos relations :

$$\frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{C_i}{\sum C_i} \quad \text{(Equation 31)}$$

avec  $m_i$  la fraction pondérale des polymères et  $C_i$  la concentration associée à chaque  $M_i$ .

Le rayon de giration ( $R_g$ ) est calculé à partir de l'équation suivante :

$$R_g^2 = \frac{\sum C_i M_i r_{ms_i}^2}{\sum C_i M_i} \quad \text{(Equation 32)}$$

avec  $C_i$  la concentration et  $r_{ms_i}$  le rayon quadratique moyen associé à chaque  $M_i$

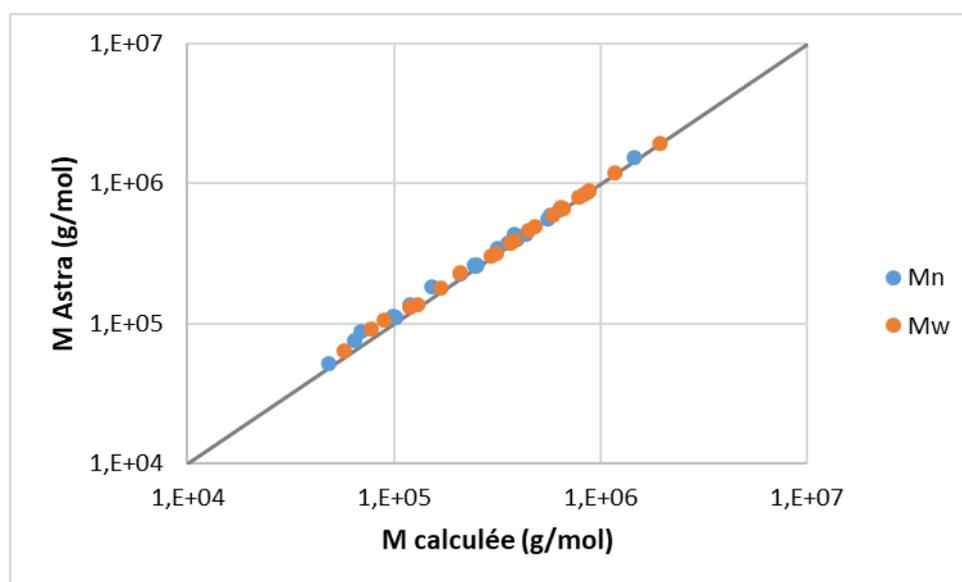
Le **Tableau 12** résume toutes les masses molaires moyennes en nombre et en masse ainsi que les rayons de giration donnés par Astra et calculés de manière conventionnelle.

**Tableau 12 :** Comparaison des masses molaires moyennes en nombre et en masse ainsi que des rayons de giration obtenus par le logiciel Astra et obtenus de manière conventionnelle par un retraitement (débit de 0,5mL/min, température de 30°C, colonnes 804-805-806, solvant 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8)

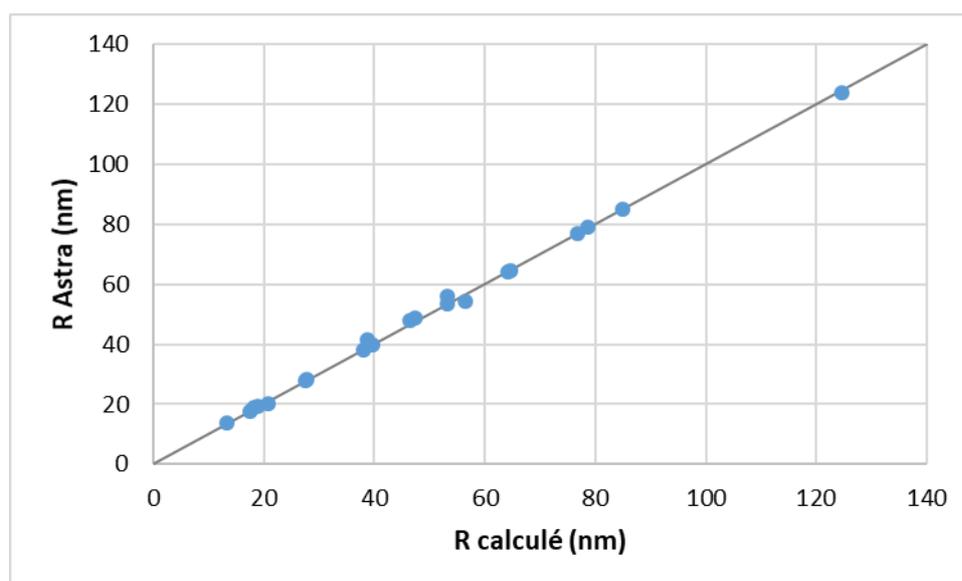
Echantillon	Astra			Calculé		
	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	R <sub>g</sub> (nm)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	R <sub>g</sub> (nm)
<b>PAM6</b>	5,2 x10 <sup>4</sup>	6,3 x10 <sup>4</sup>	19	4,8 x10 <sup>4</sup>	5,7 x10 <sup>4</sup>	19
<b>PAM9</b>	7,6 x10 <sup>4</sup>	9,1 x10 <sup>4</sup>	14	6,4 x10 <sup>4</sup>	7,8 x10 <sup>4</sup>	13
<b>PAM14</b>	1,1 x10 <sup>5</sup>	1,4 x10 <sup>5</sup>	18	1,0 x10 <sup>5</sup>	1,3 x10 <sup>5</sup>	18
<b>PAM30</b>	2,3 x10 <sup>5</sup>	3,0 x10 <sup>5</sup>	28	2,1x10 <sup>5</sup>	2,9 x10 <sup>5</sup>	28
<b>PAM49</b>	3,4 x10 <sup>5</sup>	4,9 x10 <sup>5</sup>	40	3,2 x10 <sup>5</sup>	4,8 x10 <sup>5</sup>	40
<b>PAM67</b>	4,3 x10 <sup>5</sup>	6,7 x10 <sup>5</sup>	48	3,8 x10 <sup>5</sup>	6,4 x10 <sup>5</sup>	46
<b>PAM89</b>	6,4 x10 <sup>5</sup>	8,9 x10 <sup>5</sup>	54	6,4 x10 <sup>5</sup>	8,8 x10 <sup>5</sup>	56
<b>PAM120</b>	8,7 x10 <sup>5</sup>	1,2 x10 <sup>6</sup>	64	8,6 x10 <sup>5</sup>	1,2 x10 <sup>6</sup>	64
<b>P(AM-stat-AANa)18</b>	1,4 x10 <sup>5</sup>	1,8 x10 <sup>5</sup>	28	1,2 x10 <sup>5</sup>	1,7 x10 <sup>5</sup>	28
<b>P(AM-stat-AANa)37</b>	2,6 x10 <sup>5</sup>	3,7 x10 <sup>5</sup>	49	2,5 x10 <sup>5</sup>	3,7 x10 <sup>5</sup>	47
<b>P(AM-stat-AANa)59</b>	4,0 x10 <sup>5</sup>	5,9 x10 <sup>5</sup>	65	3,9 x10 <sup>5</sup>	5,9 x10 <sup>5</sup>	65
<b>P(AM-stat-AANa)84</b>	6,0 x10 <sup>5</sup>	8,4 x10 <sup>5</sup>	79	5,8 x10 <sup>5</sup>	8,3 x10 <sup>5</sup>	79
<b>P(AM-stat-AANa)160</b>	1,5x10 <sup>6</sup>	1,9x10 <sup>6</sup>	124	1,4x10 <sup>6</sup>	1,9x10 <sup>6</sup>	125
<b>P(AM-b-P(AM-stat-AANa))13</b>	1,1 x10 <sup>5</sup>	1,3 x10 <sup>5</sup>	19	1,0 x10 <sup>5</sup>	1,2 x10 <sup>5</sup>	18

<b>P(AM-<i>b</i>-P(AM-<i>stat</i>-AANa))32</b>	2,5 x10 <sup>5</sup>	3,2 x10 <sup>5</sup>	38	2,5 x10 <sup>5</sup>	3,1 x10 <sup>5</sup>	38
<b>P(AM-<i>b</i>-P(AM-<i>stat</i>-AANa))46</b>	3,8 x10 <sup>5</sup>	4,6 x10 <sup>5</sup>	54	3,5 x10 <sup>5</sup>	4,5 x10 <sup>5</sup>	53
<b>P(AM-<i>b</i>-P(AM-<i>stat</i>-AANa))93</b>	5,6 x10 <sup>5</sup>	8,0 x10 <sup>5</sup>	85	5,6 x10 <sup>5</sup>	7,9 x10 <sup>5</sup>	85
<b>HPAM11</b>	8,7 x10 <sup>4</sup>	1,1 x10 <sup>5</sup>	20	6,9 x10 <sup>4</sup>	9,0 x10 <sup>4</sup>	21
<b>HPAM25</b>	1,8 x10 <sup>5</sup>	2,3x10 <sup>5</sup>	41	1,5 x10 <sup>5</sup>	2,1 x10 <sup>5</sup>	39
<b>HPAM39</b>	2,6 x10 <sup>5</sup>	3,9 x10 <sup>5</sup>	56	2,5 x10 <sup>5</sup>	3,9 x10 <sup>5</sup>	53
<b>HPAM78</b>	4,4 x10 <sup>5</sup>	6,6 x10 <sup>5</sup>	77	4,4 x10 <sup>5</sup>	6,6 x10 <sup>5</sup>	77

Pour comparaison, les masses molaires moyennes ( $M_n$  et  $M_w$ ) et les rayons de giration obtenus par Astra ont été tracés en fonction des valeurs calculées par la méthode conventionnelle (**Figure 14** et **Figure 15**). On constate que les masses molaires et les rayons de giration obtenus directement par Astra et par un retraitement avec les équations précédentes sont tous identiques dans le domaine de masses molaires et de tailles étudiées.



**Figure 14** : Masses molaires moyennes en nombre et en masse obtenues par Astra et par retraitement de manière conventionnelle



**Figure 15 :** Rayons de giration obtenus par Astra et par retraitement de manière conventionnelle

**En conclusion, le logiciel Astra donne des valeurs fiables de masses molaires moyennes et de rayons de giration et ces valeurs sont utilisées comme résultats dans ce manuscrit. Cependant, pour les lois de distribution on privilégiera un retraitement conventionnel à l'aide des équations citées dans les paragraphes précédents.**

## 4-2) Rhéomètre capillaire Capvisco

La rhéologie capillaire a fait l'objet de plusieurs études [Abbott et Yau 1986][Lesieur, 2008][Grupi et Minton, 2012]. C'est une technique d'analyse qui permet notamment de mesurer rapidement et précisément des faibles viscosités ( $\eta_{rel} < 3$ ) et d'effectuer des mesures à faibles gradients de cisaillement ( $< 10s^{-1}$ ) ainsi qu'à des températures élevées (20-150°C).

### 4-2-1) Fonctionnement et principe

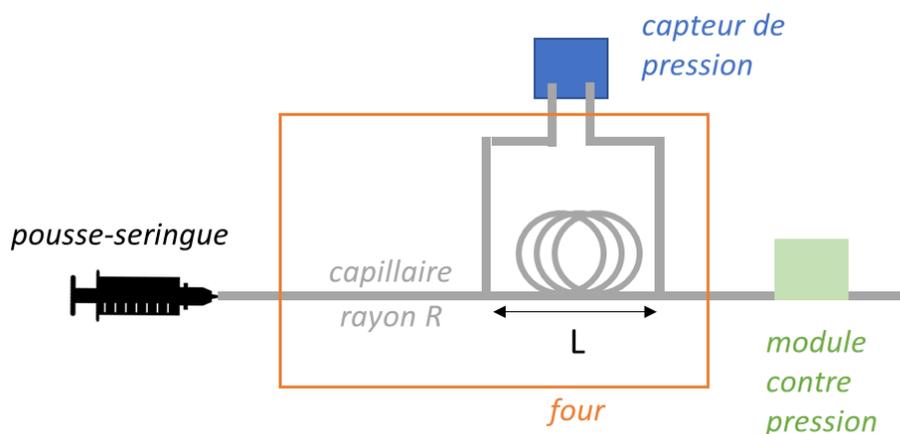
Par définition, un rhéomètre capillaire mesure une viscosité au sein d'un capillaire dans lequel la rhéologie est régie par la loi de Poiseuille :

$$\eta = \frac{\Delta P \pi R^4}{8QL} \quad \text{(Equation 33)}$$

avec  $\eta$  la viscosité de la solution (Pa.s),  $\Delta P$  la pression différentielle aux deux ports du capteur (Pa),  $R$  le rayon du capillaire (m),  $Q$  le débit ( $m^3.s^{-1}$ ) et  $L$  la longueur du capillaire entre les deux ports du capteur (m).

La mesure de viscosité dans un capillaire est donc dépendante de la perte de charge  $\Delta P$ , du débit  $Q$  appliqué qui peut être assimilé à une vitesse, du rayon  $R$  et de la longueur  $L$  du tube.

Au cours de cette thèse, la technique d'analyse développée en interne et nommée Capvisco, a été utilisée et son fonctionnement est présenté en **Figure 16**. Il est basé sur le même principe que celui développé par Antignard *et al.* [2021]. Le Capvisco est composé d'un pousse seringue (neMESYS Mid-Pressure, Cetoni) générant un débit  $Q$  dans le capillaire de rayon  $R$ , d'un capteur de pression entre deux points séparés d'une distance  $L$  et d'un module de contre pression (« back pressure ») en sortie permettant de garder une certaine pression dans le système. Le capillaire est placé dans un four à effet Pelletier permettant une mise en température très rapide et un contrôle précis de la température ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ).



**Figure 16 :** Présentation schématique du rhéomètre capillaire nommé "Capvisco"

Des mesures de viscosités peuvent être faites en régime dilué ou semi-dilué. L'équation de Poiseuille est valable pour ces deux régimes. Toutefois, le gradient de cisaillement, aussi appelé gradient de vitesse, est quant à lui dépendant de ce régime et est exprimé par l'équation ci-après :

$$\dot{\gamma} = \frac{Q (m + 3)}{\pi R^3} \quad \text{(Equation 34)}$$

avec  $\dot{\gamma}$  le gradient de cisaillement ( $s^{-1}$ ),  $Q$  le débit ( $m^3.s^{-1}$ ),  $m$  le terme correctif et  $R$  le rayon du capillaire ( $m$ ).

Le paramètre  $m$ , permet d'appliquer une correction au gradient de cisaillement. Ce terme correctif est défini comme suit par l'équation de Weissenberg-Rabinowitsch-Mooney [Guillot et Colin, 2014].[Pipe *et al.* 2008]:

$$m = \frac{d \ln Q}{d \ln \Delta P} \quad \text{(Equation 35)}$$

D'une manière générale, le paramètre  $m$  est égal à 1 pour les régimes dilués, et est supérieur à 1 pour les régimes semi-dilués. Des courbes d'écoulement peuvent être tracées en régime semi-dilué à l'aide de ce gradient de cisaillement corrigé et de la viscosité obtenue par la loi de Poiseuille.

Les courbes d'écoulement, nommées rhéogrammes, permettent de visualiser l'effet rhéofluidifiant de liquides non-Newtonien dont la viscosité varie sous contrainte. Ces courbes peuvent être retranscrites avec le modèle de Carreau qui valide les points de viscosités selon le gradient de cisaillement :

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = (1 + (\lambda\gamma)^2)^{(n-1)/2} \quad \text{(Equation 36)}$$

avec  $\eta$  la viscosité de la solution au taux de cisaillement  $\gamma$  (cP),  $\eta_{\infty}$  la viscosité à cisaillement infini (cP), c'est-à-dire la viscosité du solvant,  $\eta_0$  la viscosité au plateau Newtonien (cP),  $\lambda$  la constante de temps ( $s^{-1}$ ) et  $n$  l'indice d'écoulement (sans dimension).

Ces rhéogrammes possèdent un plateau à faible cisaillement ( $\eta$  constante), dit plateau Newtonien, puis un écoulement est observé à partir d'un point. Ce point de courbure est traduit par l'inverse de la constante  $\lambda$  sur l'axe des abscisses. De plus, la pente de l'écoulement est proportionnelle à  $\gamma^{n-1}$  avec  $n$  l'indice d'écoulement dans la région de fluidification au cisaillement. Grâce à la loi de Carreau, la détermination de la viscosité au plateau Newtonien est alors possible, la viscosité est indépendante du taux de cisaillement.

#### 4-2-2) Dimensionnement du Capvisco

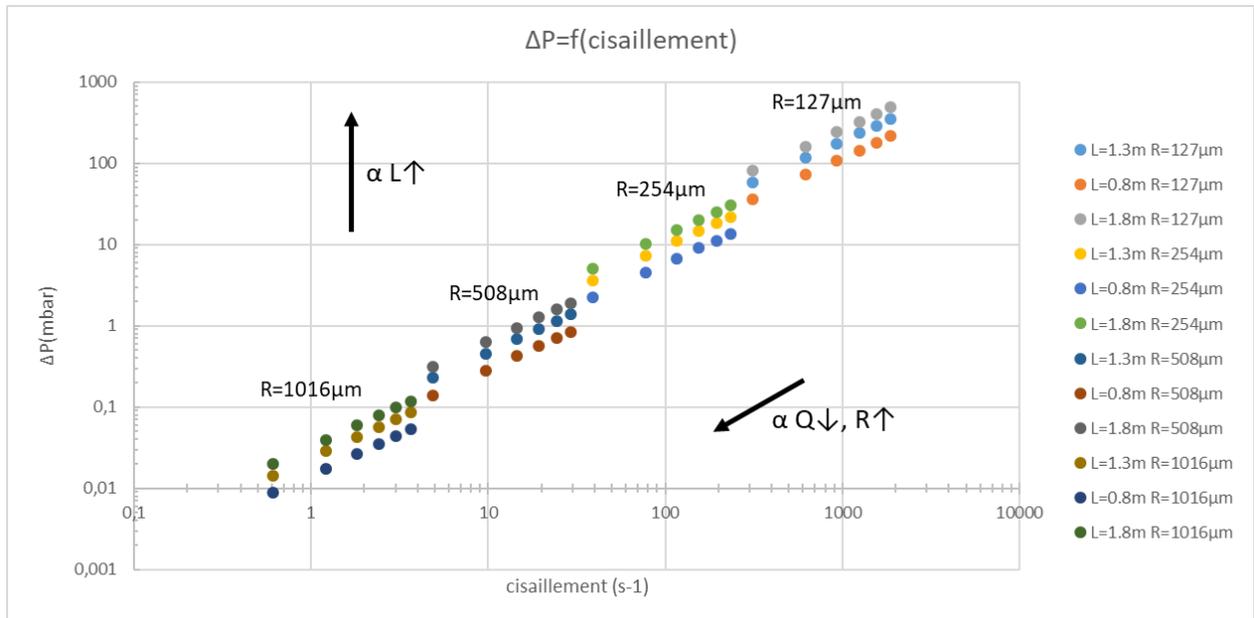
Le dimensionnement du Capvisco a été fait pour les contraintes suivantes :

- l'analyse d'un volume réduit à 7-10 mL
- des temps d'analyse satisfaisants (< 15 minutes)
- l'utilisation de capillaires commerciaux de rayons normalisés (127/254/508/1016  $\mu\text{m}$ ) avec une longueur de capillaire raisonnable (0,8-1,8 m)
- l'obtention d'à minima 6 points de mesure à différents débits de l'ordre du  $\mu\text{L/s}$

Ce dimensionnement est régi par la capacité de mesurer une perte de charge (**Equation 33**) dans un domaine de gradient de vitesse modéré (<200  $s^{-1}$ )(**Equation 34**) pour des solutions de polymère en régime dilué ( $C < C^*$ ).

La **Figure 17** illustre ce dimensionnement pour de l'eau (en fixant  $\eta=0,92$  cP à 25°C). La figure montre que nous pouvons couvrir une assez large gamme de cisaillement et de pression pour un système aussi simple que l'eau. Le débit impose les gammes de cisaillement et de perte de charge (proportionnelles à  $Q$ ), le rayon fixe les valeurs limites de ces gammes, en  $1/R^4$  pour la perte de charge et  $1/R^3$  en

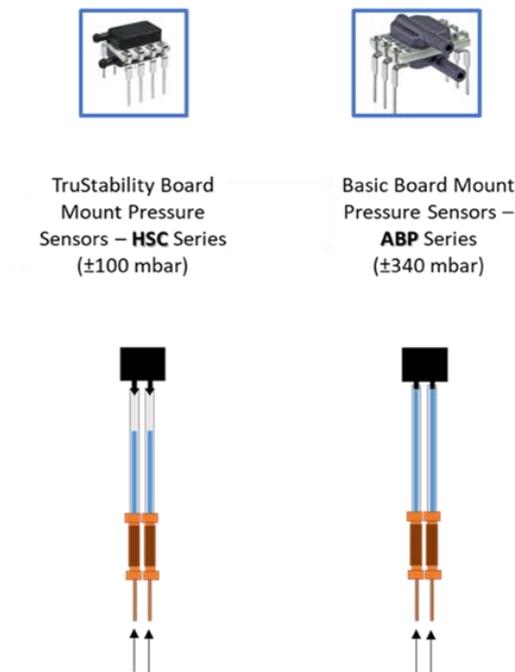
cisaillement. La longueur du capillaire, comme la viscosité des solutions, sont les paramètres les moins influents sur le dimensionnement (proportionnel à  $L$  et  $\eta$ ).



**Figure 17 :** Dimensionnement du Capvisco selon ses différents paramètres (débit du système, rayon et longueur du capillaire) pour de l'eau milliQ à une viscosité fixée à 0,92 mPa.s

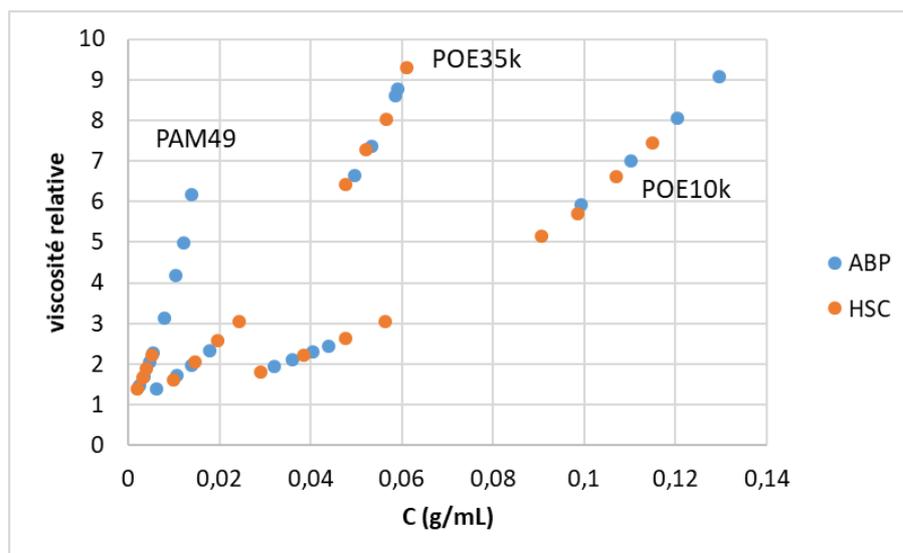
Dans le respect du cahier des charges, le choix s'est porté sur un capillaire de rayon 254  $\mu\text{m}$ , de longueur 1,3 m et les débits sont compris entre 0,5  $\mu\text{L/s}$  et 3  $\mu\text{L/s}$ . Dans le but de miniaturiser le dispositif précédemment développé au sein de l'IPREM, le choix s'est porté sur l'utilisation de microcapteurs de pression couvrant une gamme de perte de charge d'au minimum 100 mbar. Les deux capteurs de pression différentielle suivants ont été choisis (**Figure 18**):

- « TruStability Board Mount Pressure Sensors – HSC Series » de  $\pm 100\text{mbar}$  de la marque Honeywell, taille réduite et avec deux ports de détection qui ne doivent pas être en contact avec le liquide
- « Basic Board Mount Pressure Sensors – ABP Series » de  $\pm 340\text{ mbar}$  de la marque Honeywell, taille réduite et avec deux ports de détection qui peuvent être en contact avec le liquide



**Figure 18 :** Présentation des capteurs miniaturisés de pression différentielle du Capvisco (« TruStability Board Mount Pressure Sensors – HSC Series » à gauche, « Basic Board Mount Pressure Sensors – ABP Series » à droite)

Pour vérifier la cohérence et la similitude des capteurs miniaturisés HSC et ABP, des mesures avec des solutions aqueuses de POE et de PAM à différentes concentrations pour une gamme de viscosité relative inférieure à 10 cP ont été réalisées. Les résultats présentés en **Figure 19**, montre une réponse uniforme pour les deux capteurs quel que soit le type de polymère et quel que soit le type de capteur.

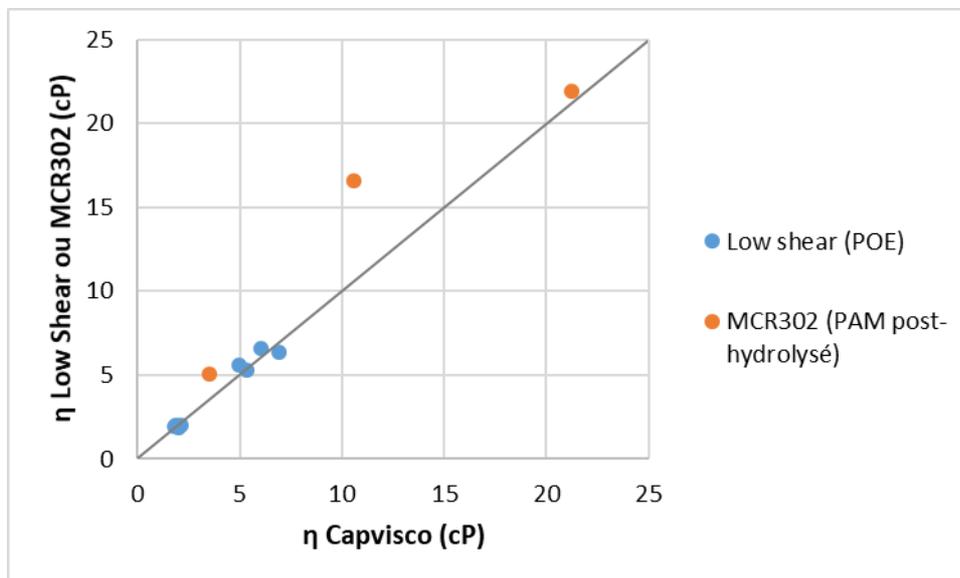


**Figure 19 :** Cohérence des capteurs pression différentielle HSC et ABP par les viscosités relatives obtenues pour des solutions de POE10k, POE35 et du polyacrylamide PAM49

Le capteur ABP présente l'avantage d'avoir des ports pouvant être en contact avec le fluide. De plus, avec ce capteur l'analyse en régime semi-dilué a pu se faire en gardant la même plage de débit (0,5-3 $\mu$ L/s) quelle que soit la concentration de l'échantillon, ce qui n'était pas le cas du capteur HSC (0,1-1 $\mu$ L/s) à cause de la trop grande perte de charge.

***Le capteur de type ABP a été donc conservé pour nos travaux en raison de ses avantages : mise en place rapide, petite taille et mesure aisée en régime semi-dilué.***

Des analyses enregistrées au Capvisco ont été également comparées aux analyses des rhéomètres classiques Low Shear et Anton Paar MCR302. La **Figure 20** reporte des points de viscosité de POE10k et POE35k enregistrés au Capvisco et au Low Shear (bleu) et des points de viscosité du HPAM25 enregistrés au Capvisco et au MCR302 (orange). De fortes similitudes sont observées pour le Low Shear et le Capvisco. Cependant, des différences sont observées entre le MCR302 et le Capvisco. Pour des viscosités inférieures à 20cP, les mesures enregistrées au MCR302 sont supérieures à celles enregistrées par le Capvisco. Les rhéomètres de type MCR sont en effet parfois limités pour les mesures de faibles viscosités d'où l'avantage du Capvisco dans ces conditions. Le rhéomètre Anton Paar MCR302 restera utile pour des analyses en régime semi-dilué à forte viscosité (> 30cP).

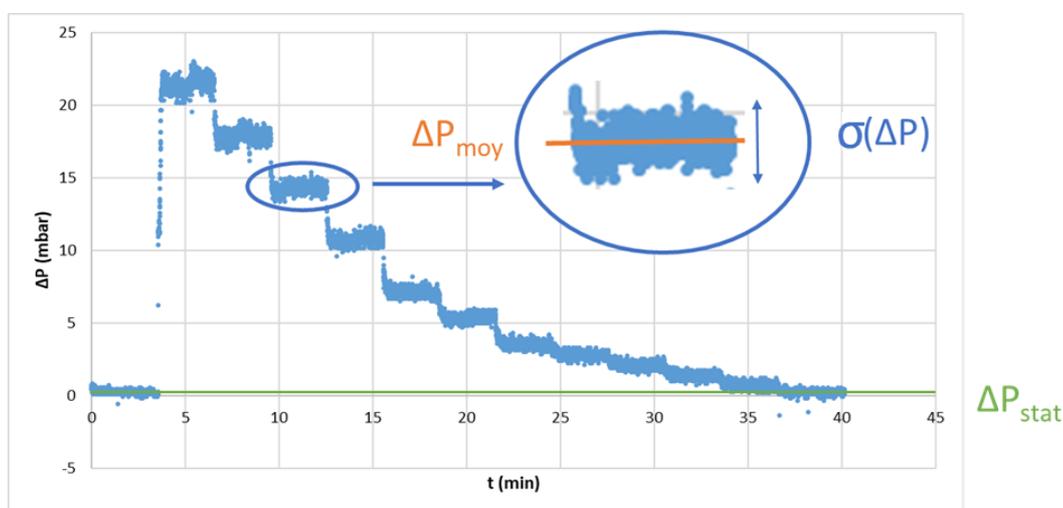


**Figure 20 :** Comparaison de viscosités enregistrées au Capvisco par rapport aux viscosités obtenues au Low Shear (solutions de POE10k et POE35k) ou à l'Anton Paar MCR302 (solutions de HPAM25)

### 4-2-3) Méthodes de traitement des données

Dans cette partie est présentée l'optimisation concernant les différentes méthodes d'obtention des viscosités intrinsèques avec une explication du traitement des données dans le but de choisir une seule méthode à appliquer à l'ensemble de nos données expérimentales.

A l'aide du capteur de pression ABP utilisé, nous enregistrons une valeur de pression différentielle  $\Delta P$  associée à un débit  $Q$  en fonction du temps, comme montré en **Figure 21**. Chaque plateau correspond à un débit différent.



**Figure 21 :** Données  $\Delta P=f(t)$  obtenues à l'issue d'un enregistrement lors d'une analyse au Capvisco avec des débits variant de  $3\mu\text{L/s}$  à  $0,1\mu\text{L/s}$  (solution : solvant  $0,1\text{M NaNO}_3$  tampon HEPES  $\text{pH}=8$ )

Nous définissons  $\Delta P_{\text{moy}}$  comme étant la valeur moyenne de pression différentielle pour un plateau,  $\sigma(\Delta P)$  l'écart type sur la moyenne de pression différentielle et  $\Delta P_{\text{stat}}$  comme la ligne de base (valeur statique à débit nul).

La viscosité intrinsèque est déterminée à partir de la viscosité relative (équation de Huggins) :

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_{\text{solvant}}} = [\eta]C + k_h[\eta]^2C^2 + 1 \quad \text{(Equation 37)}$$

avec  $\eta_{\text{rel}}$  la viscosité relative,  $\eta$  la viscosité de la solution (cP),  $\eta_{\text{solvant}}$  la viscosité du solvant (cP),  $[\eta]$  la viscosité intrinsèque (mL/g),  $C$  la concentration de la solution (g/mL) et  $k_h$  le coefficient de Huggins.

La méthode d'ajustement de l'équation de Huggins par itération suivant l'algorithme de Levenberg-Marquardt à l'aide du logiciel Kaleidagraph ou suivant la courbe de tendance sous Excel donne des coefficients de régression supérieurs à 0,98 et une incertitude inférieure à 1%. Cette étape n'a pas d'incidence sur les valeurs d'incertitude présentées.

Pour obtenir la viscosité intrinsèque d'un polymère par ajustement de l'**Equation 37**, nous devons déterminer la viscosité relative pour différentes concentrations en polymère en régime dilué.

Plusieurs méthodes de détermination de la viscosité relative sont possibles et peuvent influencer la valeur de viscosité intrinsèque obtenue. Pour cela, 8 méthodes ont été mises en place et étudiées en fonction des différentes corrections de ligne de base et l'application de i) plusieurs débits ou ii) un seul débit dans l'objectif de réduire le temps d'analyse :

i) *Méthodes à plusieurs débits (0,5-3μL/s) sur le solvant et sur des solutions de polymères*

- **Méthode 1** : sans aucune correction de ligne de base, variation de  $\Delta P$  obtenue en fonction du débit, avec les données brutes sans aucune modification ni correction de la ligne de base  $\Delta P_{stat}$  et en ajustant les données par une droite extrapolée à zéro

$$\Delta P = a_1 Q \quad \text{(Equation 38)} \quad \eta_{rel} = \frac{a_1}{a_{solvant}} \quad \text{(Equation 39)}$$

- **Méthode 2** : correction par ajustement linéaire, variation de  $\Delta P$  obtenue en fonction du débit, avec les données brutes sans aucune modification ni correction de la ligne de base  $\Delta P_{stat}$ . La correction de ligne de base se fait *via* la valeur de l'ordonnée à l'origine

$$\Delta P = a_2 Q + b_2 \quad \text{(Equation 40)} \quad \eta_{rel} = \frac{a_2}{a_{solvant}} \quad \text{(Equation 41)}$$

- **Méthode 3** : correction de ligne de base  $\Delta P_{stat,i}$ , variation de  $\Delta P - \Delta P_{stat,i}$  en fonction du débit pour chaque série i, pour tenir compte de la ligne de base, et en ajustant les données par une droite extrapolée à zéro

$$\Delta P_i - \Delta P_{stat,i} = a_3 Q \quad \text{(Equation 42)} \quad \eta_{rel} = \frac{a_3}{a_{solvant}} \quad \text{(Equation 43)}$$

- **Méthode 4** : correction de ligne de base du solvant seul  $\Delta P_{stat, solvant}$ , similaire à la méthode 3 mais en définissant la ligne de base uniquement sur le solvant  $\Delta P_{stat,i} = \Delta P_{stat, solvant}$  pour chaque série, les données sont ajustées par une droite extrapolée à zéro

$$\Delta P_i - \Delta P_{stat, solvant} = a_4 Q \quad \text{(Equation 44)} \quad \eta_{rel} = \frac{a_4}{a_{solvant}} \quad \text{(Equation 45)}$$

- **Méthode 5** : correction de ligne de base du solvant seul  $b_{solvant}$ , similaire à la méthode 3 et 4 mais en définissant la ligne de base comme la valeur extrapolée sur le solvant c'est-à-dire  $\Delta P_{stat} = b_{solvant}$  (avec  $\Delta P_{solvant} = a_{solvant} Q + b_{solvant}$ ) pour chaque débit Q, et les données sont ajustées par une droite extrapolée à zéro

$$\Delta P_i - b_{solvant} = a_5 Q \quad \text{(Equation 46)} \quad \eta_{rel} = \frac{a_5}{a_{solvant}} \quad \text{(Equation 47)}$$

ii) Méthodes à un seul débit (3 $\mu$ L/s) sur les solutions de polymère

- **Méthode 6** : similaire à la méthode 3 mais sur un seul débit (solution de polymères et solvant), on utilise les lignes de base  $\Delta P_{stat}$  respectives aux solutions et au solvant

$$\eta_{rel} = \frac{\Delta P_i - \Delta P_{stat,i}}{\Delta P_{solvant} - \Delta P_{stat,solvant}} \quad \text{(Equation 48)}$$

- **Méthode 7** : similaire à la méthode 4 mais sur un seul débit (solution de polymères et solvant), on utilise les ligne de base du solvant uniquement  $\Delta P_{stat,solvant}$

$$\eta_{rel} = \frac{\Delta P_i - \Delta P_{stat,solvant}}{\Delta P_{solvant} - \Delta P_{stat,solvant}} \quad \text{(Equation 49)}$$

- **Méthode 8** : similaire à la méthode 5 mais un seul débit sur la solution et plusieurs débits sur le solvant, on utilise la valeur extrapolée sur le solvant comme ligne de base

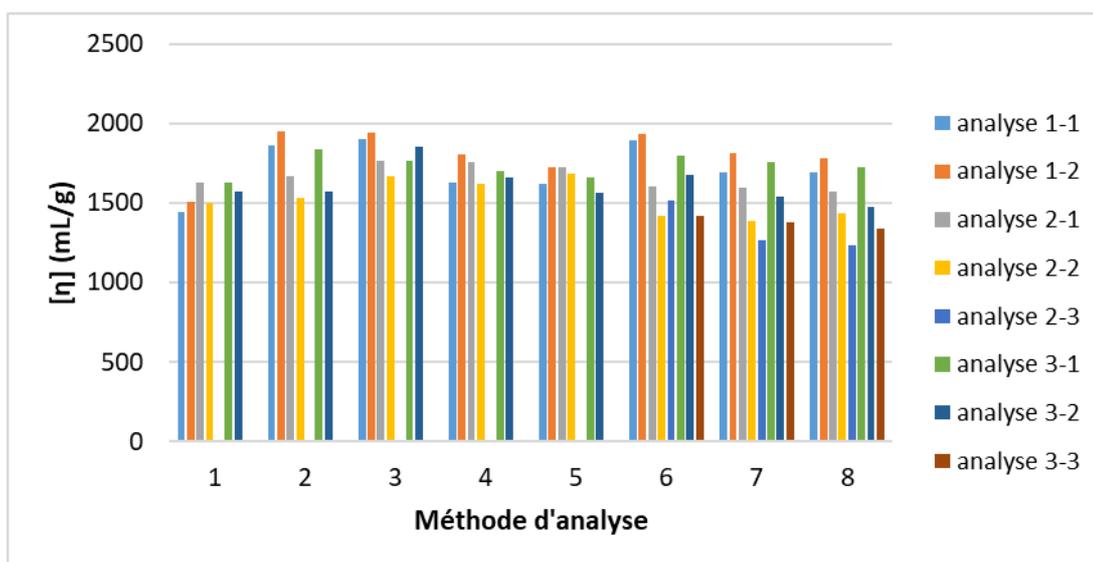
$$\eta_{rel} = \frac{\Delta P_i - b_{solvant}}{\Delta P_{solvant} - b_{solvant}} \quad \text{(Equation 50)}$$

Cette étude a été faite sur deux polymères : le copolymère statistique P(AM-*stat*-AANa)160 avec une forte masse molaire moyenne  $M_w$  (environ 1,6x10<sup>6</sup> g/mol) et le copolymère asymétrique P(AM-*b*-P(AM-*stat*-AANa)13 avec une faible masse molaire moyenne  $M_w$  (environ 1,3x10<sup>5</sup> g/mol). Trois jeux de solutions ont été analysés, la fiabilité est aussi testée en analysant les solutions en duplicatas voire en triplicatas afin d'obtenir une incertitude en fonction du nombre d'analyse pour chaque méthode. Cette incertitude est définie comme ci-après :

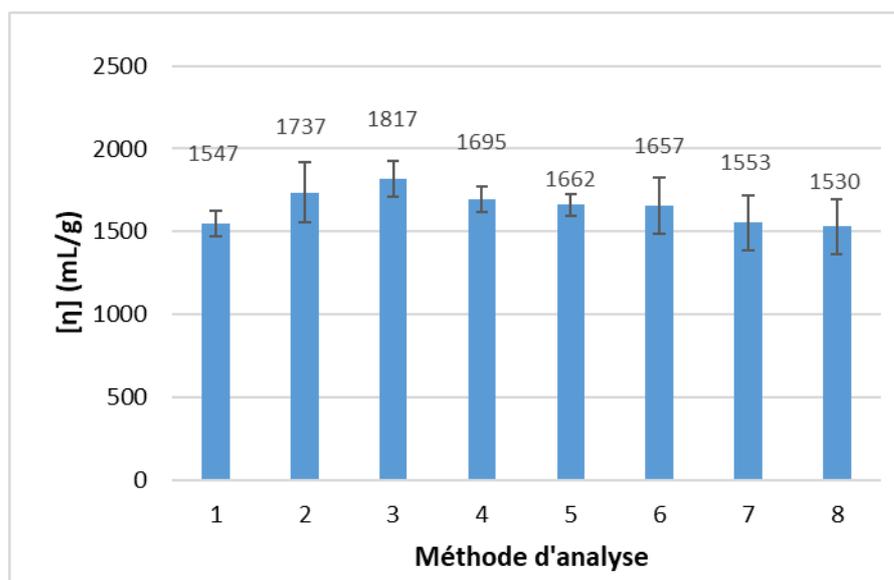
$$incertitude = \frac{s}{\sqrt{n}} \times k_{s,95\%} \quad \text{(Equation 51)}$$

avec  $s$  l'écart type,  $n$  le nombre d'analyses et  $k_{s,95\%}$  le coefficient de student avec un niveau de confiance à 95% (6 analyses  $k_{s,95\%} = 2,571$  ; 8 analyses  $k_{s,95\%} = 2,365$ ).

En **Figure 22** sont représentées les viscosités intrinsèques obtenues pour chaque méthode et trois analyses indépendantes réalisées en duplicatas ou triplicatas, pour le copolymère statistique. Le plus grand écart de viscosité intrinsèque que l'on peut observer est d'environ 750 mL/g pour une moyenne de 1650 mL/g. L'incertitude tenant compte du nombre d'analyses effectuées a été calculée pour chaque méthode sur l'ensemble des analyses et est présentée en **Figure 23**. Cette incertitude varie entre 4 et 10,7%.

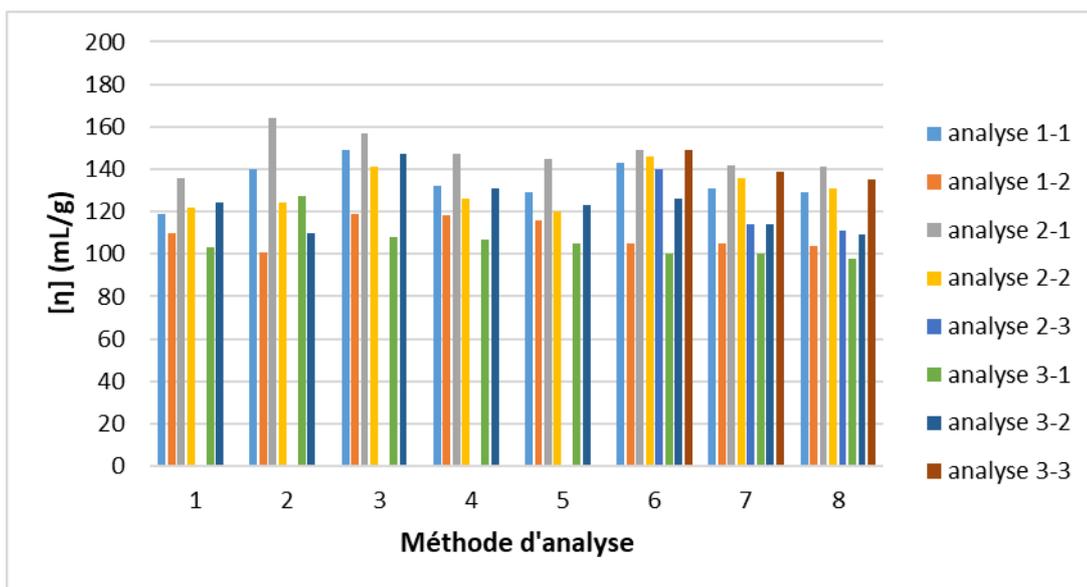


**Figure 22 :** Viscosités intrinsèques obtenues au Capvisco en fonction des méthodes d'analyses pour chaque duplicata ou triplicata du copolymère statistique P(AM-stat-AANa)160 (solvant 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8, température : 30°C)

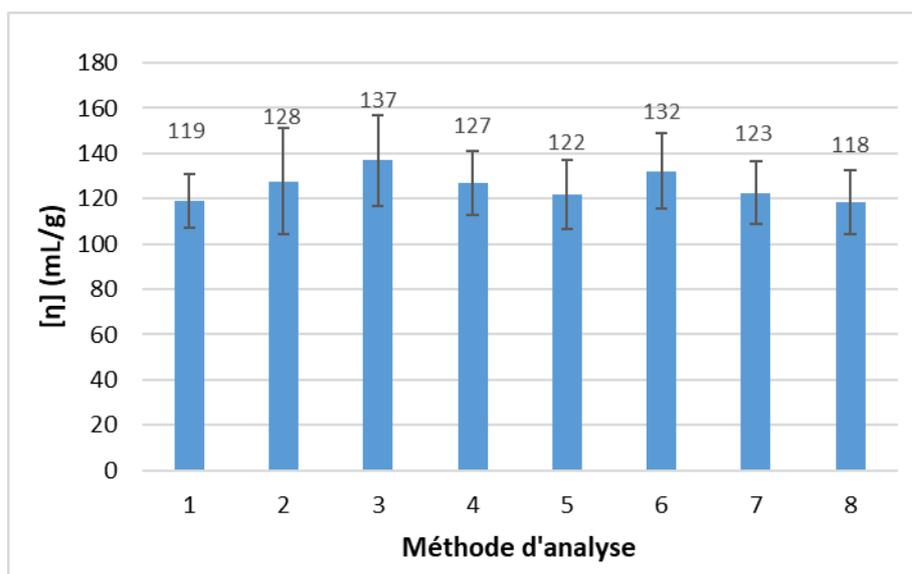


**Figure 23 :** Viscosités intrinsèques moyennes en fonction des méthodes d'analyses avec l'incertitude de student pour le copolymère statistique P(AM-stat-AANa)160 (solvant 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8, température : 30°C)

Ce même travail a été effectué sur le copolymère asymétrique P(AM-*b*-P(AM-*stat*-AANa)13. En **Figure 24** le plus grand écart de viscosité intrinsèque observé est de 60 mL/g pour une moyenne de 126mL/g. Sur la **Figure 25** sont présentées les incertitudes de student sur les moyennes de viscosités intrinsèques pour chaque méthode. Celles-ci varient de 10,1% à 18,4%.



**Figure 24 :** Viscosités intrinsèques obtenues au Capvisco en fonction des méthodes d'analyses pour chaque duplicata ou triplicata du copolymère asymétrique P(AM-*b*-P(AM-*stat*-AANa)13 (solvant 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8, température : 30°C)



**Figure 25 :** Viscosités intrinsèques moyennes en fonction des méthodes d'analyses avec l'incertitude de student pour le copolymère asymétrique P(AM-*b*-P(AM-*stat*-AANa)13 (solvant 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8, température : 30°C)

Le **Tableau 13** récapitule les caractéristiques et viscosités intrinsèques moyennes pour chaque méthode ainsi que les pourcentages d'incertitudes associées :

- Sans aucune correction de ligne de base  $\Delta P_{stat}$  et lorsqu'il n'y a pas d'extrapolation à zéro des courbes  $\Delta P=f(Q)$  (méthode 2), les incertitudes sont moyennement satisfaisantes pour les deux polymères (10-18%). Au contraire, avec une extrapolation des données à zéro (méthode 1), les incertitudes sont tout à fait satisfaisantes (5-10%).
- Avec une correction de ligne de base  $\Delta P_{stat}$  (méthode 3-4-5) les incertitudes varient selon la méthode (4-15%). En faisant  $\Delta P - \Delta P_{stat,i}$  pour chaque échantillon  $i$  (méthode 3), le pourcentage le plus élevé (15%) est obtenu alors qu'en soustrayant  $\Delta P_{solvant}$  pour chaque échantillon  $i$  (méthode 4) les pourcentages sont corrects (11%) pour les deux copolymères. En soustrayant la valeur extrapolée sur le solvant c'est-à-dire  $\Delta P_{stat} = b_{solvant}$ , aucune amélioration n'est observée sur les pourcentages d'incertitude (13%).
- Pour les méthodes à un seul débit (méthode 6-7-8), il n'y a pas de différence dans la façon de corriger la ligne de base, les pourcentages sont très similaires (10,3-12,5%).

**Tableau 13 :** Caractéristiques des méthodes de traitement de données issues du Capvisco ainsi que les viscosités intrinsèques moyennes et pourcentages d'incertitude moyennés sur le nombre d'analyses pour les copolymères P(AM-stat-AANa)160 et P(AM-b-P(AM-stat-AANa)13

Méthode d'analyse	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Débit</b>	<b>Plusieurs débits (0,5-3<math>\mu</math>L/s)</b>					<b>Un débit (3<math>\mu</math>L/s)</b>		
<b>Correction</b>	aucune	aucune	$\Delta P_{stat,i}$	$\Delta P_{stat,solvant}$	$b_{solvant}$	$\Delta P_{stat,i}$	$\Delta P_{stat,solvant}$	$b_{solvant}$
<b>Extrapolation à zéro</b>	oui	non	oui	oui	oui	-	-	-
<b>Courbe</b>	$\Delta P = a_1 Q$	$\Delta P = a_2 Q + b_2$	$\Delta P - \Delta P_{stat,i} = a_3 Q$	$\Delta P - \Delta P_{stat,solvant} = a_4 Q$	$\Delta P - b_{solvant} = a_5 Q$	-	-	-
<b>Viscosité relative</b>	$\frac{a_1}{a_{solvant}}$	$\frac{a_2}{a_{solvant}}$	$\frac{a_3}{a_{solvant}}$	$\frac{a_4}{a_{solvant}}$	$\frac{a_5}{a_{solvant}}$	$\frac{\Delta P_i - \Delta P_{stat,i}}{\Delta P_{solvant} - \Delta P_{stat,solvant}}$	$\frac{\Delta P_i - \Delta P_{stat,solvant}}{\Delta P_{solvant} - \Delta P_{stat,solvant}}$	$\frac{\Delta P_i - b_{solvant}}{\Delta P_{solvant} - b_{solvant}}$
<b>[<math>\eta</math>] P(AM-stat-AANa)160 (mL/g)</b>	1547	1737	1817	1695	1662	1657	1553	1530
<b>Incertitude P(AM-stat-AANa)160 (%)</b>	5,1	10,4	5,9	4,6	4,0	10,3	10,7	10,7
<b>[<math>\eta</math>] P(AM-b-P(AM-stat-AANa)13 (mL/g)</b>	119	128	137	127	122	132	123	118
<b>Incertitude P(AM-b-P(AM-stat-AANa)13 (%)</b>	10,1	18,4	14,7	11,2	12,6	12,5	11,1	11,9

Plusieurs méthodes d'analyse ont été choisies et appliquées à deux polymères de structure et taille différentes. L'analyse des valeurs des incertitudes traduit l'efficacité de chaque méthode. Globalement, seules les méthodes 2 et 3 possèdent des pourcentages supérieurs à 13% (15-18%) pour le copolymère asymétrique de faible masse molaire. Cependant, les autres méthodes possèdent des pourcentages tout à fait raisonnables et communs, pour les deux polymères, lorsqu'on discute de viscosité intrinsèque (4-13%). En termes d'écart sur les valeurs de viscosité intrinsèque obtenues sur l'ensemble des 8 méthodes, les variations sont faibles avec 6% et 5% d'écart respectivement pour le copolymère statistique et asymétrique. Les incertitudes obtenues sur 6-8 analyses ne permettent pas de dégager une méthode particulière mais ne montre pas d'impact significatif sur une mesure à un seul débit.

***Sur la base de ces considérations, les viscosités intrinsèques seront donc déterminées dans la suite du manuscrit à l'aide de la méthode 6, méthode à un débit (3 $\mu$ L/s) qui permet un gain de temps et qui a une incertitude tout à fait correcte (~10-13%).***

## **5) Conclusion**

Ce chapitre détaille les protocoles de synthèses pour le macroagent RAFT (PAM<sub>7</sub>-X), les polyacrylamides (PAM), les copolymères statistiques (P(AM-*stat*-AANa)) et asymétriques (P(AM-*b*-(AM-*stat*-AANa))) d'acrylamide et d'acide acrylique, et enfin les polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM) avec les conditions d'analyses des techniques de caractérisation.

Une partie développement de méthodes est décrite avec une optimisation du choix des colonnes chromatographiques de la CES, une miniaturisation du capteur de pression pour le rhéomètre Capvisco ainsi qu'un traitement des données spécifique pour ces deux méthodes de caractérisation. Pour les analyses en CES, les colonnes chromatographiques 804-805-806 se sont révélées être les plus adaptées à nos échantillons avec un nombre de plateaux théoriques N=728, une performance de séparation de 11,78 cm, une sélectivité de 11,8 et une résolution spécifique de 2,24. Ainsi, tous les polymères seront analysés avec cette série de colonnes. Pour la partie Capvisco, le capteur miniaturisé de type ABP a été conservé en raison de ses avantages (mise en place rapide, petite taille et mesure aisée en régime semi-dilué). Les viscosités intrinsèques seront déterminées grâce à la méthode 6, méthode à un débit (3 $\mu$ L/s) et avec une correction de ligne de base ( $\Delta P - \Delta P_{stat,i}$ ).

Ces polymères ont été caractérisés en rendement, pureté et composition par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C, mais également caractérisés en masse molaire moyenne, dispersité et rayon de giration par CES et les résultats sont montrés dans le chapitre 3 et 4. Les propriétés rhéologiques de ces (co)polymères sont quant à elles présentées dans le chapitre 4.



# Chapitre 3

---

Synthèse de polymères à base  
d'acrylamide

# Chapitre 3 : Synthèse de polymères à base d'acrylamide

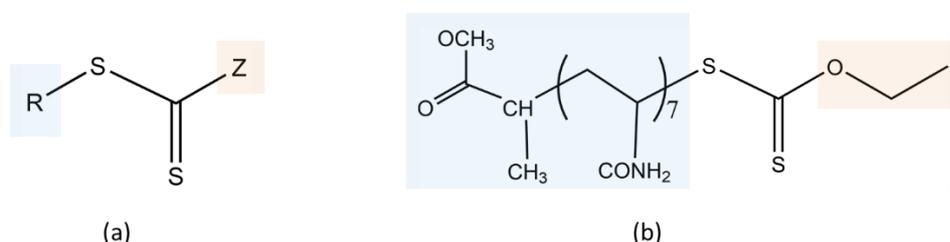
Ce chapitre est dédié à la discussion des résultats des synthèses *via* les caractérisations des polymères modèles de chaque microstructure : polyacrylamides (PAM), copolymères statistiques (P(AM-*stat*-AANa)), copolymères asymétriques (P(AM-*b*-(AM-*stat*-AANa))) et les polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM).

## 1) Les polyacrylamides (PAM)

### 1-1) Introduction

Si ces travaux de thèse n'avaient pas pour but de mettre au point de nouvelles conditions de synthèse, l'objectif était tout de même d'obtenir, par voie de synthèse en phase aqueuse homogène, une bibliothèque de polymères à base d'acrylamide de microstructures différentes, de faibles dispersités et balayant une gamme de masses molaires de quelques milliers à quelques millions de g/mol.

La polymérisation RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) a été choisie pour la synthèse de nos polymères car elle a déjà été reportée pour la synthèse de polymères de très hautes masses molaires et en milieu aqueux [Read *et al.* 2014][Mejia *et al.* 2019]. Le procédé RAFT est un mécanisme dit de transfert dégénératif. L'agent de transfert thiocarbonylthio R-S-(C=S)-Z (**Figure 1a**) utilisé dans ces travaux est un xanthate (Z=O-alkyl) et plus précisément le macro-agent RAFT PAM<sub>7</sub>-X (**Figure 1b**). On parle alors de procédé RAFT/MADIX (Macromolecular Design by Interchange of Xanthate).



**Figure 1 :** Structure chimique générale d'un agent de transfert de la famille des thiocarbonylthio (a) lors d'une polymérisation RAFT et structure chimique de l'agent de transfert PAM<sub>7</sub>-X utilisé dans ces travaux de thèse

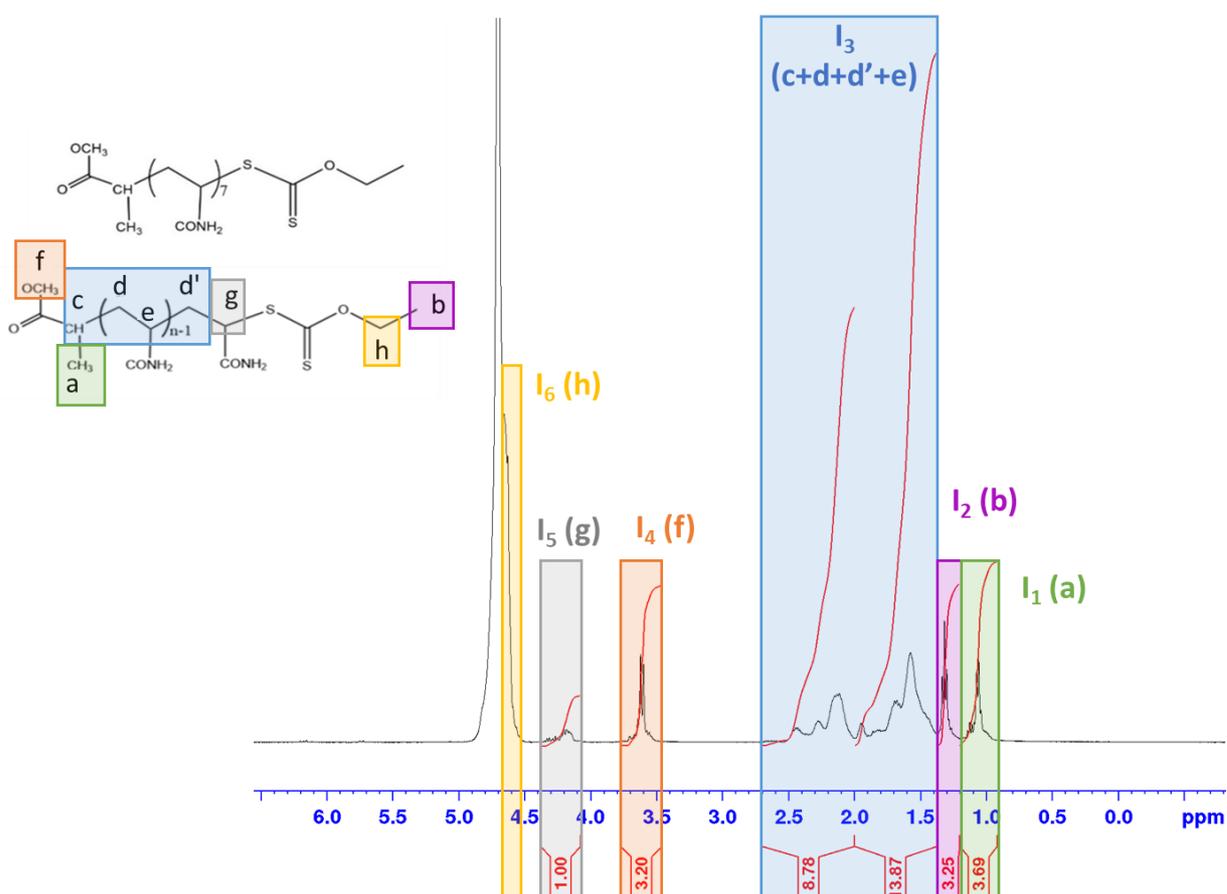
Read *et al.* [2014] ont notamment utilisé l'agent de transfert PAM<sub>7</sub>-X dans la synthèse de polyacrylamides de hautes masses molaires (jusqu'à 1,0x10<sup>6</sup> de g/mol) en milieu purement aqueux.

Mejia *et al.* [2019] ont élargi ces travaux en utilisant le PAM<sub>7</sub>-X pour l'obtention de copolymères de hautes masses molaires (jusqu'à 2,0 x10<sup>6</sup> g/mol) et composés d'AM et d'AMPS.

Le PAM<sub>7</sub>-X a été aussi utilisé pour nos polymérisations et copolymérisations de monomères à base d'acrylamide et d'acide acrylique. Le PAM<sub>7</sub>-X est un macro-agent de transfert hydrophile qui a été synthétisé à partir de l'agent hydrophobe O-ethyl-S-(1-méthoxycarbonyl)ethyl dithiocarbonate couplé à un oligomère d'acrylamide, de degré de polymérisation visé étant de DP<sub>n</sub>=7.

### 1-2) Agent RAFT (PAM<sub>7</sub>-X)

Le protocole de synthèse du macro-agent RAFT est reporté dans le chapitre 2. Le degré de polymérisation DP<sub>n</sub> du macro-agent RAFT a été déterminé par RMN du proton <sup>1</sup>H selon les attributions reportées en **Figure 2**.



**Figure 2 :** Spectre RMN <sup>1</sup>H du macro-agent RAFT PAM<sub>7</sub>-X

Les intégrales des protons sont définies comme étant :

$$I_1 = k \times 3 \times a$$

**(Equation 1)**

$$I_2 = k \times 3 \times b$$

**(Equation 2)**

$$I_3 = k \times (c + 2 \times d + e + d')$$

$$= k \times (x + 2 \times (n - 1) + (n - 1) + x) \quad \text{(Equation 3)} \quad I_4 = k \times 3 \times f \quad \text{(Equation 4)}$$

$$I_5 = k \times g \quad \text{(Equation 5)} \quad I_6 = k \times 2 \times h \quad \text{(Equation 6)}$$

Avec  $k$  la constante de proportionnalité,  $a, b, c, d, d', e, f, g,$  et  $h$  les différents types de proton,  $n$  le nombre total d'unités monomères et  $x$  la quantité de bouts de chaîne.

Par une résolution mathématique de l'**Equation 3**, le degré de polymérisation est défini comme étant le rapport entre le nombre total d'unités monomères  $n$  et le nombre de bouts de chaîne  $x$  (en choisissant l'intégrale des protons  $f$  ( $I_4$ ) comme bout de chaîne référent) :

$$DP_n = \frac{n}{x} = \frac{I_3 - 2 \times \frac{I_4}{3} + 1}{I_4/3} \quad \text{(Equation 7)}$$

Le degré de polymérisation calculé d'après le spectre reporté en **Figure 2** est égal à 7,35. L'**Equation 8** reporte le calcul de la masse molaire moyenne en nombre du macro-agent synthétisé :

$$M_{n,PAM_7-X} = DP_n \times M_{\text{unité monomère}} + M_{\text{bout de chaîne}} \quad \text{(Equation 8)}$$

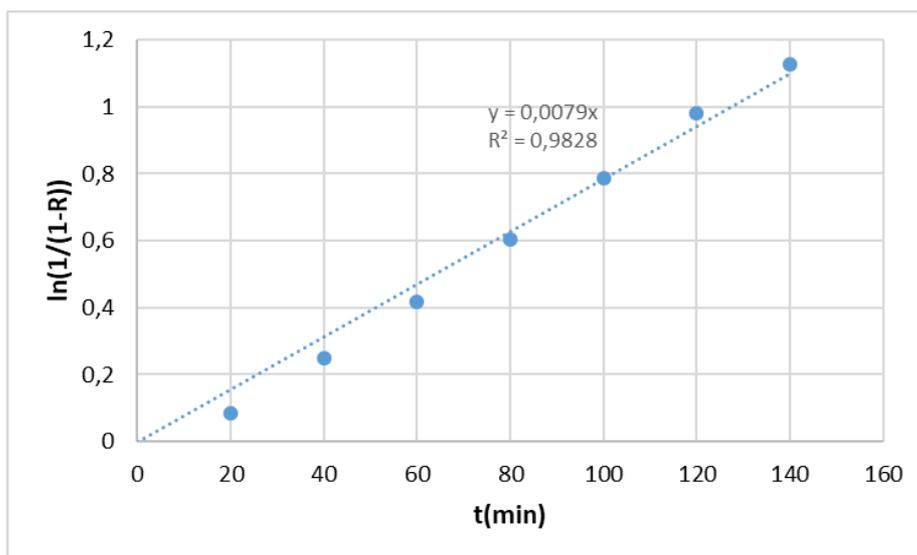
avec  $DP_n$  le degré de polymérisation,  $M_{\text{unité monomère}}$  et  $M_{\text{bout de chaîne}}$  les masses molaires de l'unité monomère (acrylamide : 71 g/mol) et des bouts de chaîne (208 g/mol) respectivement.

**La masse molaire moyenne du macro-agent RAFT PAM<sub>7</sub>-X synthétisé est de 730 g/mol.**

Cette masse molaire moyenne est utilisée dans le calcul des masses molaires théoriques présentés dans les paragraphes suivants.

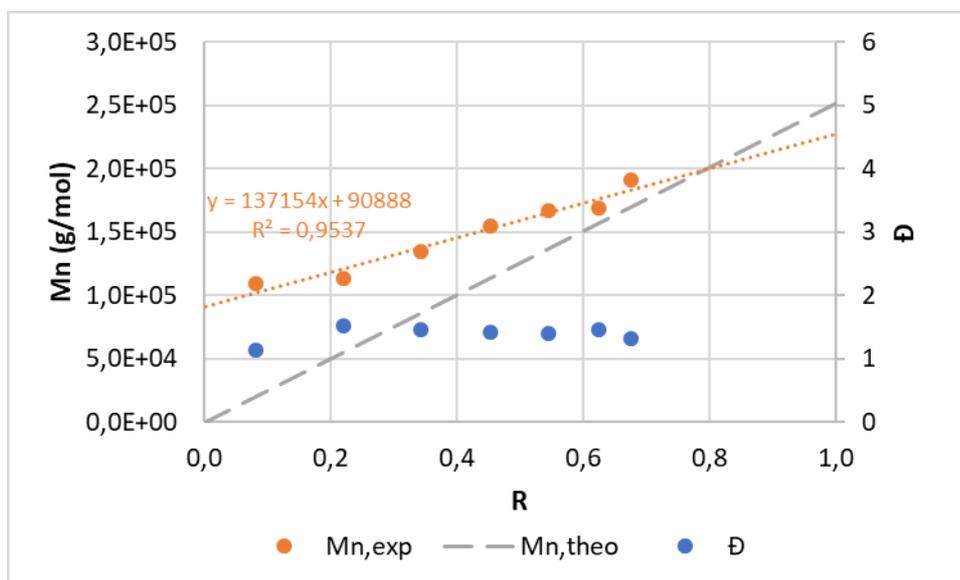
### 1-3) Cinétique de polymérisation

Afin de vérifier le caractère contrôlé de cette polymérisation RAFT/MADIX, une étude cinétique sur un PAM de masse molaire moyenne  $M_n$  théorique visée à rendement quantitatif ( $R=1$ )  $M_n = 2,7 \times 10^5$  g/mol a été réalisée. Plusieurs prélèvements du milieu réactionnel ont été réalisés à 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 et 140 minutes et analysés simultanément en CES et RMN afin de déterminer leur distribution de masse molaire et la conversion (cf. chapitre 2). La cinétique de la polymérisation doit répondre à deux critères : la linéarité de l'évolution logarithmique du rendement en fonction du temps et la linéarité de la masse molaire en fonction du rendement de polymérisation. Ces deux critères sont vérifiés en **Figure 3** et **Figure 4**.



**Figure 3 :** Cinétique de polymérisation RAFT/MADIX de l'acrylamide pour  $M_n$  théorique visée ( $R=1$ ) à  $2,7 \times 10^5$  g/mol ( $[AM]_0=2$  mol/L,  $[APS]_0/[PAM7-X]_0=0,17$  à  $60^\circ\text{C}$  pendant 2h)

La courbe  $\ln([M]_0/[M]) = \ln(1/(1-R)) = f(t)$  suit une progression linéaire sur la gamme de conversion 0-0,68, traduisant le contrôle de la polymérisation. La concentration en espèces actives au cours de la polymérisation est constante. L'allure ne montre ni phase d'inhibition, ni formation/présence de réactions de terminaison irréversibles.



**Figure 4 :** Dispersités et masses molaires moyennes en nombre expérimentales (CES) et théoriques durant la cinétique de polymérisation RAFT/MADIX de l'acrylamide pour  $M_n$  théorique visée ( $R=1$ ) à  $2,7 \times 10^5$  g/mol ( $[AM]_0=2$  mol/L,  $[APS]_0/[PAM7-X]_0=0,17$  à  $60^\circ\text{C}$  pendant 2h)

La **Figure 4** reporte des dispersités aux alentours de 1,5 et une évolution linéaire de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale en fonction de la conversion. Cependant, de hautes masses molaires sont observées dès les faibles rendements.

Il convient ici de discuter de la constante de transfert de l'agent RAFT ( $C_{tr,RAFT}$ ) qui peut influencer les valeurs de masses molaires. Elle varie avec la nature des groupements Z et R de l'agent RAFT et avec le monomère polymérisé, comme reporté par le modèle de Mueller *et al.* [1995] et les travaux de Destarac [2011]. Un système est dit idéal lorsque la consommation de l'agent RAFT est instantanée et a lieu avant le début de la propagation. Les masses molaires expérimentales se superposent aux masses molaires théoriques qui sont définies par l'**Equation 9** :

$$M_{n,theo} = \frac{[M]_0}{[RAFT]_0} \times R \times M_M + M_{n,PAM7-X} \quad \text{(Equation 9)}$$

avec  $[M]_0$ ,  $[RAFT]_0$  les concentrations en monomères et agent RAFT (mol/L) à  $t=0$  respectivement,  $R$  la conversion,  $M_M$  et  $M_{n,PAM7-X}$  les masses molaires du monomère et de l'agent RAFT PAM7-X (g/mol) respectivement.

Par opposition, le système non idéal considère l'effet de  $C_{tr,RAFT}$  sur le contrôle des masses molaires. La constante de transfert à l'agent RAFT  $C_{tr,RAFT}$ , liée à la constante de vitesse de transfert  $k_{tr,RAFT}$  et à la constante de vitesse de propagation  $k_p$ , est définie par l'**Equation 10** :

$$C_{tr,RAFT} = \frac{k_{tr,RAFT}}{k_p} \quad \text{(Equation 10)}$$

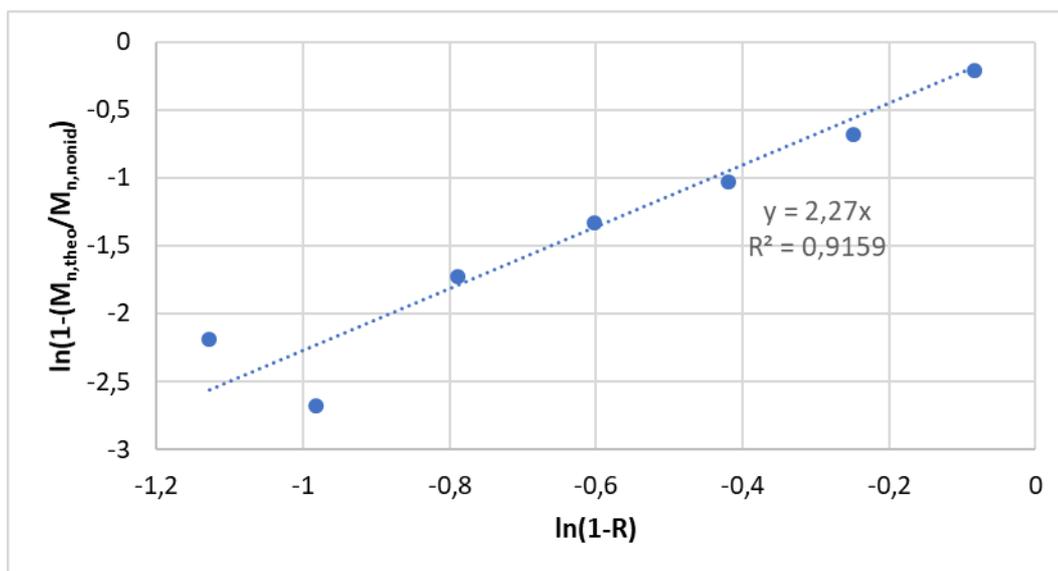
La vitesse de consommation de l'agent RAFT et la vitesse des échanges entre espèces actives et dormantes dictent les dispersités et les masses molaires [Destarac 2011],[Mueller *et al.* 1995]. Une masse molaire en nombre théorique non-idéale ( $M_{n,nonid}$ ) est ici définie (**Equation 11**) avec la conversion expérimentale et la constante de transfert telle que:

$$M_{n,nonid} = \frac{1}{1 - (1 - R)^{C_{tr,RAFT}}} \times \frac{[M]_0}{[RAFT]_0} \times R \times M_M + M_{n,PAM7-X} \quad \text{(Equation 11)}$$

La détermination de la constante de transfert peut se faire à l'aide de l'**Equation 12** et est reportée graphiquement (**Figure 5**) avec :

$$\ln \left( 1 - \frac{M_{n,theo}}{M_{n,nonid}} \right) = C_{tr,RAFT} \ln(1 - R) \quad \text{(Equation 12)}$$

avec  $M_{n,theo}$  la masse molaire théorique calculée sans la constante de transfert (**Equation 9**),  $M_{n,nonid}$  la masse molaire non-idéale (**Equation 11**) qui est assimilée à la masse molaire expérimentale,  $C_{tr,RAFT}$  la constante de transfert à l'agent RAFT et  $R$  la conversion.



**Figure 5 :** Détermination de la constante de transfert via la cinétique de polymérisation RAFT/MADIX de l'acrylamide pour  $M_n$  théorique visée ( $R=1$ ) à  $2,7 \times 10^5$  g/mol ( $[AM]_0=2$  mol/L,  $[APS]_0/[PAM7-X]_0=0,17$  à  $60^\circ\text{C}$  pendant 2h)

La **Figure 5** permet la détermination de la constante de transfert,  $C_{tr,RAFT} = 2,27$ . Cette valeur confirme des conditions favorables au contrôle ( $C_{tr,RAFT} > 1$ ), l'agent de transfert étant consommé plus rapidement que le monomère. Pourtant, la faible valeur ( $C_{tr,RAFT} < 10$ ) explique aussi l'écart à la valeur théorique observée aux faibles conversions (début de la polymérisation) correspondant au temps nécessaire à la consommation totale de l'agent de transfert. L'avancement de la polymérisation permet de tendre vers les masses molaires théoriques. Les dispersités, reportées en **Figure 4**, restent inférieures malgré tout à 1,5 et une faible diminution est observée avec la conversion. Ces résultats confirment que la constante de transfert au polymère est favorable au contrôle.

Dans la suite de ce manuscrit, on reportera pour les PAM, les masses molaires  $M_{n,nonid}$  calculées avec  $C_{tr,RAFT}=2,27$  selon l'**Equation 11**. Les polymérisations sont toutes contrôlées par l'agent RAFT nommé PAM7-X.

#### 1-4) Caractérisation des polyacrylamides modèles

Dans l'objectif d'obtenir une gamme de polyacrylamides de référence pour les études physico-chimiques qui couvre un large domaine de masses molaires ( $10^4$ - $10^6$  g/mol), une série de 8 PAMs a été synthétisée suivant la méthode présentée ci-dessus en ajustant le rapport  $[AM]_0/[RAFT]_0=[AM]_0/[PAM7-X]_0$  de 520 à 22 000 pour une concentration en  $[AM]_0$  constante fixée à 2 mol/L et un temps de polymérisation de 120 min (sauf pour PAM6 avec  $[AM]_0=1,4$  mol/L et PAM120  $[AM]_0=2,8$  mol/L).

La caractérisation des polyacrylamides a été réalisée par RMN (conversion) et CES (masses molaires moyennes et dispersité) suivant le protocole décrit au chapitre 2. Dans le **Tableau 1**, les résultats de

conversion, de masses molaires moyennes  $M_{n,nonid}$ ,  $M_{n,exp}$  et  $M_{w,exp}$  ainsi que les dispersités sont reportées.

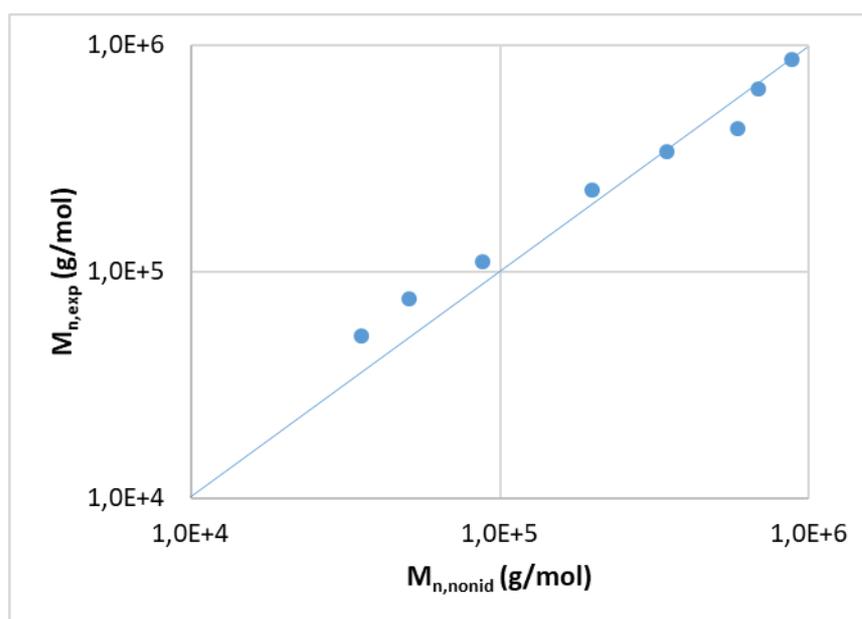
**Tableau 1:** Caractéristiques des polyacrylamides modèles synthétisés en RAFT/MADIX en présence de l'agent RAFT PAM<sub>7-X</sub> avec les conversions  $R$ , masses molaires moyennes en nombre non-idéales  $M_{n,nonid}$ , expérimentales  $M_{n,exp}$ , masses molaires moyennes en masse expérimentales  $M_{w,exp}$  et les dispersités (colonnes : 804-805-806, solvant : 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8, débit : 0,5mL/min, température : 30°C)

Echantillon	$[AM]_0/[PAM_{7-X}]_0$	Conversion R	$M_{n,nonid}$ (g/mol)	$M_{n,exp}$ (g/mol)	$M_{w,exp}$ (g/mol)	Đ
<b>PAM6</b>	$5,2 \times 10^2$	0,92	$3,6 \times 10^4$	$5,2 \times 10^4$	$6,3 \times 10^4$	1,22
<b>PAM9</b>	$7,4 \times 10^2$	0,95	$5,1 \times 10^4$	$7,6 \times 10^4$	$9,1 \times 10^4$	1,19
<b>PAM14</b>	$1,4 \times 10^3$	0,80	$8,8 \times 10^4$	$1,1 \times 10^5$	$1,4 \times 10^5$	1,23
<b>PAM30</b>	$3,7 \times 10^3$	0,69	$2,0 \times 10^5$	$2,3 \times 10^5$	$3,0 \times 10^5$	1,33
<b>PAM49</b>	$7,4 \times 10^3$	0,60	$3,5 \times 10^5$	$3,4 \times 10^5$	$4,9 \times 10^5$	1,43
<b>PAM67</b>	$1,5 \times 10^4$	0,30	$5,9 \times 10^5$	$4,3 \times 10^5$	$6,7 \times 10^5$	1,56
<b>PAM89</b>	$1,5 \times 10^5$	0,49	$6,8 \times 10^5$	$6,4 \times 10^5$	$8,9 \times 10^5$	1,38
<b>PAM120</b>	$2,2 \times 10^4$	0,37	$8,8 \times 10^5$	$8,7 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$	1,37

Pour atteindre les gammes de masses molaires visées, le rapport  $[AM]_0/[PAM_{7-X}]_0$  a été ajusté avec  $[AM]_0$  constante et fixée à 2mol/L. La concentration en PAM<sub>7-X</sub> peut alors être très faible pour les hautes masses molaires et peut entraîner une diminution de la conversion.

Les masses molaires en masse expérimentales sont comprises dans une gamme de  $6,3 \times 10^4$  à  $1,2 \times 10^6$  g/mol. Les dispersités sont comprises entre 1,19 et 1,56 et sont en accord avec les résultats obtenus ci-dessus pour l'étude cinétique de la polymérisation du PAM.

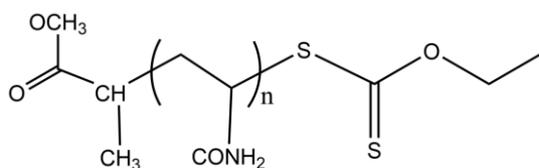
La **Figure 6** montre un bon accord entre les masses molaires moyennes en nombre expérimentales et les masses molaires moyennes en nombre théoriques non-idéales validant le calcul des masses en tenant compte de la constante de transfert  $C_{tr,RAFT}=2,27$ . Le caractère contrôlé de la polymérisation est aussi confirmé ici.



**Figure 6 :** Confrontation des masses molaires moyennes en nombre expérimentales et théoriques non-idéales pour la synthèse des polyacrylamides modèles

### 1-5) Fonction de distribution et fonctionnalité (ICP-QQQ-MS/MS)

Les polyacrylamides polymérisés avec l'agent RAFT PAM<sub>7</sub>-X sont des polymères fonctionnalisés. Ils possèdent à une des extrémités de leur chaîne macromoléculaire un groupement réactif capable d'amorcer une polymérisation ultérieure. Dans notre cas, lorsque la polymérisation a été contrôlée, sans réaction de terminaison réversible, c'est le groupement  $-S-(C=S)-O-C-CH_2-CH_3$  avec deux atomes de soufre qui termine la chaîne (**Figure 7**).



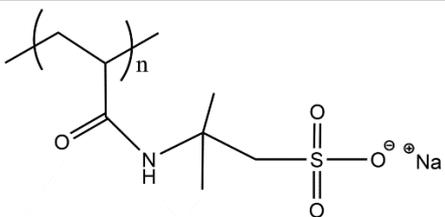
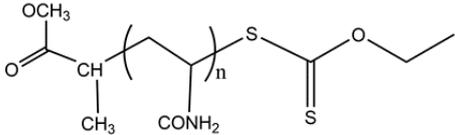
**Figure 7 :** Polyacrylamide obtenu après polymérisation présentant le groupement  $-S-(C=S)-O-C-CH_2-CH_3$  à une extrémité de la chaîne

Complémentairement à l'analyse CES, des analyses élémentaires en soufre par ICP-QQQ-MS/MS ont été effectuées afin d'observer le bon contrôle de la polymérisation. L'analyse du soufre par des instruments ICP-MS conventionnels est problématique en raison du potentiel élevé d'ionisation de l'élément. Cela réduit la sensibilité en grande partie à cause des interférences polyatomiques intenses qui affectent tous les isotopes du soufre. Ainsi, l'isotope principal du soufre ( $^{32}\text{S}$ , abondance de 95,04%) est affecté par une interférence intense des ions polyatomiques, y compris  $^{16}\text{O}_2^+$  et  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$ . En utilisant

un instrument ICP-MS triple quadripôle en mode MS/MS (ICP-QQQ-MS/MS) on peut utiliser l'oxygène ( $O_2$ ) comme gaz de réaction, pour un « mass shift » des ions  $^{32}S^+$  en ions  $SO^+$  à  $m/z$  48, évitant ainsi les interférences à  $m/z$  32, et permettre le dosage du soufre au sein des polymères. L'ICP-MS est une technique qui mesure les éléments à des concentrations très faibles, et c'est ce que nous avons voulu exploiter ici avec le dosage du soufre aux extrémités de chaînes de masses molaires élevées, jusqu'à plus d'un million de g/mol. La détection des bouts de chaînes dans ces conditions est impossible avec des techniques usuelles telles que la RMN.

Les analyses des polymères effectuées par ICP-QQQ-MS/MS sont reportées dans le **Tableau 2** avec leurs structures théoriques :

**Tableau 2** : Structures, noms et masses molaires moyennes en nombre expérimentales  $M_{n,exp}$  (ou masse molaire de l'unité monomère) des échantillons analysés en ICP-QQQ-MS/MS

Structure théorique	Nom de l'échantillon	$M_{n,exp}$ (g/mol) (* $M_{\text{unité monomère}}$ )
	PAMPS-Na	*229
	PAM14	$1,1 \times 10^5$
	PAM30	$2,3 \times 10^5$
	PAM49	$3,4 \times 10^5$
	PAM67	$4,3 \times 10^5$
	PAM89	$6,4 \times 10^5$

En l'absence de polymères de référence certifiés commerciaux, un polymère possédant un atome de soufre par unité monomère répétitive, le PAMPS-Na, a été analysé. La concentration en soufre est pour cet exemple bien plus élevée que pour les PAMs mais doit nous permettre de valider la méthode du dosage. La fonctionnalité  $f_{PAMPS-Na}$  de l'unité monomère est décrite par :

$$f_{\text{PAMPS-Na}} = \frac{C_S \times M_{\text{unité monomère}}}{C_{\text{polym}} \times M_S} \times \frac{1}{N_S} \quad \text{(Equation 13)}$$

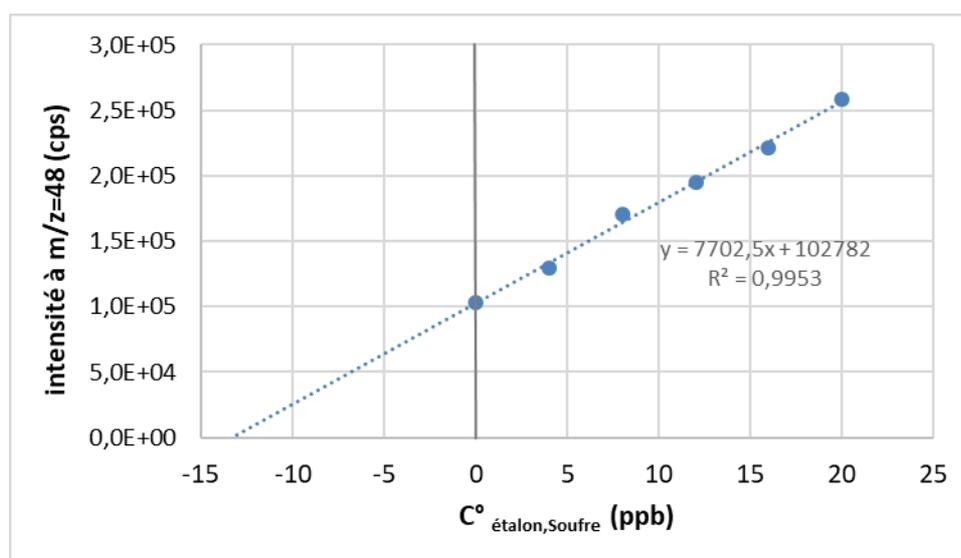
avec  $C_{\text{polym}}$  la concentration en polymère (g/L),  $C_S$  la concentration en soufre détectée (g/L),  $M_{\text{unité monomère}}$  la masse molaire de l'unité monomère (g/mol),  $M_S$  la masse molaire en soufre (g/mol) et  $N_S$  le nombre de soufre par unité monomère (ici,  $N_S=1$ ).

Cinq polyacrylamides (PAM14, PAM30, PAM49, PAM67, PAM89), théoriquement porteurs de deux atomes de soufre à l'une des extrémités de chaîne, ont été analysés. La fonctionnalité  $f$  des chaînes s'exprime alors selon l'Equation 14 :

$$f = \frac{C_S \times M_{n,\text{exp}}}{C_{\text{polym}} \times M_S} \times \frac{1}{N_S} \quad \text{(Equation 14)}$$

avec  $C_{\text{polym}}$  la concentration en polymère (g/L),  $C_S$  la concentration en soufre détectée (g/L),  $M_{n,\text{exp}}$  la masse molaire moyenne en nombre expérimentale du polymère (g/mol),  $M_S$  la masse molaire en soufre (g/mol) et  $N_S$  le nombre de soufre présent à l'extrémité de la chaîne (ici  $N_S=2$ ).

La méthode des ajouts dosés a été employée pour déterminer le soufre présent dans le polymère. Un étalon interne en soufre a été ajouté à différentes concentrations pour une même concentration en polymère. En traçant l'intensité des signaux à  $m/z=48$  en fonction de la concentration en soufre (Figure 8), l'extrapolation à  $y=0$  permet de remonter à la concentration en soufre dans le polymère (en valeur absolue).



**Figure 8 :** Détermination de la concentration en soufre du PAM30 par l'intensité des signaux à  $m/z=48$  au travers de solutions de polymère PAM30 à différentes concentrations en étalon soufre

Dans le **Tableau 3** sont rassemblées les concentrations en soufre détectées pour chaque polymère ainsi que les fonctionnalités calculées à l'aide de l'**Equation 13** et de l'**Equation 14**.

**Tableau 3 :** Concentrations en polymère préparées et en soufre détectées en ICP-QQQ-MS/MS et fonctionnalités calculées pour les PAMPS-Na, PAM14, PAM30, PAM49, PAM67 et PAM89

Echantillon	$C^{\circ}_{\text{polym}}$ (g/L)	$C^{\circ}_{\text{S,détectée}}$ (g/L)	Fonctionnalité $f$
<b>PAMPS-Na</b>	$7,20 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-5}$	1,00
<b>PAM14</b>	$2,10 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-5}$	0,89
<b>PAM30</b>	$4,70 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-5}$	1,00
<b>PAM49</b>	$7,60 \times 10^{-2}$	$1,39 \times 10^{-5}$	0,98
<b>PAM67</b>	$1,05 \times 10^{-1}$	$1,42 \times 10^{-5}$	0,91
<b>PAM89</b>	$1,38 \times 10^{-1}$	$1,33 \times 10^{-5}$	0,97

Concernant le PAMPS-Na, qui est l'échantillon que nous considérons ici comme référence, la fonctionnalité calculée est égale à 1,00 comme attendu. Cette fonctionnalité est due au fait qu'un atome de soufre est présent à chaque unité monomère du polymère. Ce résultat montre le potentiel et la fiabilité de cette technique de dosage de soufre par la méthode de spectrométrie de masse.

Pour les polyacrylamides, les fonctionnalités sont comprises entre 0,89 et 1 et ce résultat n'est pas corrélé à la masse molaire des polymères.

Afin de visualiser et de quantifier les chaînes qui auraient subi des terminaisons irréversibles durant la polymérisation, une estimation de la fonctionnalité moyenne peut être calculée en fixant une masse molaire seuil ( $M_{\text{seuil}}$ ) en dessous de laquelle les chaînes auraient subi des terminaisons irréversibles.

Pour ce faire, à chaque polymère on utilise :

- les fonctions de distribution en nombre  $F_n(\log M)$  et en masse  $F_w(\log M)$  retraitées desquelles sont extraites les courbes de distribution cumulatives en nombre  $I_n(\log M)$  et en masse  $I_w(\log M)$  (cf. chapitre 2)
- la fonctionnalité moyenne  $f_n$  des chaînes de masse molaire  $M$  est définie à partir de  $f_i$  la fonctionnalité des  $n_i$  chaînes de masses  $w_i$  et de masse molaire  $M_i$

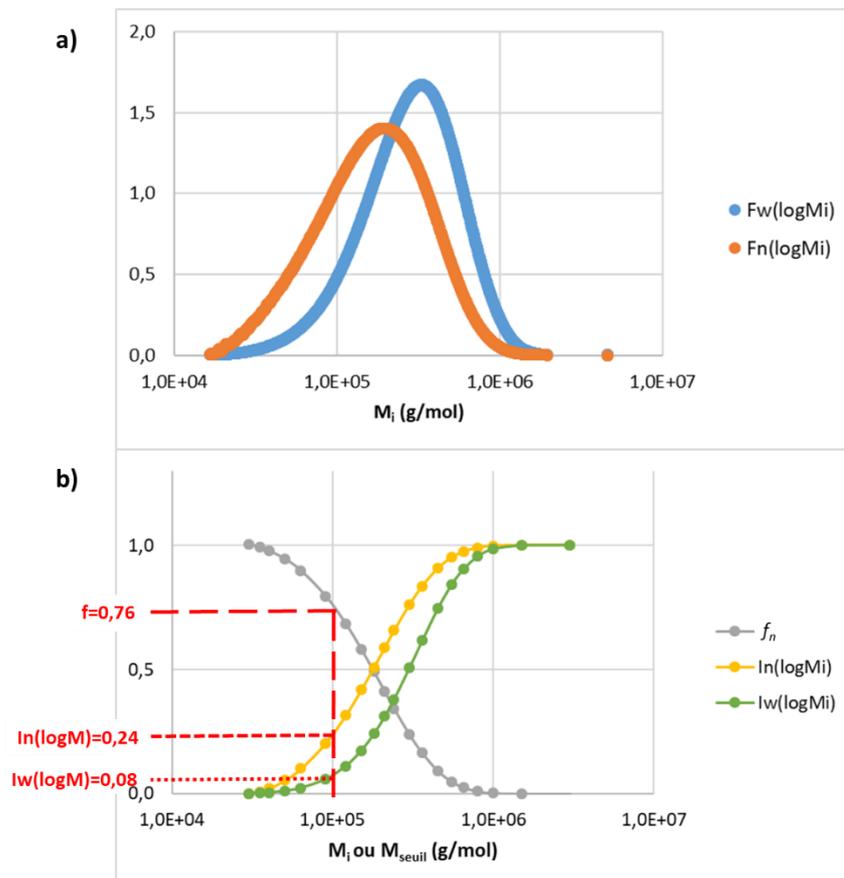
$$f_n = \frac{\sum f_i n_i}{\sum n_i} = \frac{\sum f_i w_i / M_i}{\sum w_i / M_i} \quad (\text{Equation 15})$$

On considère alors un système binaire tel que :

- $f_i=1$  pour les chaînes dormantes, fonctionnalisées à l'une de leur extrémité par le groupe  $-\text{S}-(\text{C}=\text{S})-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  du macro-agent RAFT PAM<sub>7</sub>-X ( $M_i > M_{\text{seuil}}$ )
- $f_i=0$  pour les chaînes mortes après réaction de terminaison irréversible ( $M_i < M_{\text{seuil}}$ )

La fonctionnalité moyenne  $f_n$  peut être calculée à partir des fonctions de distribution en nombre ou en masse en appliquant ce système binaire à l'ensemble des masses molaires  $M_i$  de la distribution (**Equation 15**).

La **Figure 9** illustre la démarche avec le cas du PAM30. Elle reporte les courbes de distribution différentielle en masse  $F_w(\log M)$  et en nombre  $F_n(\log M)$  (**Figure 9a**) et les cumulatives en nombre  $I_n(\log M)$  et en masse  $I_w(\log M)$  (**Figure 9b**) ainsi que les fonctionnalités moyennes calculées selon le système binaire présenté ci-dessus.



**Figure 9:** a) Courbes de distribution différentielle en masse  $F_w(\log M)$  et en nombre  $F_n(\log M)$  pour le polyacrylamide 30  
 b) Fonctionnalités moyennes  $f_n$  (gris) et les cumulatives  $I_n(\log M)$  et  $I_w(\log M)$  calculées avec le critère  $M_i > M_{\text{seuil}}$  alors  $f_n=1$  sinon  $f_n=0$  pour le polyacrylamide PAM30

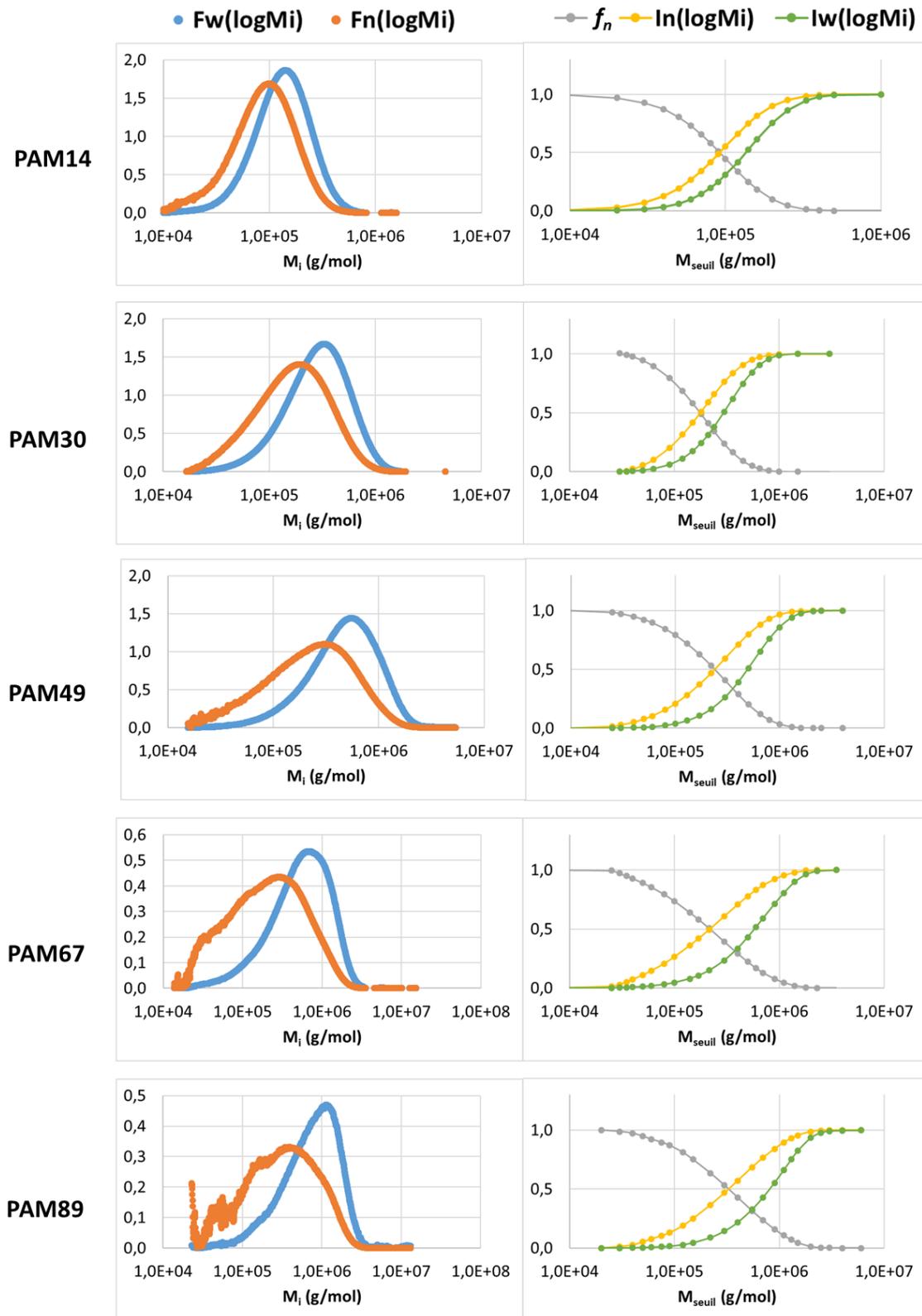
Par exemple, en **Figure 9b)** on considère que dans notre échantillon, la masse molaire seuil  $M_{\text{seuil}}$  est égale à  $1,0 \times 10^5$  g/mol. On pose comme hypothèse que la perte de fonctionnalité s'opère préférentiellement sur les faibles masses molaires, ainsi :

- Les chaînes de masses  $M_i < M_{\text{seuil}} = 1,0 \times 10^5$  g/mol sont mortes par terminaison irréversible ( $f_n = 0$ ), cela équivaut à 24% en nombre et 8% en masse de chaînes mortes dans l'échantillon.
- Les chaînes de masses  $M_i > M_{\text{seuil}} = 1,0 \times 10^5$  g/mol sont dormantes, terminées par le groupe  $-S-(C=S)-O-C-CH_2-CH_3$  du macro-agent RAFT PAM<sub>7</sub>-X ( $f_n = 1$ ), cela équivaut à 76% en nombre et 92% en masse dans notre échantillon.
- Dans ces conditions, en considérant  $M_{\text{seuil}}$  égale à  $1,0 \times 10^5$  g/mol, la fonctionnalité moyenne  $f_n$  de notre échantillon est égale à 0,76.

La **Figure 10** représente les courbes de distribution différentielle pondérale et numérale pour chaque polyacrylamide analysé en ICP-QQQ-MS/MS (PAM14, PAM30, PAM49, PAM67, PAM89), les courbes de distribution cumulative  $I_n$  et  $I_w$  ainsi que les fonctionnalités moyennes  $f_n$  calculées suivant  $M_{\text{seuil}}$ .

On remarque que les courbes de distribution en masse et en nombre pour le PAM14 sont relativement symétriques, une légère dissymétrie est observée pour les courbes de distribution en nombre quand la masse molaire du polymère augmente (du PAM14 au PAM89).

Les courbes de distribution cumulative  $I_n(\log M)$  et  $I_w(\log M)$  restent quant à elles similaires quelles que soient les masses étudiées, avec un écart légèrement plus prononcé entre  $I_n(\log M)$  et  $I_w(\log M)$  lorsque la masse molaire du polymère augmente. Les variations de la fonctionnalité moyenne permettent de déterminer les masses molaires seuils et leurs proportions en nombre et en masse à partir des fonctionnalités déterminées en ICP-QQQ-MS/MS.



**Figure 10 :** Courbes de distribution différentielle en masse  $F_w(\log M)$  et en nombre  $F_n(\log M)$  ; fonctionnalités  $f_n$ , cumulatives  $I_n(\log M)$  et  $I_w(\log M)$  calculées avec le critère si  $M_i > M_{seuil}$  alors  $f_n = 1$  sinon  $f_n = 0$  pour l'ensemble des polyacrylamides analysés

Le **Tableau 4** reporte les fonctionnalités moyennes déterminées par ICP-QQ-MS/MS, les masses molaires seuils correspondantes à cette fonctionnalité en dessous desquelles les chaînes sont mortes, avec les pourcentages de chaînes mortes en nombre  $I_n(\log M)$  (%) et en masse  $I_w(\log M)$  (%) pour chaque polymère analysé.

**Tableau 4 :** Caractéristiques des chaînes mortes (masses molaires seuils, pourcentages des cumulatives en nombre et en masse) d'après la fonctionnalité moyenne ( $f_n$ ) obtenue par ICP-QQQ-MS/MS pour l'ensemble des polyacrylamides analysés

Echantillon	Fonctionnalité $f_n$	$M_{\text{seuil}}$ (g/mol)	$I_n(\log M)$ (%)	$I_w(\log M)$ (%)	$M_{\text{seuil}}/M_{n,\text{exp}}$
<b>PAM14</b>	0,89	$3,6 \times 10^4$	10,3	2,38	0,324
<b>PAM30</b>	1,00	$3,0 \times 10^4$	0,00	0,09	0,133
<b>PAM49</b>	0,98	$2,5 \times 10^4$	1,66	0,11	0,073
<b>PAM67</b>	0,91	$4,4 \times 10^4$	8,71	0,88	0,102
<b>PAM89</b>	0,97	$4,1 \times 10^4$	2,97	0,19	0,064

Les masses molaires seuils sont très faibles au regard des masses molaires moyennes en nombre des échantillons et n'augmentent pas avec la masse molaire du polymère. Le rapport  $M_{\text{seuil}}/M_{n,\text{exp}}$  montre bien que les masses molaires seuils sont faibles par rapport à la masse molaire moyenne en nombre du polymère. Pour tous les polyacrylamides, les pourcentages en nombre et en masse de chaînes mortes sont compris entre 0 et 10,3% et 0,11 et 2,4% respectivement. Ces valeurs sont très satisfaisantes pour des polymères de hautes masses molaires obtenues en polymérisation radicalaire contrôlée.

Il reste tout de même à noter que notre raisonnement repose sur l'hypothèse de la prépondérance de chaînes mortes aux faibles masses molaires. Pour aller plus loin dans cette étude, il serait intéressant de collecter plusieurs fractions à l'issue de l'analyse chromatographique et de les analyser en ICP-QQQ-MS/MS afin d'atteindre la fonctionnalité moyenne de chacune des fractions. Cette étude complémentaire permettrait de déterminer les fonctionnalités sur des gammes de masses molaires réduites et de visualiser la gamme de masses molaires où la perte de contrôle a lieu.

## 2) Les copolymères statistiques (P(AM-stat-AANa))

La deuxième famille de microstructure synthétisée dans ces travaux a été celle des copolymères statistiques. Ce paragraphe présente la détermination des rapports de réactivité puis la caractérisation des polymères modèles.

### 2-1) Détermination des rapports de réactivité

Les rapports de réactivité permettent de comprendre les mécanismes de polymérisation et de connaître la réactivité d'un monomère vis-à-vis de l'autre.

Afin de déterminer les rapports de réactivité de l'acrylamide et de l'acide acrylique, une étude cinétique a été réalisée sur trois ratios d'AM-AA (70-30, 50-50, 30-70) pour une masse molaire théorique visée ( $R=1$ ) de  $2,5 \times 10^5$  g/mol. La démarche utilisée est détaillée pour le ratio 70-30.

Plusieurs prélèvements du milieu réactionnel ont été réalisés à 0, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 90 et 120 minutes et analysés par RMN du proton.

Afin de pouvoir utiliser l'équation de composition (**Equation 16**), les fractions molaires des monomères acrylamide  $f_{AM}$  et acide acrylique  $f_{AA}$  dans la solution ainsi que les fractions molaires acrylamide  $F_{AM}$  et acide acrylique  $F_{AA}$  dans le copolymère doivent être déterminées.

$$F_{AM} = \frac{r_{AM}f_{AM}^2 + f_{AM}f_{AA}}{r_{AM}f_{AM}^2 + 2f_{AM}f_{AA} + r_{AA}f_{AA}^2} \quad \text{(Equation 16)}$$

avec  $r_{AM}$  et  $r_{AA}$  les rapports de réactivité de l'acrylamide et de l'acide acrylique respectivement.

Soit le bilan de matière et les terminologies suivants :

	Monomère AM	+	Monomère AA	→	Copo AM-AA
t = 0	a <sub>0</sub>		b <sub>0</sub>		0
t	a		b		AB

avec  $a_0$ ,  $b_0$  et  $a$ ,  $b$  les nombres de moles des monomères AM et AA respectivement à  $t=0$  et à l'instant  $t$ , et  $AB$  le nombre de moles d'unités monomères AM et AA respectivement incorporées au copolymère AM-AA.

La fraction molaire en acrylamide  $f_{AM}$  et la conversion globale  $R$  sont définies par les **Equation 17** et **Equation 18** :

$$f_{AM} = \frac{a}{a+b} = 1 - f_{AA} \quad \text{(Equation 17)}$$

$$R = \frac{AB}{a+b+AB} \quad \text{(Equation 18)}$$

$f_{AM}$  peut être déterminées par RMN  $^1H$  telle que l'**Equation 19** et le rendement comme décrit au chapitre 2 avec les intégrales des monomères et du copolymère.

$$f_{AM} = \frac{I_{AM}}{I_{AM} + I_{AA}} \quad \text{(Equation 19)}$$

avec  $I_{AM}$  et  $I_{AA}$  les intégrales de l'acrylamide et de l'acide acrylique respectivement.

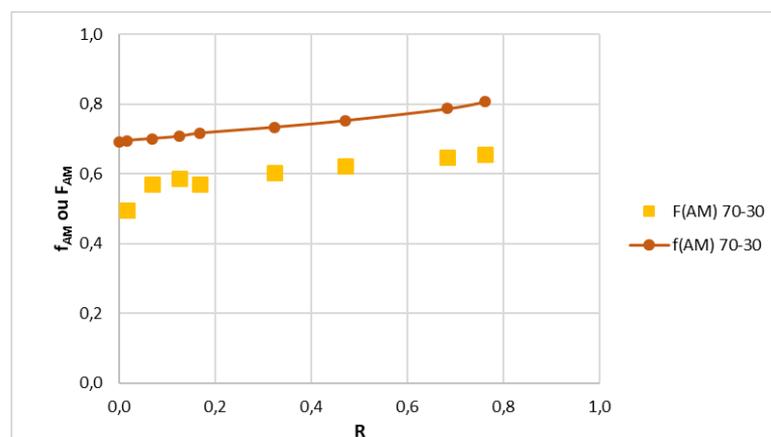
A l'instant  $t$  nous avons :

- $R$  moles d'unités monomères A et B dans le copolymère formé
- $(1-R)$  moles de monomères a et b restantes
- $f_{AM}$   $(1-R)$  moles de monomère a
- $f_{AA}$   $(1-R)$  moles de monomère b
- $f_{AM,t=0} - f_{AM}$   $(1-R)$  moles d'unités monomères A incorporé dans le copolymère AB
- $f_{AA,t=0} - f_{AA}$   $(1-R)$  moles d'unités monomères B incorporé dans le copolymère AB

Ainsi, les fractions en unités monomères AM et AA dans le copolymère sont définies par :

$$F_{AM,t} = \frac{f_{AM,t=0} - f_{AM,t} \times (1 - R)}{R} = 1 - F_{AA,t} \quad \text{(Equation 20)}$$

Sur la **Figure 11** sont présentées les proportions en monomères acrylamides et unités monomères acrylamides dans le copolymère en fonction de la conversion pour le ratio AM-AA de 70-30. On remarque que la composante  $F_{AM}$  augmente rapidement à très faible conversion puis suit une légère progression qui tend vers la composition initiale en monomère. La composante  $f_{AM}$  montre un enrichissement progressif du milieu réactionnel en AM qui est signe d'une différence de réactivité significative entre AM et AA.



**Figure 11 :** Fractions molaires en acrylamide  $f_{AM}$  et en unités acrylamide dans le copolymère  $F_{AM}$  lors de la copolymérisation statistique de l'acrylamide et de l'acide acrylique au ratio AM-AA=70-30 pour une masse molaire théorique visée ( $R=1$ ) de  $2,5 \times 10^5$  g/mol

La réactivité des deux monomères peut être évaluée par le diagramme de composition ou la méthode Finemann-Ross à des faibles conversions.

Pour chaque composition une interpolation des données a été faite à une même et unique conversion :  $R=0,1$ . Le **Tableau 5** résume les fractions  $f_{AM}$  et  $F_{AM}$  pour les trois ratios. A cette faible conversion, la composition du copolymère est plus forte en acide acrylique que la composition initiale du mélange de monomères, et ce quel que soit le ratio AM-AA utilisé.

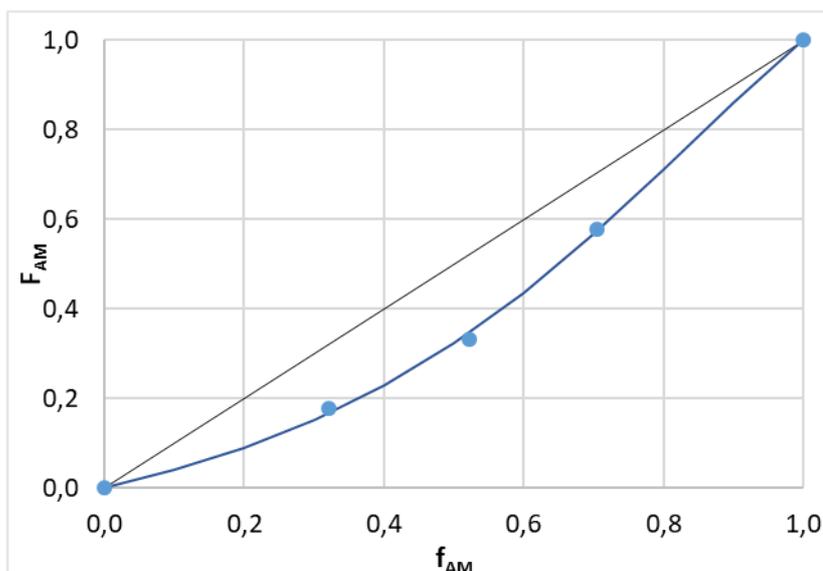
**Tableau 5 :** Composition du milieu réactionnel à  $R=0$  et par interpolation à  $R=0$  lors des copolymérisations statistiques d'acrylamide et d'acide acrylique au ratio AM-AA=70-30, 50-50 et 30-70 pour des masses molaires théoriques visées ( $R=1$ ) de  $2,5 \times 10^5$  g/mol

R	70-30		50-50		30-70	
	$f_{AM}$	$F_{AM}$	$f_{AM}$	$F_{AM}$	$f_{AM}$	$F_{AM}$
<b>0</b>	0,692	0	0,507	0	0,307	0
<b>0,1</b>	0,704	0,579	0,522	0,333	0,322	0,179

Deux méthodes ont été testées pour déterminer les rapports de réactivité : le diagramme de composition et la méthode Fineman-Ross.

- Diagramme de composition

Dans cette approche (**Figure 12**), les points établis à  $R=0,1$  sont reportés en diagramme de composition, l'**Equation 16** est utilisée avec un ajustement par itération. Ici, on obtient  $r_{AM} = 0,80 \pm 0,10$  et  $r_{AA} = 2,77 \pm 0,29$ .



**Figure 12 :** Diagramme de composition pour déterminer les rapports de réactivité de l'acrylamide et de l'acide acrylique à  $R=0,1$  selon l'Equation 16

- Méthode Fineman-Ross

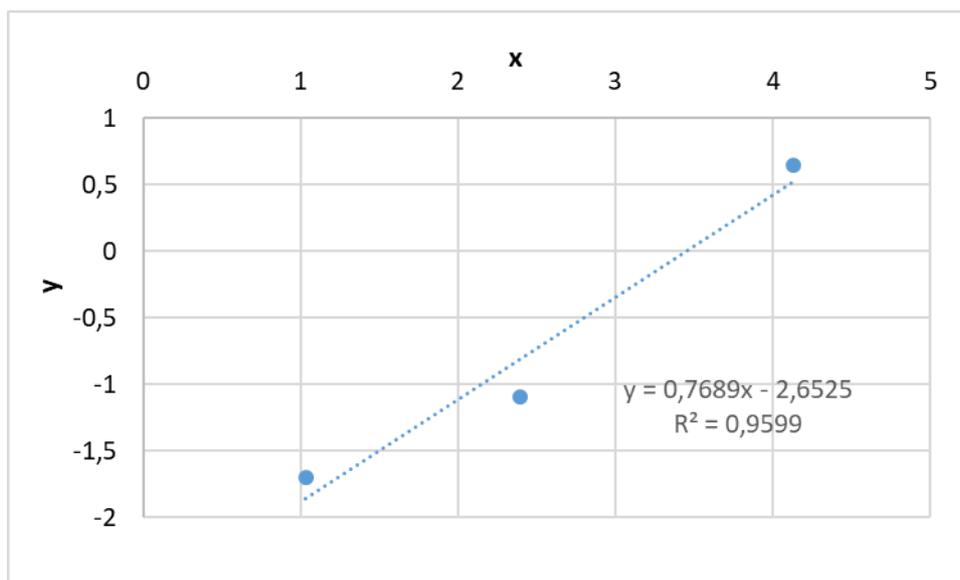
Dans cette approche, l'équation utilisée est la suivante :

$$\frac{f_A}{f_B} - \frac{f_A/f_B}{F_A/F_B} = r_A \frac{(f_A/f_B)^2}{F_A/F_B} - r_B \quad \text{(Equation 21)}$$

$$\text{avec } y = \frac{f_A}{f_B} - \frac{f_A/f_B}{F_A/F_B} \text{ et } x = \frac{(f_A/f_B)^2}{F_A/F_B} \text{ on a } y = r_A x - r_B$$

De la même manière les points à  $R=0,1$  sont utilisés pour établir le diagramme de Fineman-Ross. La pente et l'ordonnée à l'origine sont directement les rapports de réactivité (**Figure 13**). Ici, on obtient  $r_{AM} = 0,77 \pm 0,16$  et  $r_{AA} = 2,65 \pm 0,44$ .

Les deux approches conduisent à des rapports de réactivité du même ordre de grandeur. En faisant la moyenne et en gardant deux chiffres significatifs, nous avons  $r_{AM} = 0,79 \pm 0,13$  et  $r_{AA} = 2,71 \pm 0,37$ .  $r_{AA}$  est supérieur à 1, l'acide acrylique préférera réagir sur un même monomère que lui-même, on parle d'autopropagation. A contrario,  $r_{AM}$  est inférieur à 1, l'acrylamide réagira de préférence sur un autre monomère que lui-même (ici l'acide acrylique), on parle de propagation croisée.



**Figure 13 :** Diagramme de Fineman-Ross pour déterminer les rapports de réactivité de l'acrylamide et de l'acide acrylique à  $R=0,1$  selon l'Equation 21

Riahinezhad *et al.* [2013] ont obtenu les rapports de réactivité  $r_{AM}=1,33$  et  $r_{AA}=0,23$  pour un pH égal à 7 et ont reporté des rapports de réactivité de l'acrylamide et de l'acide acrylique en fonction du pH de plusieurs travaux. Le **Tableau 6** reporte les données en fonction du pH et des méthodes utilisées pour leurs déterminations. D'une manière générale, les valeurs des rapports de réactivité d'une copolymérisation dépendent des conditions expérimentales qui sont nombreuses : le choix du solvant, le pH du milieu, l'amorceur, la température, les concentrations de chaque composé, présence ou non d'un agent de transfert.

Cependant, une tendance apparaît : lorsque le pH est acide, le rapport de réactivité de l'acide acrylique est plus important que celui de l'acrylamide, et inversement lorsque le pH est basique. Elle est essentiellement due au fait que selon le pH l'acide acrylique peut se trouver sous différentes formes : ionisé ou non-ionisé.

**Tableau 6 :** Exemple de rapports de réactivité de la copolymérisation de l'acrylamide et de l'acide acrylique en fonction du pH et de la méthode de détermination

Méthode évaluation	pH	$r_{AM}$	$r_{AA}$	Ref
<b>Interception Mayo-Lewis</b>	2	0,25	0,92	[Ponratnam et Kapur, 1977]
	6	0,85	0,33	
	9	0,95	0,30	
	2,17	0,48	1,73	[Cabaness <i>et al.</i> 1971]
	6,25	1,32	0,35	
<b>Kelen Tüdös</b>	1,8	0,54	1,48	[Rintoul et Wandrey, 2005]
	2,7	0,69	1,34	
	6,2	2,5	0,39	
	8,8	3,05	0,42	
	6,25	1,32	0,35	
<b>Fineman-Ross</b>	Basic	3,76	0,28	[Vinu et Madras 2008]

Plus récemment, les travaux menés par Capasso Palmiero *et al.* [2016] ont permis d'étudier la réactivité de l'acrylamide et de l'acide acrylique en procédés de copolymérisation radicalaire RAFT et conventionnelle. Les rapports de réactivité obtenus sont les suivants :  $r_{AM} = 0,75$  et  $r_{AA} = 1,55$ . Le rapport de réactivité de l'acide acrylique, bien que supérieur à 1, est légèrement plus faible que celui obtenu dans notre étude mais cela peut s'expliquer par les conditions expérimentales utilisées. Nos polymérisations sont dans l'eau, à 60°C utilisant APS et PAM<sub>7</sub>-X comme amorceur et agent de transfert contre le diméthylsulfoxyde comme solvant, à 65°C et CPA et AVCA comme amorceur et agent de transfert dans leur étude.

La composition de la microstructure, c'est-à-dire la position des unités monomères AM et AA le long de la chaîne, peut être évaluée par les rapports de réactivité et par des probabilités [Lateulade *et al.* 2006].

Quatre cas de probabilité et de répartition sont possibles le long de la chaîne :

- $p_{AMAM}$  : une unité monomère AM est suivie d'une unité monomère AM

$$p_{AMAM} = \frac{r_{AM}f_{AM}}{r_{AM}f_{AM} + f_{AA}} \quad \text{(Equation 22)}$$

- $p_{AMAA}$  : une unité monomère AM est suivie d'une unité monomère AA

$$p_{AMAA} = \frac{f_{AA}}{r_{AM}f_{AM} + f_{AA}} \quad \text{(Equation 23)}$$

- $p_{AAAA}$  : une unité monomère AA est suivie d'une unité monomère AA

$$p_{AAAA} = \frac{r_{AA}f_{AA}}{r_{AA}f_{AA} + f_{AM}} \quad \text{(Equation 24)}$$

- $p_{AAAM}$  : une unité monomère AA est suivie d'une unité monomère AM

$$p_{AAAM} = \frac{f_{AM}}{r_{AA}f_{AA} + f_{AM}} \quad \text{(Equation 25)}$$

Le nombre moyen  $\bar{n}$  d'unité acrylique par séquence peut être estimée à l'aide de l'Equation 26 :

$$\bar{n} = \frac{1}{p_{AAAM}} \quad \text{(Equation 26)}$$

Pour le copolymère dont la composition initiale en monomère AM-AA est 70-30 ( $f_{AM}=0,7$  et  $f_{AA}=0,3$ ) et dont les rapports de réactivité dans les conditions de polymérisation utilisées sont  $r_{AM}=0,79$  et  $r_{AA}=2,71$ , on obtient  $\bar{n}=2,16$ . En d'autres termes, le nombre moyen d'unités monomères AA par séquence le long de la chaîne macromoléculaire est de 2 unités. Pour une composition initiale en monomère AM-AA de 50-50,  $\bar{n}=3,71$  et pour AM-AA de 30-70,  $\bar{n}=7,3$ . Plus la composition initiale en AA augmente plus la probabilité d'avoir des longueurs moyennes de séquence unités monomères AA est élevée.

## 2-2) Caractérisation des copolymères statistiques modèles

Les copolymères statistiques modèles ont été synthétisés avec un ratio molaire initial AM-AA de 70-30. Ce rapport correspond au 30% d'hydrolyse retrouvées dans les polymères typiques EOR. Les masses molaires visées ont été ciblées dans la même gamme de masses molaires que celle des polyacrylamides pour compléter la série avec cohérence.

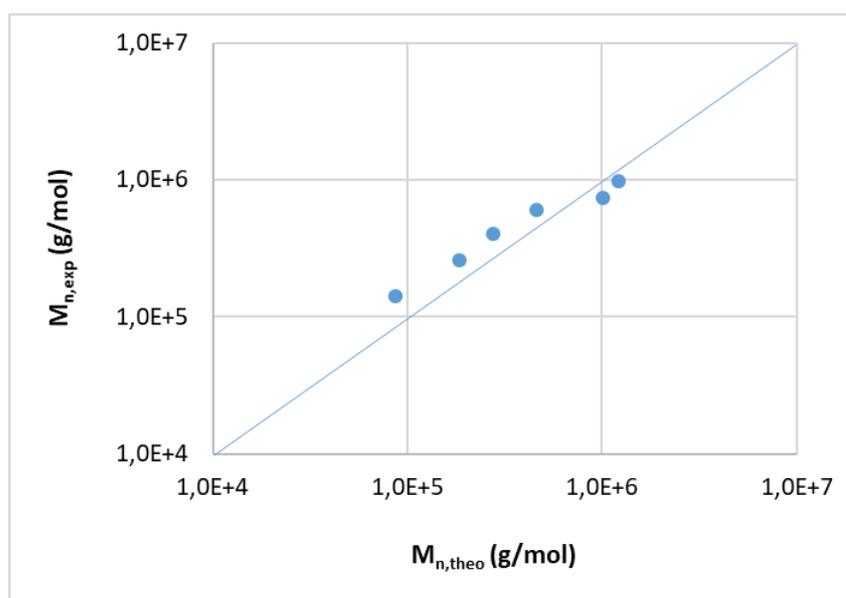
La caractérisation des copolymères statistiques a été réalisée par RMN et CES et est reportée en **Tableau 7**.

**Tableau 7 :** Caractéristiques des copolymères statistiques modèles synthétisés en RAFT/MADIX en présence de l'agent RAFT PAM<sub>7</sub>-X avec les conversions R, les fractions molaires AM/AANa, les masses molaires moyennes en nombre théoriques  $M_{n,theo}$ , expérimentales  $M_{n,exp}$ , masses molaires moyennes en masse expérimentales  $M_{w,exp}$  et les dispersités (colonnes : 804-805-806, solvant : 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8, débit : 0,5mL/min sauf \*0,3mL/min, température : 30°C)

Echantillon	Conversion R	$M_{n,theo}$ (g/mol)	$M_{n,exp}$ (g/mol)	$M_{w,exp}$ (g/mol)	Đ	AM/AANa
P(AM- <i>stat</i> -AANa)18	0,79	8,7 x10 <sup>4</sup>	1,4 x10 <sup>5</sup>	1,8 x10 <sup>5</sup>	1,31	72/28
P(AM- <i>stat</i> -AANa)37	0,67	1,9 x10 <sup>5</sup>	2,6 x10 <sup>5</sup>	3,7 x10 <sup>5</sup>	1,42	67/33
P(AM- <i>stat</i> -AANa)59	0,48	2,8 x10 <sup>5</sup>	4,0 x10 <sup>5</sup>	5,9 x10 <sup>5</sup>	1,49	65/35
P(AM- <i>stat</i> -AANa)84	0,43	4,6 x10 <sup>5</sup>	6,0 x10 <sup>5</sup>	8,4 x10 <sup>5</sup>	1,41	76/24
P(AM- <i>stat</i> -AANa)108*	0,32	1,0 x10 <sup>6</sup>	7,3x10 <sup>5</sup>	1,1x10 <sup>6</sup>	1,50	66/34
P(AM- <i>stat</i> -AANa)160*	0,38	1,2 x10 <sup>6</sup>	9,7 x10 <sup>5</sup>	1,6 x10 <sup>6</sup>	1,68	65/35

Une diminution de la conversion est observable lorsque la masse molaire visée augmente, tout comme observé pour la famille des polyacrylamides. Les fractions molaires AM/AANa finales dans les polymères sont aux alentours des 70/30 souhaitées, proches des 30% d'hydrolyse des polyacrylamides utilisés en EOR. Les écarts peuvent être attribués à la précision du dosage ( $\pm 5\%$ ).

Les masses molaires moyennes en nombre théoriques ont été calculées à l'aide l'**Equation 9** car les vitesses et constantes de propagation et de transfert de chaque monomère sont différentes que celles des synthèses des polyacrylamides. L'utilisation de l'**Equation 11** et de la masse molaire théorique non-idéale n'est donc pas possible. La **Figure 14** reporte les masses molaires moyennes en nombre théoriques ( $M_{n,theo}$ ) et expérimentales ( $M_{n,exp}$ ). En dessous de 1,0 x10<sup>6</sup> g/mol les  $M_{n,theo}$  sont un peu plus faibles que les  $M_{n,exp}$  (entre 23 et 38%) tandis qu'au-dessus de 1,0 x10<sup>6</sup> g/mol l'observation est inversée (entre 19 et 27%). Cependant, sur l'ensemble de cette gamme de masses molaires (un peu plus d'une décade), les données restent en accord.



**Figure 14 :** Confrontation des masses molaires moyennes en nombre expérimentales et théoriques pour les copolymères statistiques modèles

Les masses molaires moyennes en masse expérimentales varient de  $1,8 \times 10^5$  à  $1,6 \times 10^6$  g/mol. Les dispersités sont un peu plus importantes que celles des polyacrylamides : entre 1,31 et 1,68, mais elles restent moins importantes que les polymères EOR.

En conclusion, les masses molaires obtenues pour cette série de copolymères modèles sont dans la gamme de masses molaires des polyacrylamides et permettront donc une bonne comparaison des propriétés physico-chimiques sur les différentes microstructures présentées au chapitre 4.

Par ailleurs, il a été démontré que pour des polymères obtenus à partir d'un mélange en monomères AM-AA=70-30, un nombre moyen d'unités monomères AA par séquence le long de la chaîne macromoléculaire d'environ 2 unités en moyenne est obtenu. Il y a donc une répartition hétérogène des unités monomères AA dans le copolymère, c'est pourquoi cette série de copolymères modèles est dite statistique et a été nommée P(AM-*stat*-AANa) dans ce manuscrit.

### 3) Les copolymères asymétriques (P(AM-*b*-(AM-*stat*-AANa))

#### 3-1) Choix d'élaboration et détermination des masses molaires théoriques

Pour élaborer cette microstructure, copolymère asymétrique d'acrylamide et d'acide acrylique, nous avons choisi une stratégie de synthèse en préservant la simplicité de production y compris sur des volumes équivalents aux synthèses précédentes. Le premier bloc PAM a été synthétisé comme les PAMs reportés ci-dessus (60°C, 2h), et le deuxième bloc a été formé *in situ* avec ajout d'acide acrylique dans le milieu réactionnel à la fin des deux premières heures et la polymérisation est laissée 2h supplémentaires dans les mêmes conditions de température et d'agitation. De cette manière, la synthèse se fait en une seule étape, ni précipitation intermédiaire ni dilution d'un mélange très visqueux ne sont nécessaires.

Dans l'objectif de comparer les masses molaires théoriques et expérimentales de cette famille de copolymères asymétriques, une méthodologie de calcul spécifique a été adoptée.

Le bilan de matière lors de ces synthèses est le suivant :

	Monomère AM	+	Monomère AA	→	Copo AM-AA
t = 0	a <sub>0</sub>		0		0
t = 2h	a		b <sub>0</sub>		A
t = 4h	a'		b		A+A''+B=A'+B

avec a<sub>0</sub> le nombre de moles du monomère AM à t=0 ; a et b<sub>0</sub> les nombres de moles des monomères AM et AA à l'instant t=2h, A le nombre de moles d'unités monomères AM dans le copolymère à t=2h ; a', b, A' et B les nombres de moles d'AM, d'AA, et d'unités monomères AM et AA dans le copolymère à t=4h.

Le nombre de moles d'unités acrylamide dans le copolymère, noté A', est la somme du nombre de moles d'unités acrylamides issu du premier bloc, noté A, et du deuxième bloc, noté A''. Le rendement total en unités monomères dans le copolymère  $R_{copo}^{tot}$  (**Equation 27**) et le rendement en unités monomères AM dans le copolymère issu du premier bloc  $R_{AM,copo}^{1^{\circ}bloc}$  (**Equation 28**) sont définis comme suit :

$$R_{copo}^{tot} = \frac{A' + B}{a' + b + A' + B} \quad (\text{Equation 27}) \quad R_{AM,copo}^{1^{\circ}bloc} = R_{AM}^{1^{\circ}bloc} \times \frac{a_0}{a_0 + b_0} \quad (\text{Equation 28})$$

La conversion en acrylamide du premier bloc ( $R_{AM}^{1^{\circ}bloc}$ ) a été estimée à l'aide des constantes de vitesse apparentes  $k_{app}$  selon l'**Equation 29** reportée ci-dessous :

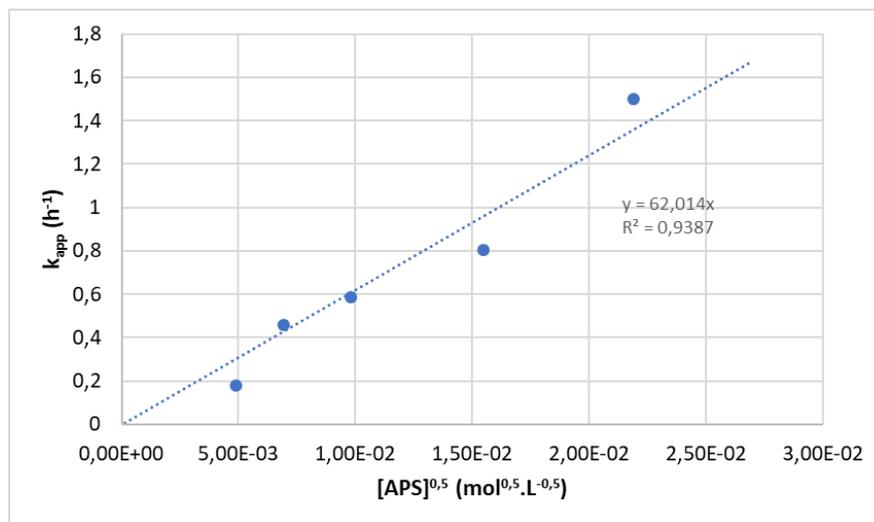
$$\ln\left(\frac{1}{1-R}\right) = k_{app} \times t \quad \leftrightarrow \quad R_{AM}^{1^{\circ}bloc} = 1 - \frac{1}{\exp(k_{app} \times t)} \quad \text{(Equation 29)}$$

Les constantes de vitesse apparentes sont gouvernées par l'**Equation 30** lors de la polymérisation radicalaire :

$$k_{app} \propto [A]_0^{0,5} \quad \text{(Equation 30)}$$

avec  $[A]_0$  la concentration en amorceur initiale (mol/L).

La représentation graphique de l'**Equation 30** est reportée en **Figure 15** d'après les données des polyacrylamides modèles PAM9, PAM14, PAM30, PAM49 et PAM67.



**Figure 15 :** Constantes de vitesse apparentes pour les polyacrylamides PAM9, PAM14, PAM30, PAM49 et PAM67 en fonction de la concentration initiale en amorceur APS

D'après la **Figure 15**, on obtient :

$$k_{app} = 62,0 \times [A]_0^{0,5} \quad \text{(Equation 31)}$$

Pour chaque synthèse, la valeur du  $k_{app}$  permet d'accéder à la conversion du premier bloc acrylamide (**Equation 29**) associée à chaque synthèse de copolymère asymétrique et la masse molaire moyenne en nombre non idéale  $M_{n,nonid}$  du premier bloc acrylamide peut être calculée à l'aide de l'**Equation 12** reportée ci-après avec  $C_{tr,RAFT}=2,27$ .

$$\ln\left(1 - \frac{M_{n,theo}}{M_{n,nonid}}\right) = C_{tr,RAFT} \ln(1 - R)$$

Le **Tableau 8** reporte les conversions estimées du premier bloc acrylamide pour les copolymères asymétriques avec les  $k_{app}$  associées et les masses molaires moyennes en nombre calculées du premier bloc polyacrylamide.

**Tableau 8 :** Conversions du premier bloc polyacrylamide ( $R_{AM}^{1°bloc}$ ) des copolymères asymétriques calculées à l'aide de la constante  $k_{app}$  ainsi que les masses molaires moyennes en nombre non-idéales du premier bloc polyacrylamide ( $M_{n,nonid}^{1°bloc}$ )

Echantillon	[APS] <sub>0</sub> (mol/L)	$k_{app}$	$R_{AM}^{1°bloc}$	$M_{n,nonid}^{1°bloc}$ (g/mol)
<b>P(AM-<i>b</i>-(AM-<i>stat</i>-AANa))13</b>	3,5 x10 <sup>-4</sup>	1,160	0,9	6,1 x10 <sup>4</sup>
<b>P(AM-<i>b</i>-(AM-<i>stat</i>-AANa))32</b>	1,3 x10 <sup>-4</sup>	0,707	0,76	1,5 x10 <sup>5</sup>
<b>P(AM-<i>b</i>-(AM-<i>stat</i>-AANa))46</b>	6,9 x10 <sup>-5</sup>	0,515	0,64	2,5 x10 <sup>5</sup>
<b>P(AM-<i>b</i>-(AM-<i>stat</i>-AANa))93</b>	3,5 x10 <sup>-5</sup>	0,367	0,52	4,6 x10 <sup>5</sup>

Afin de déterminer la composition du deuxième bloc statistique (sa fraction AM/AANa et sa masse molaire théorique  $M_{n,theo}^{2°bloc}$ ), les compositions molaires (**Equation 32** et **Equation 33**) et les compositions massiques (**Equation 34** et **Equation 35**) ont été définies par :

$$f_{AANa} = \frac{B}{A + A'' + B} \quad (\text{Equation 32}) \quad f_{AM} = 1 - f_{AANa} \quad (\text{Equation 33})$$

$$g_{AANa} = \frac{f_{AANa} \times M_{AANa}}{f_{AANa} \times M_{AANa} + (1 - f_{AANa}) \times M_{AM}} \quad (\text{Equation 34}) \quad g_{AM} = 1 - g_{AANa} \quad (\text{Equation 35})$$

avec  $f_{AANa}$  et  $f_{AM}$  les fractions molaires,  $g_{AANa}$  et  $g_{AM}$  les fractions massiques, et  $M_{AANa}$  et  $M_{AM}$  les masses molaires de l'acrylate de sodium (pour une comparaison homogène avec les masses molaires expérimentales) et de l'acrylamide (g/mol) respectivement.

Les nombre de moles d'unités monomères A (issues du premier bloc), A'' (issues du deuxième bloc) et B sont définis avec les masses molaires tels que :

$$A = \frac{M_{n,nonid}^{1°bloc}}{M_{AM}} \quad (\text{Equation 36}) \quad A'' = \frac{M_{n,theo}^{2°bloc} \times g_{AM}^{2°bloc}}{M_{AM}} \quad (\text{Equation 37})$$

$$B = \frac{M_{n,theo}^{2°bloc} \times g_{AANa}^{2°bloc}}{M_{AANa}} \quad (\text{Equation 38})$$

avec  $M_{n,nonid}^{1°bloc}$  la masse molaire théorique non-idéale du premier bloc acrylamide calculée juste ci-dessus,  $M_{n,theo}^{2°bloc}$  la masse molaire théorique du deuxième bloc statistique,  $g_{AM}^{2°bloc}$  la fraction massique de l'acrylamide du deuxième bloc,  $M_{AM}$  et  $M_{AANa}$  la masse molaire de l'acrylamide et de l'acrylate de sodium.

En faisant l'inverse de la fraction molaire  $f_{AANa}$  et en y intégrant les nombres de moles d'unités monomères A, A' et B via les conversions R, on obtient la masse molaire théorique du deuxième bloc selon l'**Equation 39** :

$$M_{n,theo}^{2°bloc} = \frac{M_{n,nonid}^{1°bloc} / M_{AM}}{\left(\frac{1}{f_{AANa}} - 1\right) \times \frac{g_{AANa}}{M_{AANa}} - \frac{g_{AM}^{2°bloc}}{M_{AM}}} \quad \text{(Equation 39)}$$

Enfin, la masse molaire théorique  $M_{n,theo}$  du copolymère estimée est la somme de la masse molaire du premier bloc  $M_{n,nonid}^{1°bloc}$  et de la masse molaire du deuxième bloc  $M_{n,theo}^{2°bloc}$ .

Le **Tableau 9** reporte les principales caractéristiques obtenues par cette méthodologie de calcul basée uniquement sur la connaissance de  $M_{n,nonid}$ , des conversions partielles (premier bloc) et globales, et de la composition en AM/AA du copolymère (dont les valeurs sont reportées dans le **Tableau 10**).

**Tableau 9 :** Caractéristiques théoriques des copolymères asymétriques (conversions, compositions du deuxième bloc, et masses molaires théoriques du deuxième bloc et du copolymère)

Echantillon	$R_{AM,copo}^{1°bloc}$	$R_{copo}^{glob}$	$f_{AANa}^{2°bloc}$	$g_{AANa}^{2°bloc}$	$\bar{n}$	$M_{n,theo}^{2°bloc}$ (g/mol)	$M_{n,theo}$ (g/mol)
P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))13	0,62	0,89	0,76	0,81	9,6	3,3 x10 <sup>4</sup>	9,4 x10 <sup>4</sup>
P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))32	0,52	0,86	0,71	0,77	7,6	1,2 x10 <sup>5</sup>	2,6 x10 <sup>5</sup>
P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))46	0,44	0,74	0,60	0,66	5,1	2,0 x10 <sup>5</sup>	4,5 x10 <sup>5</sup>
P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))93	0,36	0,64	0,61	0,68	5,2	4,3x10 <sup>5</sup>	8,9 x10 <sup>5</sup>

Le deuxième bloc statistique est constitué en grande partie d'unités monomères acide acrylique au vu des valeurs de composition (60-76% molaire et 66-81% massique). Les longueurs moyennes  $\bar{n}$  varient entre 5 et 10. Les masses molaires du deuxième bloc sont toutes inférieures à la masse molaire du premier bloc (**Tableau 8**).

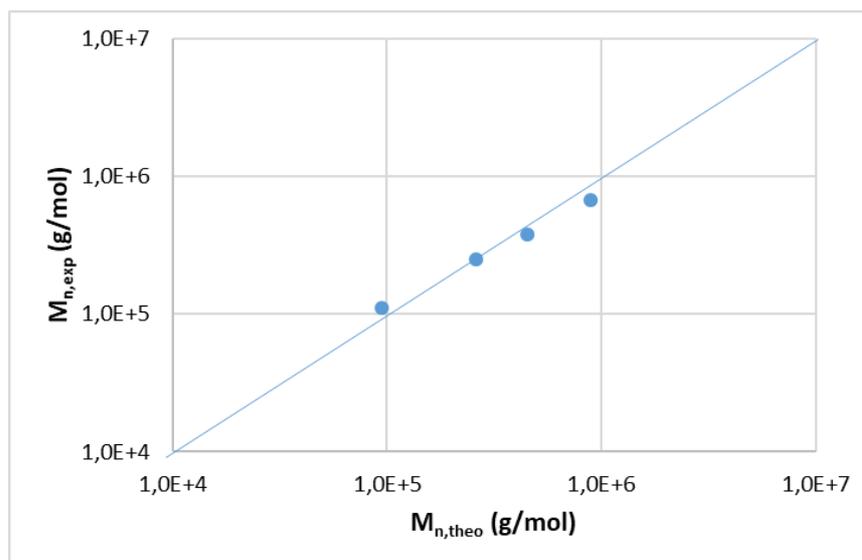
### 3-2) Caractérisation des copolymères asymétriques modèles

La caractérisation des copolymères asymétriques a été réalisée par RMN et CES. Dans le **Tableau 10**, les résultats de conversion globale, de masses molaires moyennes théoriques et expérimentales, de dispersités ainsi que de fraction molaire AM/AANa des copolymères sont reportés.

**Tableau 10** : Caractéristiques des copolymères asymétriques modèles synthétisés en RAFT/MADIX en présence de l'agent RAFT PAM<sub>7-X</sub> avec les conversions  $R$  globales, les fractions molaires AM/AANa, les masses molaires moyennes en nombre théoriques  $M_{n,theo}$ , expérimentales  $M_{n,exp}$ , masses molaires moyennes en masse expérimentales  $M_{w,exp}$  et les dispersités (colonnes : 804-805-806, solvant : 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8, débit : 0,5mL/min sauf \*0,3mL/min, température : 30°C)

Echantillon	Conversion $R_{cupo}^{glob}$	$M_{n,theo}$ (g/mol)	$M_{n,exp}$ (g/mol)	$M_{w,exp}$ (g/mol)	$\bar{D}$	AM/AANa
P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))13	0,89	9,4 x10 <sup>4</sup>	1,1 x10 <sup>5</sup>	1,3 x10 <sup>5</sup>	1,15	77/23
P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))32	0,86	2,6 x10 <sup>5</sup>	2,5 x10 <sup>5</sup>	3,2 x10 <sup>5</sup>	1,24	72/28
P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))46	0,74	4,5 x10 <sup>5</sup>	3,8 x10 <sup>5</sup>	4,6 x10 <sup>5</sup>	1,23	76/24
P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))93*	0,64	8,9 x10 <sup>5</sup>	6,8x10 <sup>5</sup>	9,3 x10 <sup>5</sup>	1,36	73/27

Les dispersités des copolymères sont comprises entre 1,15 et 1,36 et les compositions molaires AM/AANa sur l'ensemble du copolymère varient quant à elles de 23% à 28%. Les masses molaires moyennes expérimentales sont comprises entre 1,3 x10<sup>5</sup> et 9,3 x10<sup>5</sup> g/mol. Elles sont en accord avec les masses molaires moyennes en nombre théoriques aussi reportées en **Figure 16**.



**Figure 16 :** Confrontation des masses molaires moyennes en nombre expérimentales et masses molaires moyennes en nombre théoriques des copolymères asymétriques

En conclusion, les masses molaires obtenues pour cette série de polymères sont dans la gamme des masses molaires des polyacrylamides et des copolymères statistiques. Elles permettront également une bonne comparaison des propriétés physico-chimiques sur les différentes microstructures présentées au chapitre 4. Ces polymères asymétriques sont nommés P(AM-*b*-(AM-*stat*-AANa) : *i*) il s'agit d'un copolymère à bloc, *ii*) le premier bloc est un homopolymère d'acrylamide, *iii*) le deuxième bloc est lui-même un copolymère statistique à base d'acrylamide et d'acide acrylique (ou d'acrylate de sodium).

## 4) Les polyacrylamides post-hydrolysés

### 4-1) Choix d'élaboration

Cette famille de polyacrylamides post-hydrolysés a été synthétisée par post-traitement, *i.e.* post-hydrolyse en sortie de synthèse. Quelques travaux présentés dans la publication de Yasuda *et al.* [1988] ont montré que les poly(acrylamide-co-acrylate de sodium) ont une structure plus homogène en distribution lorsqu'ils sont obtenus par hydrolyse de PAM. Le groupe carboxyle n'est pas hydrolysé de manière aléatoire et le groupe carboxyle dans l'unité monomère acrylamide (AM) adjacente à l'unité monomère acide acrylique (AA) produite par hydrolyse alcaline du PAM est fortement résistant à une hydrolyse alcaline supplémentaire, conduisant finalement à la formation d'un polymère alterné de type ABABAB (dans le cas par exemple d'une hydrolyse à 50%). En comparaison au copolymère statistique issu de la copolymérisation de 30% d'acide acrylique où la longueur de séquence moyenne en AA est de  $\bar{n}=2,2$ , la post-hydrolyse va permettre d'obtenir des copolymères dénommés HPAM avec  $\bar{n}=1$ .

#### 4-2) Caractérisation des polyacrylamides post-hydrolysés modèles

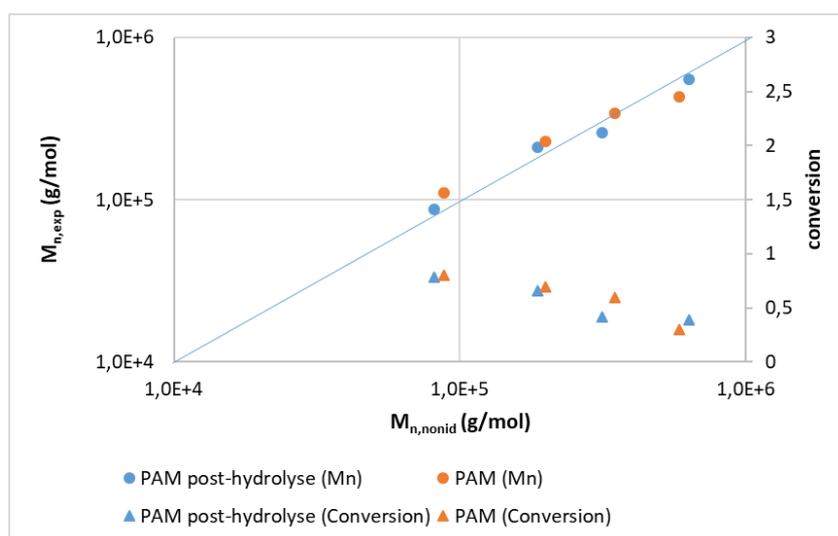
La caractérisation des polyacrylamides post-hydrolysés a été réalisée par RMN et CES. Dans le **Tableau 11**, les résultats de conversion, de masses molaires moyennes  $M_{n,nonid}$  avec  $C_{tr,RAFT}=2,27$ ,  $M_{n,exp}$  et  $M_{w,exp}$  ainsi que les dispersités sont reportés.

**Tableau 11** : Caractéristiques des polyacrylamides post-hydrolysés modèles synthétisés en RAFT/MADIX en présence de l'agent RAFT PAM7-X avec les conversions R, les fractions molaires AM/AANa, les masses molaires moyennes en nombre non-idéales  $M_{n,nonid}$ , expérimentales  $M_{n,exp}$ , masses molaires moyennes en masse expérimentales  $M_{w,exp}$  et les dispersités (colonnes : 804-805-806, solvant : 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8, débit : 0,5mL/min sauf\*0,3mL/min, température : 30°C)

Echantillon	Conversion R	$M_{n,nonid}$ (g/mol)	$M_{n,exp}$ (g/mol)	$M_{w,exp}$ (g/mol)	Đ	AM/AANa
HPAM11	0,78	$8,1 \times 10^4$	$8,7 \times 10^4$	$1,1 \times 10^5$	1,21	76/24
HPAM25	0,66	$1,9 \times 10^5$	$2,1 \times 10^5$	$2,5 \times 10^5$	1,23	66/34
HPAM39	0,42	$3,1 \times 10^5$	$2,6 \times 10^5$	$3,9 \times 10^5$	1,49	77/23
HPAM78*	0,39	$6,3 \times 10^5$	$5,5 \times 10^5$	$7,8 \times 10^5$	1,42	78/22

Les masses molaires en masse expérimentales sont comprises dans une gamme de  $1,1 \times 10^5$  à  $7,8 \times 10^5$  g/mol. Les dispersités sont comprises entre 1,21 et 1,49 et sont en accord avec les résultats obtenus au début du chapitre et la synthèse des PAMs. Les fractions molaires AM/AANa sont également dans la gamme attendue (22-34%).

La **Figure 17** montre un bon accord entre les masses molaires moyennes en nombre expérimentales et les masses molaires moyennes en nombre théoriques non-idéales. Cela conforte une fois de plus le bon accord entre les masses visées et calculées avec l'implication de la constante de transfert  $C_{tr,RAFT}$ . Des conversions similaires sont observées entre les PAM modèles et les PAMs synthétisés ici pour l'étape d'hydrolyse, et montre la très bonne répétabilité des protocoles de polymérisations.



**Figure 17 :** Confrontation des masses molaires moyennes en nombre expérimentales et masses molaires moyennes en nombre théoriques non-idéales avec les conversions des PAM post-hydrolysés et des PAM modèles

En conclusion, les masses molaires obtenues pour cette série de polymères sont dans la gamme de masses molaires des trois autres séries de microstructures (homopolymères d'acrylamide, copolymères statistiques et asymétriques). Elles permettront également une bonne comparaison des propriétés physico-chimiques sur les différentes microstructures présentées au chapitre 4.

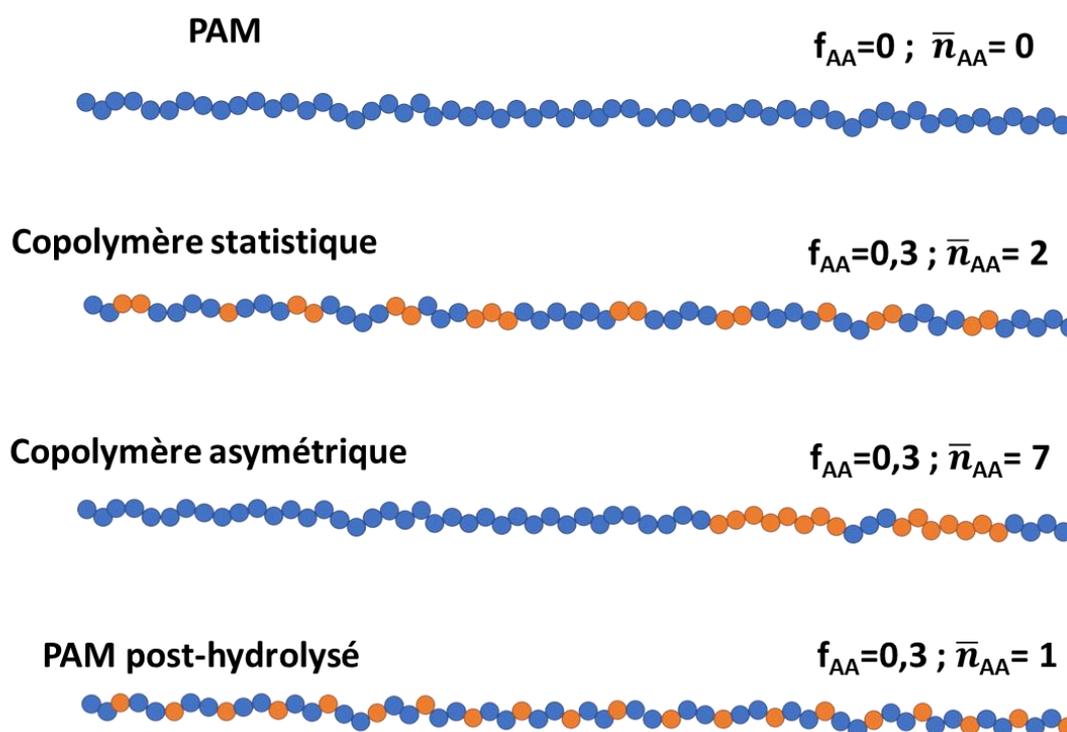
## Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentés les résultats issus des synthèses répertoriées par microstructure. La mise en évidence d'une constante de transfert de l'agent RAFT  $C_{tr,RAFT}$  a été montrée *via* l'étude cinétique d'un polyacrylamide. Sa valeur est de 2,27 et est considérée dans les calculs de masses molaires moyennes en nombre non-idéales. Des analyses complémentaires en ICP-QQQ-MS/MS ont permis de déterminer la fonctionnalité moyenne des polyacrylamides (0,89-1). Dans l'hypothèse où la prépondérance de chaînes mortes s'établit aux faibles masses molaires (avec  $M < M_{seuil}$ ) les pourcentages en nombre et en masse de chaînes mortes sont compris entre 0 et 10,3% et 0,11 et 2,4% respectivement.

Concernant les caractérisations en taille par CES, les polyacrylamides possèdent des masses molaires moyennes  $M_w$  comprises entre  $6,3 \times 10^4$  et  $1,2 \times 10^6$  g/mol et des dispersités allant de 1,19 à 1,56, les copolymères statistiques ont des  $M_w$  comprises entre  $1,8 \times 10^5$  et  $1,6 \times 10^6$  g/mol et des dispersités allant de 1,31 à 1,68, les copolymères asymétriques possèdent des  $M_w$  comprises entre  $1,3 \times 10^5$  et  $9,3 \times 10^5$  g/mol et des dispersités allant de 1,15 à 1,36, et enfin les polyacrylamides post-hydrolysés ont des  $M_w$  comprises entre  $1,1 \times 10^5$  et  $7,8 \times 10^5$  g/mol et des dispersités allant de 1,21 à 1,49. En

conclusion, la polymérisation RAFT/MADIX a permis de synthétiser des polymères à hautes masses molaires (jusqu'à  $1,6 \times 10^6$  g/mol) de différentes microstructures avec des dispersités  $\mathcal{D} < 1,7$ .

Ainsi, dans cette gamme de masses molaires, quatre microstructures (**Figure 18**) sont proposées pour l'étude de leurs propriétés physico-chimiques en solution : un polymère neutre de référence (PAM), trois polyélectrolytes de composition molaire en acide acrylique 30%. Les trois polyélectrolytes se différencient par leurs compositions : le polyacrylamide post-hydrolysé présente une répartition individuelle des unités acrylique avec un nombre moyen d'unité acrylique par séquence  $\bar{n}=1$  ; le copolymère statistique issu de la copolymérisation RAFT/MADIX présente une répartition statistique des unités acryliques obéissant aux lois régies par les rapports de réactivité ( $r_{AM} = 0,79$  et  $r_{AA} = 2,71$ ) soit un nombre moyen d'unités acrylique par séquence  $\bar{n} = 2,2$  ; un copolymère asymétrique présentant un premier bloc de polyacrylamide et un deuxième bloc de copolymère statistique AM-AA à environ 70% de composition molaire en AA avec un nombre moyen d'unité acrylique par séquence  $\bar{n}=7,3$ .



**Figure 18 :** Présentation des microstructures des polymères modèles synthétisés par polymérisation RAFT/MADIX

C'est au regard de ces caractéristiques que ces séries de polymères ont fait l'objet d'une étude de l'effet de la microstructure sur les propriétés physico-chimiques telles que les propriétés dimensionnelles, viscosimétriques et complexantes au calcium, qui sont présentées dans le prochain chapitre.



# Chapitre 4

---

Effet de la microstructure sur les  
propriétés physico-chimiques

# Chapitre 4 : Effet de la microstructure sur les propriétés physico-chimiques

Ce chapitre 4 est dédié aux propriétés physico-chimiques des 4 séries de polymères modèles : homopolymères d'acrylamide PAMs, copolymères statistiques P(AM-*stat*-AANa), asymétriques P(AM-*b*-(AM-*stat*-AANa)) et polyacrylamides post-hydrolysés HPAM. L'effet de la microstructure est étudié *via* l'étude des propriétés dimensionnelles, viscosimétriques et complexantes avec le calcium. Les propriétés complexantes seront soulignées par l'étude des interactions avec le calcium. Les études dimensionnelle et rhéologique des polymères modèles comprennent la détermination de leurs viscosités intrinsèques, l'étude des lois régissant la rhéologie telles que les lois en puissance  $R_g$ -M et de Mark-Houwink-Sakurada, la loi de Fox-Flory ou encore l'étude des paramètres extérieurs comme la température et la salinité du milieu. Une application au modèle de viscosité universelle est réalisée pour déterminer l'influence de la microstructure et de la dispersité sur les courbes maîtresses.

## 1) Propriétés dimensionnelles et viscosimétriques

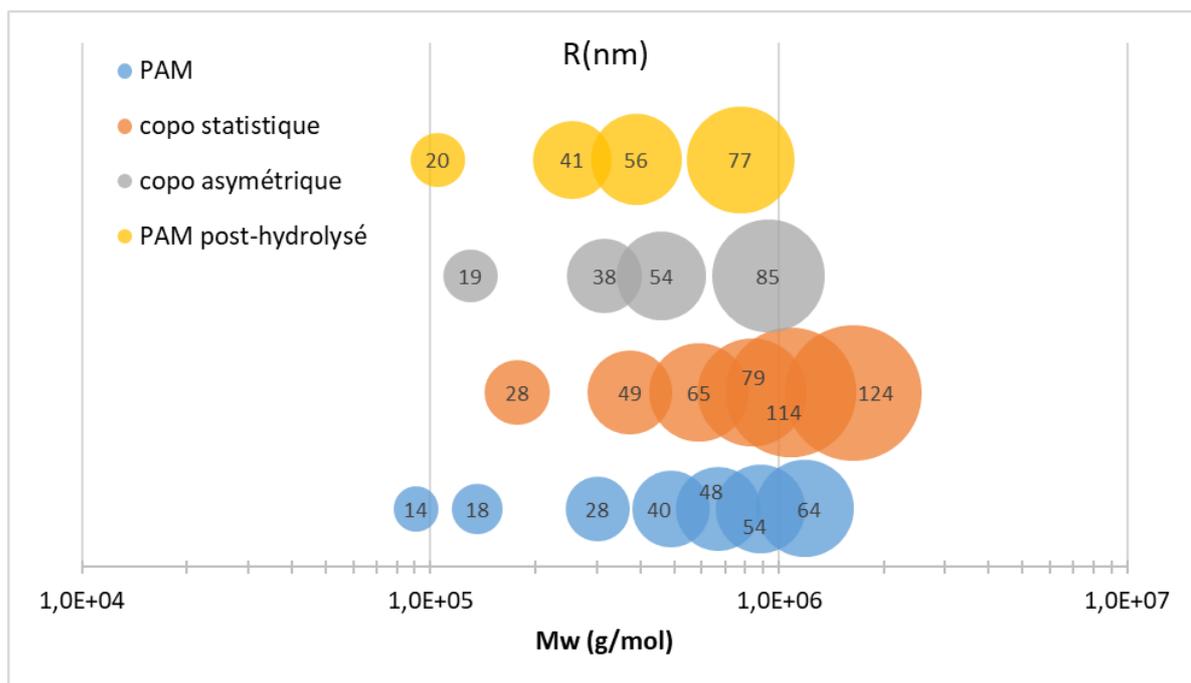
### 1-1) Loi puissance en rayon de giration ( $R_g$ -M)

Un paramètre important utilisé pour caractériser la taille des chaînes macromoléculaires en solution est le rayon de giration  $R_g$ . En régime dilué, lorsque les chaînes sont très éloignées les unes des autres, la taille de la chaîne  $R_g$  obéit à une loi puissance dépendant de la masse molaire M :

$$R_g = K' \times M_w^\beta \quad \text{(Equation 1)}$$

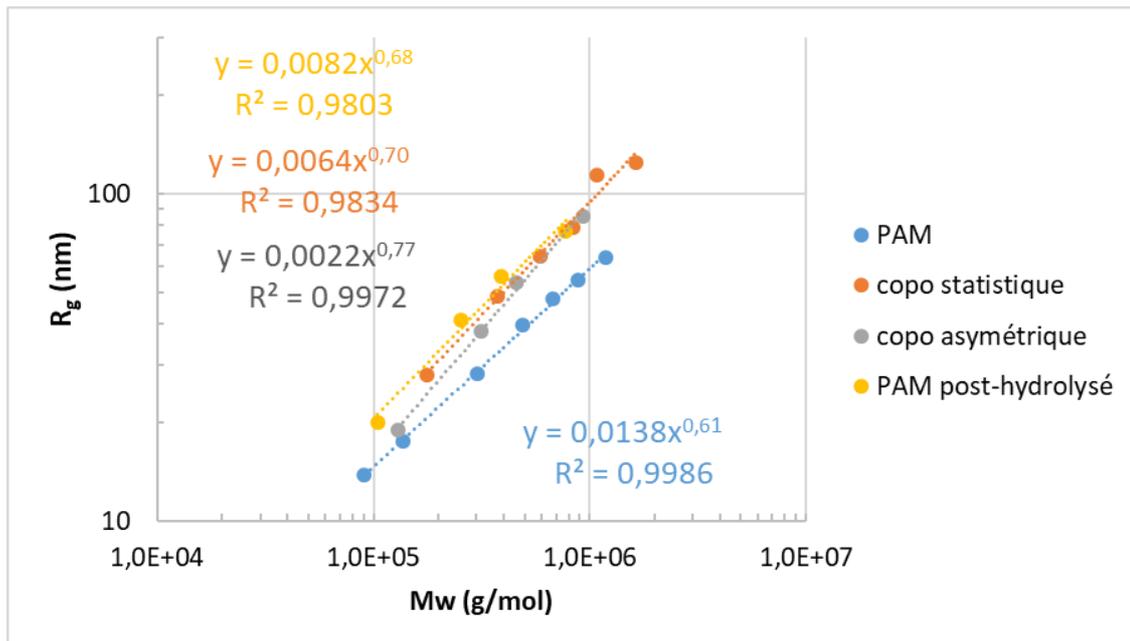
avec  $\beta$  égal à 0,588 pour un bon solvant, 1/2 pour un solvant  $\theta$ , et 1/3 pour un mauvais solvant.

Les rayons de giration ont été déterminés par CES-MALS dans le solvant usuel (0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8), suivant un protocole optimisé et décrit au chapitre 2. Les résultats sont reportés en **Figure 1**, pour les trois microstructures, statistique, asymétrique et post-hydrolysée, et l'homopolymère neutre de référence. Une nette différence est observable entre les polyacrylamides (PAMs, polymères neutres) et les trois autres microstructures (polymères ioniques). Les rayons de giration des polyacrylamides sont plus faibles que les autres microstructures et ceci d'un facteur proche de 2. Ce comportement est relié directement au caractère polyélectrolyte où l'écrantage des charges est encore partiel dans un solvant à 0,1M de salinité, comme nous le verrons dans une section ultérieure dédiée à l'effet de la force ionique du solvant.



**Figure 1:** Rayons de giration (nm) en fonction des masses molaires moyennes en masse  $M_w$  pour les polyacrylamides (PAMs), les copolymères statistiques ( $P(AM-stat-AANa)$ ), les copolymères asymétriques ( $P(AM-b-(AM-stat-AANa))$ ) et les polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM)

En **Figure 2** sont tracés les rayons de giration de chaque polymère pour chaque microstructure en loi puissance en fonction des masses molaires moyennes en masse  $M_w$  déterminées par CES-MALS. Aucune différence notable entre les copolymères statistiques, asymétriques et les polyacrylamides post-hydrolysés n'est visible. L'exposant  $\beta$  (**Equation 1**) ne subit qu'une légère décroissance en fonction de la microstructure :  $\beta$  asymétriques=0,77 ;  $\beta$  statistiques=0,70 ;  $\beta$  polyacrylamides post-hydrolysés=0,68 et  $\beta$  neutres=0,61. On constate que le coefficient  $\beta$  des copolymères asymétriques est le plus élevé et s'écarte des autres coefficients tout en restant en accord avec un comportement en bon solvant.



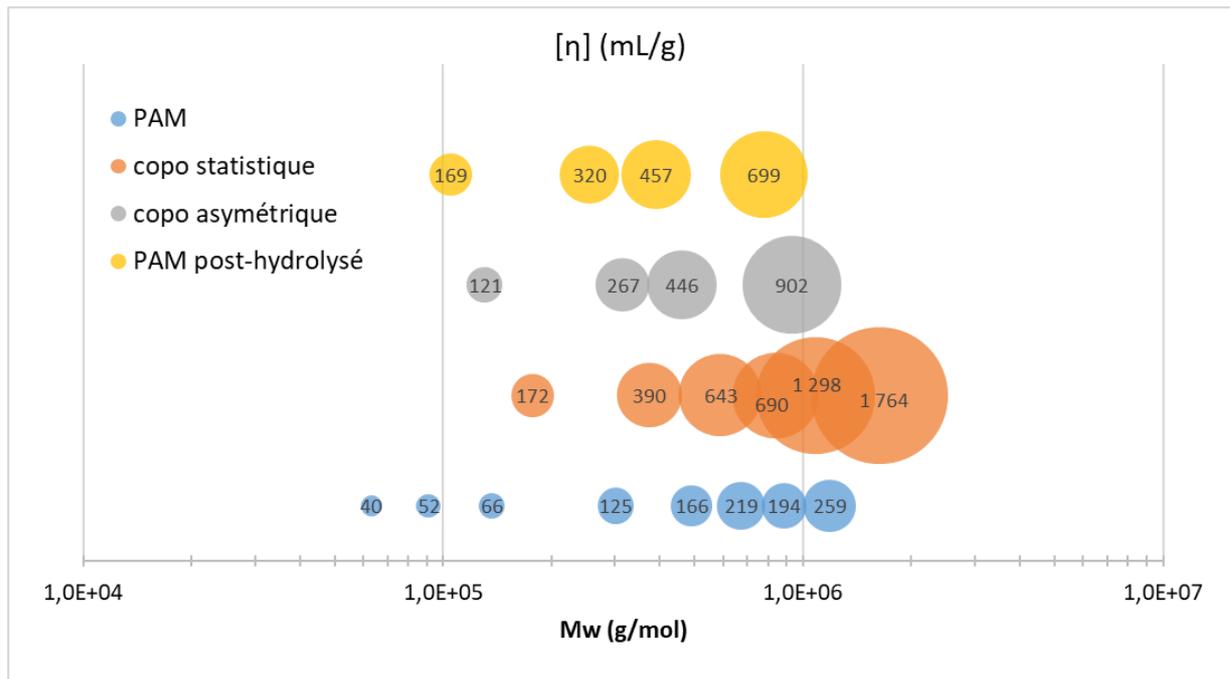
**Figure 2 :** Loi puissance  $R_g=f(M)$  pour les quatre microstructures des polymères modèles : polyacrylamides (PAMs), copolymères statistiques (P(AM-stat-AA<sub>N</sub>a)), copolymères asymétriques (P(AM-b-(AM-stat-AA<sub>N</sub>a))) et polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM)

Ces coefficients  $\beta$  seront utilisés dans le paragraphe ci-dessous pour une comparaison avec le coefficient  $\alpha$  de la loi de Mark-Houwink-Sakurada.

### 1-2) Loi de Mark-Houwink-Sakurada ( $[\eta]$ -M)

Pour la détermination des viscosités intrinsèques et pour l'étude des lois de puissance, les analyses ont été faites en régime dilué. En effet, dans ce régime les enchevêtrements des chaînes de polymère sont écartés et le comportement des chaînes individuelles peut alors être étudié.

Les viscosités intrinsèques des polymères modèles ont été déterminées à 30°C dans le même solvant que la CES-MALS (0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8) suivant le protocole décrit dans le chapitre 2. Les viscosités intrinsèques sont déterminées suivant l'équation de Huggins et l'ensemble des déterminations graphiques sont donnés en annexe de ce chapitre. La **Figure 3** reporte toutes les viscosités intrinsèques en fonction des masses molaires et des microstructures.



**Figure 3 :** Viscosités intrinsèques (mL/g) en fonction des masses molaires moyennes en masse  $M_w$  pour les polyacrylamides (PAMs), les copolymères statistiques (P(AM-stat-AANa)), les copolymères asymétriques (P(AM-b-(AM-stat-AANa))) et les polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM)

Une nette disparité est observable pour les polyacrylamides et les trois autres microstructures, tout comme lors de l'étude du rayon de giration.

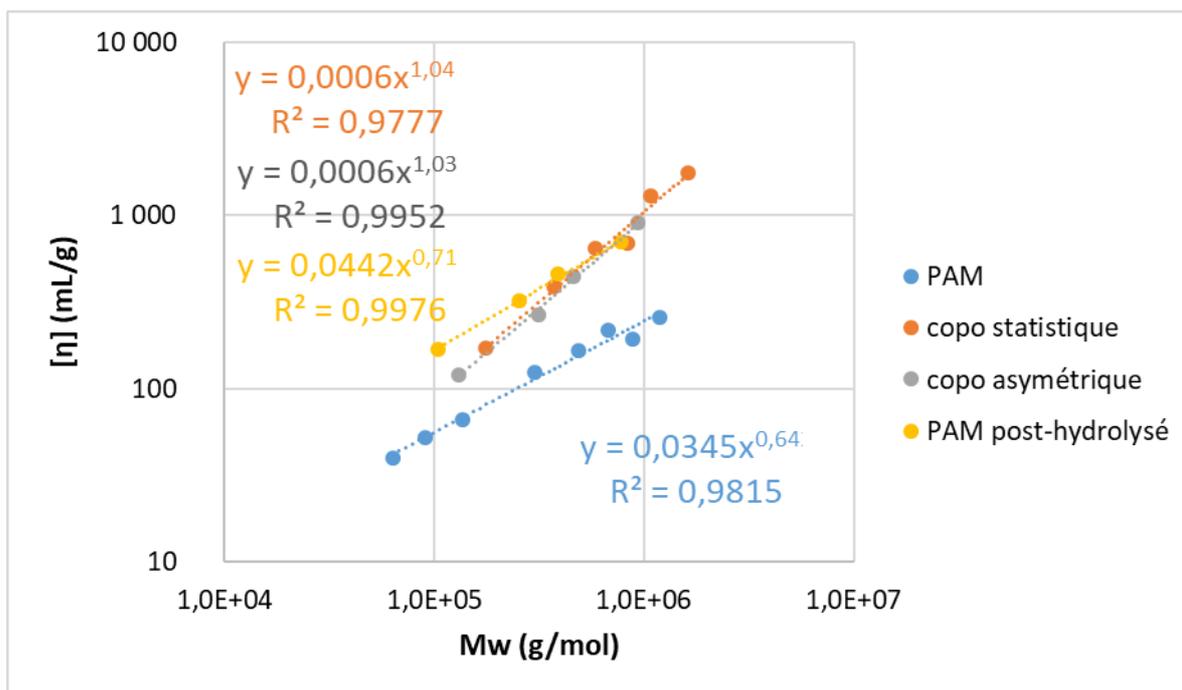
La loi de Mark-Houwink-Sakurada relie la viscosité intrinsèque à la masse molaire selon l'Equation 2 :

$$[\eta] = K \times M_w^\alpha \quad \text{(Equation 2)}$$

avec  $K$  la constante,  $M_w$  la masse molaire moyenne en masse et  $\alpha$  l'exposant de Mark-Houwink-Sakurada.

Les paramètres  $K$  et  $\alpha$  sont propres à chaque système étudié (polymère, solvant, température...). Le coefficient  $\alpha$  est très important car il indique la conformation dans laquelle se trouve le polymère dans le milieu considéré. Lorsque le polymère se trouve dans les conditions thêta, c'est-à-dire sous la forme d'une pelote statistique non perturbée,  $\alpha$  est égal à 0,5 et lorsqu'il se trouve dans un bon solvant, c'est-à-dire dans une conformation de chaîne flexible,  $\alpha$  est égal à 0,8.

La **Figure 4** montre les lois de Mark-Houwink-Sakurada pour chaque microstructure.



**Figure 4 :** Lois de Mark-Houwink-Sakurada pour les quatre microstructures des polymères modèles : polyacrylamides (PAMs), copolymères statistiques ( $P(AM\text{-}stat\text{-}AANa)$ ), copolymères asymétriques ( $P(AM\text{-}b\text{-}(AM\text{-}stat\text{-}AANa))$ ) et polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM)

Les coefficients  $\alpha$  sont les suivants :  $\alpha(\text{copolymère statistique})=1,04$  ;  $\alpha(\text{copolymère asymétrique})=1,03$  ;  $\alpha(\text{PAM post-hydrolysé})=0,71$  et  $\alpha(\text{PAM})=0,64$ . Seuls les copolymères statistiques et asymétriques développent un  $\alpha$  identique.

- PAMs

Dans la littérature, Rodriguez *et al.* [2016] ont fait l'étude de PAMs dans un solvant salé avec une force ionique de 0,28 mol/L et un coefficient  $\alpha$  de 0,68 a été obtenu. Ces résultats sont en accord avec d'autres références telle que celle de Munk *et al.* [1980] ( $\alpha=0,68$  dans un solvant NaCl à 0,2 mol/L). Dans notre étude, le coefficient est légèrement plus faible,  $\alpha(\text{PAM})=0,64$  mais reste cohérent. Compris entre 0,5 et 0,8, nos polyacrylamides se trouveraient donc entre une conformation de pelote statistique non perturbée et une conformation de chaînes flexibles en solution.

- PAMs post-hydrolysés

Concernant les polyacrylamides post-hydrolysés, Wu *et al.* [1991] ont montré pour ces mêmes microstructures que  $\alpha$  augmente avec le degré d'hydrolyse, avec  $\alpha=0,74$  pour un degré d'hydrolyse de 30%. Mc Carthy *et al.* [1987] ont quant à eux obtenu un coefficient  $\alpha$  plus élevé (0,78) pour un degré d'hydrolyse inférieur (20%). Saadatabadi *et al.* [2010] ont caractérisé des HPAM de hautes masses molaires ( $8\text{-}20 \times 10^6$  g/mol) et ont obtenu un coefficient  $\alpha=0,85$  pour un solvant salé NaCl ( $C=0,17$  mol/L). Ces exemples montrent la diversité des résultats publiés. Dans nos travaux, c'est-à-dire pour

un solvant  $\text{NaNO}_3$  à 0,1mol/L et pour des taux d'hydrolyse compris entre 22 et 34%,  $\alpha = 0,77$ . Nous pouvons considérer que les chaînes de polyacrylamides post-hydrolysés sont sous forme de chaînes flexibles.

- Copolymères statistiques et asymétriques

Les copolymères statistiques et asymétriques ont un coefficient  $\alpha$  plus élevé et identique ( $\sim 1$ ). Des coefficients aussi élevés ont déjà été obtenus pour des polyacrylates de sodium (0,98) et des copolymères d'acrylamide et d'acrylate de sodium (1,07) [Mc Carthy *et al.* 1987] dans un solvant classique NaCl à 1mol/L.

Un lien peut être établi entre ces coefficients  $\alpha$  et les coefficients  $\beta$  en combinant la loi de Fox-Flory (**Equation 3**) et la loi de Mark-Houwink-Sakurada (**Equation 2**), selon l'**Equation 4**:

$$[\eta] = \Phi \frac{R_g^3}{M} \quad \text{(Equation 3)}$$

$$\frac{R^3}{M} \propto M^\alpha \rightarrow R \propto M^{\alpha+1} \rightarrow R \propto M^{\frac{\alpha+1}{3}} \quad \text{(Equation 4)}$$

Ainsi, par analogie avec l'**Equation 1**, on a :

$$\beta = \frac{\alpha + 1}{3} \quad \text{(Equation 5)}$$

Une comparaison des coefficients  $\beta$  peut alors être faite et le **Tableau 1** reporte les coefficients  $\beta$  calculés à partir de  $\alpha$  et ceux obtenus par la loi puissance en rayon.

**Tableau 1 :** Coefficients  $\beta$  calculés à partir de la loi MHS et coefficients  $\beta$  de la loi de puissance en rayon pour les quatre microstructures des polymères modèles : polyacrylamides (PAM), copolymères statistiques (P(AM-stat-AANa)), copolymères asymétriques (P(AM-b-(AM-stat-AANa))) et polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM)

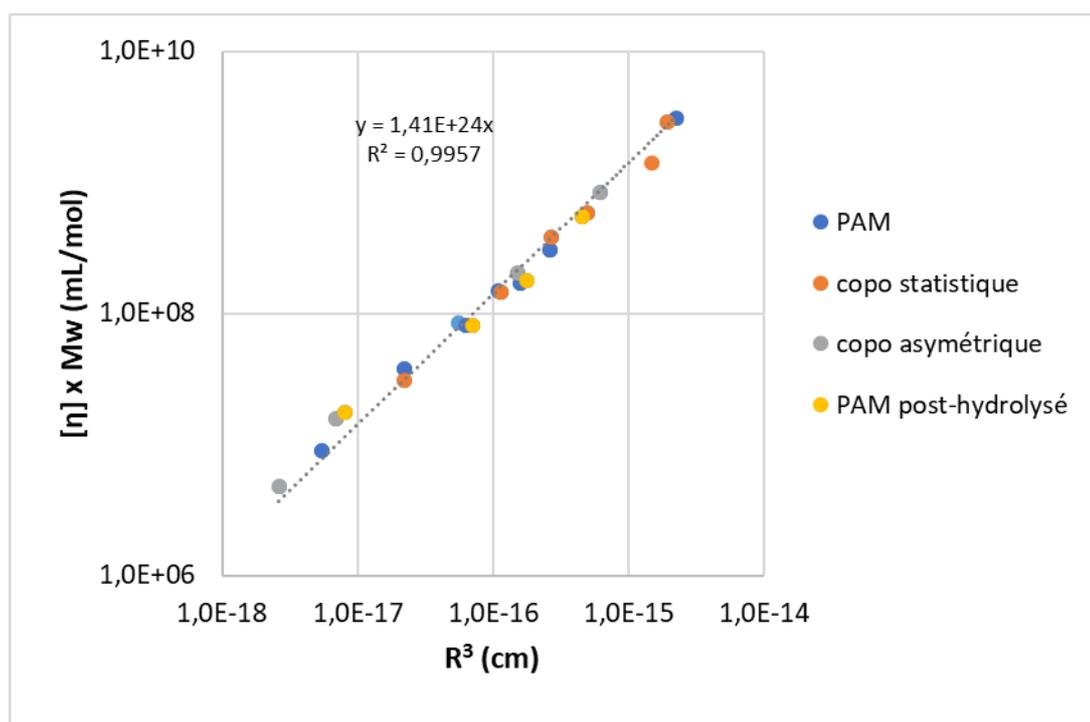
Microstructure	$\beta$ ( $[\eta]=f(M)$ )	$\beta$ ( $R=f(M)$ )
PAM	0,55	0,61
HPAM	0,57	0,68
Copolymères statistiques	0,68	0,70
Copolymères asymétriques	0,68	0,77

Des écarts apparaissent entre les valeurs de  $\beta$  expérimentales et calculées suivant les valeurs de  $\alpha$  mais restent dans l'incertitude des mesures. Par ailleurs, la proportionnalité de  $\beta$  en  $\alpha/3$  amoindrit les variations de  $\beta$  entre les microstructures par rapport à  $\alpha$ . Les différences sont moins significatives sur  $\beta$  que sur  $\alpha$ . Ainsi, nous pouvons proposer de classer les microstructures selon leur  $\alpha$  et/ou  $\beta$  : PAM (neutre) < HPAM (ionique) < copolymère statistique  $\approx$  copolymère asymétrique (ionique).

Il y a une différence entre les microstructures neutres et ioniques. Parmi les polyélectrolytes, les polymères issus par post-hydrolyse ont un comportement en loi puissance  $R_g$ -M et  $[\eta]$ -M différent de ceux obtenus par copolymérisation radicalaire et pour lesquels la structure asymétrique de la chaîne ne semble pas influencer les comportements. La différence entre les polyacrylamides/polyacrylamides post-hydrolysés et les copolymères statistiques/asymétriques peut s'expliquer par la disposition des unités monomères. Dans le chapitre précédent, il a été mis en évidence que les copolymères statistiques présentent une répartition non homogène des unités acide acrylique le long de la chaîne et que le nombre moyen d'unités acrylique par séquence est de deux. Pour les copolymères asymétriques, l'acide acrylique est entièrement sur le deuxième bloc et se retrouve « concentré » sur ce deuxième bloc. Les polyacrylamides post-hydrolysés ont quant à eux une distribution plus homogène des unités monomères acrylates tout au long de la chaîne.

### 1-3) Loi de Fox-Flory ( $[\eta]M-R_g$ )

Afin de compléter cette étude, une analyse sur le volume hydrodynamique a été faite à l'aide de l'équation de Fox-Flory (**Equation 3**) et la détermination de la constante de Flory a été faite. En traçant en ordonnée la viscosité intrinsèque multipliée par la masse molaire, ce qui représente le volume occupé par une mole, en fonction du rayon de giration à la puissance 3, qui a également la dimension d'un volume, nous pouvons comparer pour un même volume hydrodynamique la microstructure. La **Figure 5** illustre cette représentation pour chaque polymère. On constate que quelle que soit la microstructure on observe le même comportement en volume hydrodynamique. Par conséquent, aucun effet de la microstructure n'apparaît en s'intéressant au volume hydrodynamique. La valeur de la constante de Flory  $\Phi$  est égale à  $1,41 \times 10^{24} \text{ mol}^{-1}$  ce qui est cohérent avec la constante de Flory donnée par Kulicke et Clasen [2004] pour différents couples polymère-solvant dans les conditions thêta ( $\Phi = 3,69 \times 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ ). L'écart observé est lié au fait que nos chaînes de polymères ne sont pas dans les conditions thêta mais plutôt sous forme de chaînes flexibles en bon solvant.



**Figure 5 :** Etude du volume hydrodynamique pour les quatre microstructures des polymères modèles : polyacrylamides (PAMs), copolymères statistiques (P(AM-stat-AANa)), copolymères asymétriques (P(AM-b-(AM-stat-AANa))) et polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM)

**La microstructure n'a donc pas d'effet lorsqu'on s'intéresse au volume hydrodynamique, en revanche sur les lois de Mark-Houwink-Sakurada, il semblerait que la microstructure impacte les coefficients  $\alpha$ .**

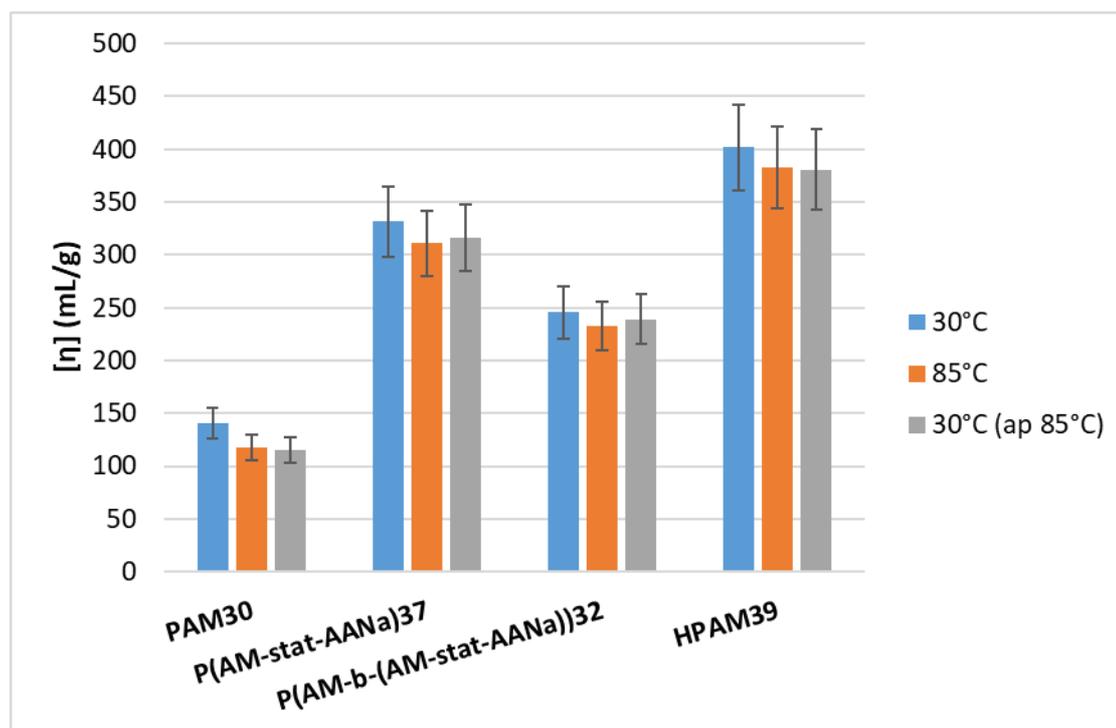
#### **1-4) Effet de la température, salinité et mélange de polymères sur la viscosité intrinsèque**

Dans les champs pétroliers, le paramètre clé d'une injection de polymères en EOR est le contrôle de la mobilité des hydrocarbures dans la roche. Le milieu environnant peut-être très variable, notamment en température (20°C à 120°C) et en salinité (0,01 à 3,5mol/L). Cela peut affecter les propriétés viscosimétriques des polymères et il est donc important d'étudier au préalable ces paramètres propres au site géographique du champ. Le polymère peut également subir des dégradations extérieures affectant la dispersité du polymère et donc ces propriétés rhéologiques. Ces trois paramètres sont à considérer dans la construction d'une courbe de viscosité universelle et font l'objet de cette section.

- **Effet de la température**

Des solutions de polymères ont été analysées successivement au Capvisco en suivant un cycle de température : 30°C, 85°C et 30°C, l'étude est faite en solvant usuel 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8.

L'objectif est de déterminer la stabilité des polymères soumis à des variations de température et notamment une potentielle perte de masse ou une hydrolyse des chaînes de polymère. La **Figure 6** reporte les résultats de viscosités. Pour chaque microstructure, la viscosité intrinsèque est déterminée à 30°C. Une diminution de la viscosité intrinsèque est observée lorsque les polymères sont soumis à 85°C, et peu d'évolution est constatée après le retour à 30°C. Globalement, ces diminutions sont dans les incertitudes mais cette légère diminution est observée pour chaque microstructure.



**Figure 6 :** Viscosités intrinsèques des polymères modèles PAM30, P(AM-stat-AANa)37, P(AM-b-(AM-stat-AANa))32 et HPAM39 déterminées au Capvisco (solvant usuel 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8) à la température initiale de 30°C, après exposition à 85°C, puis après retour à 30°C

Des études complémentaires ont été menées à 30°C en CES pour évaluer toute perte de masse et en RMN pour déterminer tout phénomène d'hydrolyse (rapport AM/AANa) liés à l'exposition à haute température (85°C). Le **Tableau 2** reporte les masses molaires moyennes en masse et les fractions molaires AM/AANa avant et après le traitement thermique (température initiale de 30°C, exposition à 85°C, puis retour à 30°C).

**Tableau 2 :** Comparaison des masses molaires en masse et des fractions molaires AM/AANa avant et après traitement thermique : température initiale de 30°C, exposition à 85°C, puis après retour à 30°C

Polymère	Avant traitement thermique		Après traitement thermique	
	M <sub>w</sub> (g/mol)	AM/AANa	M <sub>w</sub> (g/mol)	AM/AANa
PAM30	3,0 x10 <sup>5</sup>	100/0	3,3 x10 <sup>5</sup>	100/0
P(AM- <i>stat</i> -AANa)37	3,7 x10 <sup>5</sup>	67/33	3,6 x10 <sup>5</sup>	64/36
P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))32	3,2 x10 <sup>5</sup>	72/28	4,6 x10 <sup>5</sup>	71/29
HPAM39	3,9 x10 <sup>5</sup>	77/23	4,3 x10 <sup>5</sup>	81/19

Les masses molaires moyennes M<sub>w</sub> sont similaires avant et après traitement thermique ne traduisant aucune dégradation significative.

De la même façon, les résultats RMN montrent des fractions molaires AM/AANa similaires avant et après traitement thermique ne traduisant aucune hydrolyse significative.

Quelles que soient les microstructures, les polymères ne sont pas sensibles à la température dans la gamme étudiée.

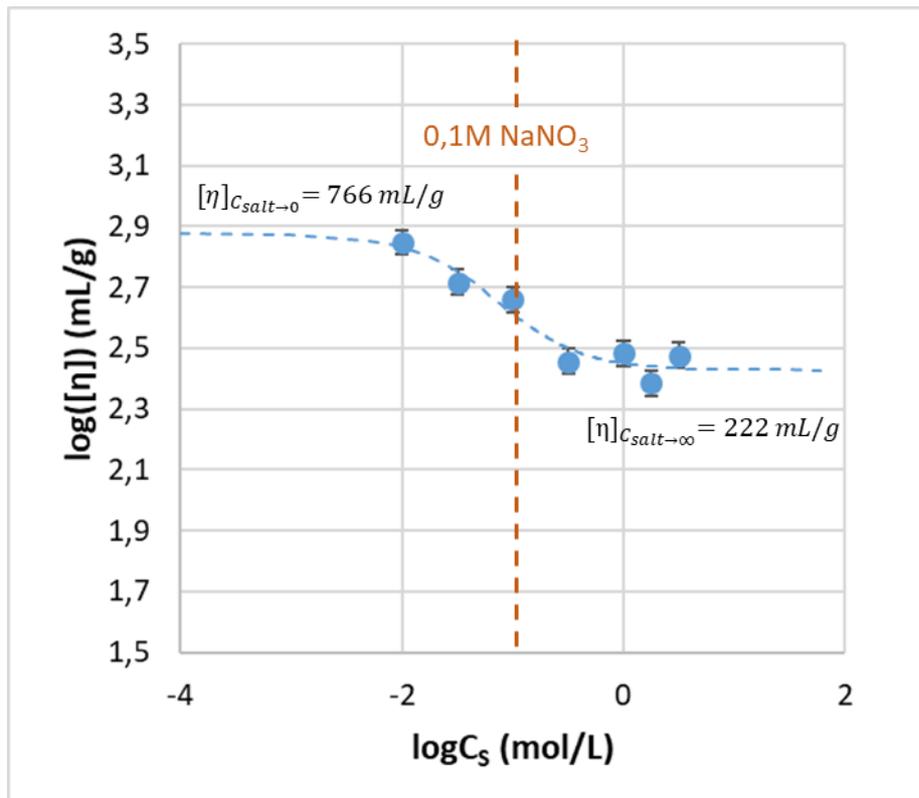
- Effet de la salinité

Dans cette partie, l'étude de l'effet de la concentration en sel sur la viscosité intrinsèque a été menée sur le polyacrylamide post-hydrolysé HPAM39. Pour ce faire, la concentration en sel NaNO<sub>3</sub> du solvant NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8 varie de 0,01 mol/L à 3,16 mol/L (**Tableau 3**).

**Tableau 3 :** Variations des concentrations en sel NaNO<sub>3</sub> du solvant NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8 et les viscosités intrinsèques associées du polyacrylamide post hydrolysé HPAM39

Cs (mol/L)	0,01	0,032	0,147	0,32	1	1,78	3,16
[η] (mL/g)	700	517	452	280	286	221	255

La **Figure 7** reporte les viscosités intrinsèques en fonction de la concentration en sel en échelle logarithmique. Une diminution de la viscosité intrinsèque est observée lorsque la concentration en sel augmente.



**Figure 7 :** Viscosités intrinsèques du polyacrylamide post-hydrolysé HPAM39 en fonction de la concentration en sel du solvant NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8

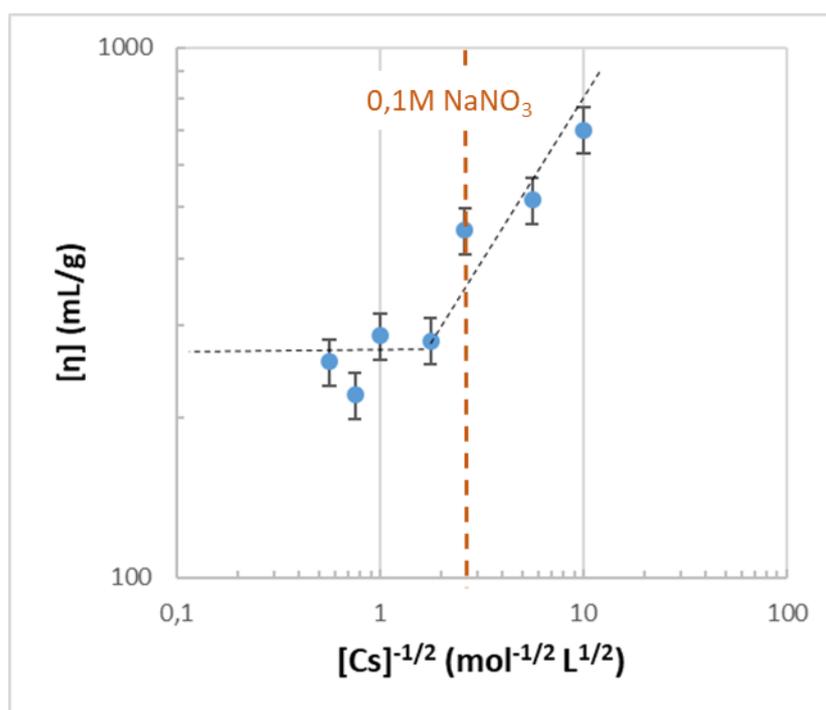
Une modélisation de l'influence de la salinité du solvant a été faite grâce à la relation suivante extraite des travaux de Suresha *et al.* [2015]:

$$\log[\eta] = \log[\eta]_{C_{salt} \rightarrow 0} + \frac{\log[\eta]_{C_{salt} \rightarrow \infty} - \log[\eta]_{C_{salt} \rightarrow 0}}{1 + \exp\left[H \times \log\left(\frac{C_{salt}}{C_{salt}^{ip}}\right)\right]} \quad \text{(Equation 6)}$$

avec  $[\eta]_{C_{salt} \rightarrow 0}$  la viscosité intrinsèque à une concentration en sel nulle (mL/g),  $[\eta]_{C_{salt} \rightarrow \infty}$  la viscosité intrinsèque à une concentration en sel infinie (mL/g),  $H$  le point d'inflexion et  $C_{salt}^{ip}$  la concentration en sel (mol/L) au point d'inflexion.

Avec cette modélisation, la viscosité intrinsèque à une concentration en sel infinie est estimée à 222 mL/g alors que la viscosité intrinsèque à une concentration en sel nulle est estimée à 766 mL/g. Cet écart important est lié aux phénomènes d'écrantage des charges du polyélectrolyte en présence de sel.

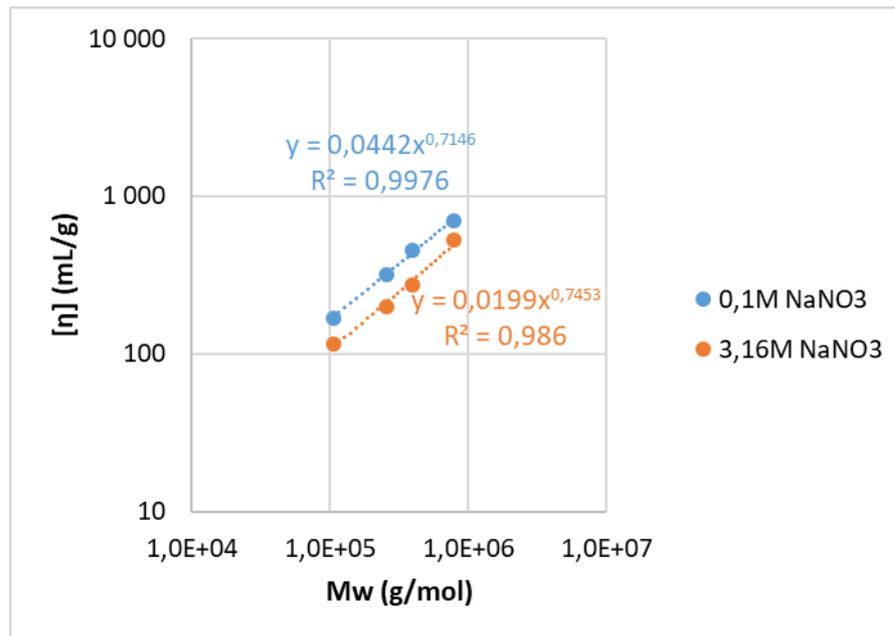
Une autre représentation peut être faite en traçant la viscosité intrinsèque en fonction de l'inverse de la racine carré de la concentration en sels (**Figure 8**) :



**Figure 8 :** Viscosités intrinsèques du polyacrylamide post-hydrolysé HPAM39 en fonction de l'inverse de la racine carré de la concentration en sels du solvant NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8

Cette représentation, inspirée des travaux de Mejia *et al.* [2019], permet de mieux visualiser l'effet des sels sur le comportement viscosimétrique. A partir d'une certaine concentration en sel notée  $C_s$  (0,32mol/L), la viscosité intrinsèque atteint un plateau, c'est-à-dire que la viscosité intrinsèque sera quasi identique pour les concentrations en sels supérieures à  $C_s$  et l'écrantage des répulsions électrostatiques des charges portées par la chaîne de polymère est total. Pour notre solvant usuel (0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8), l'écrantage des répulsions électrostatiques n'est pas total et on parle alors d'effet polyélectrolyte.

L'ensemble des polyacrylamides post-hydrolysés a également été analysé dans le solvant 3,16M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8 afin de voir si on observe un effet polyélectrolyte sur la loi de Mark-Houwink-Sakurada. Sur la **Figure 9**, les viscosités intrinsèques déterminées pour ce solvant à forte concentration en sel ont diminué pour tous les polyacrylamides post-hydrolysés par rapport au solvant usuel. Cependant, on observe la même tendance avec un coefficient  $\alpha$  de 0,74 qui est très proche de celui obtenu pour le solvant usuel 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8 (0,71).

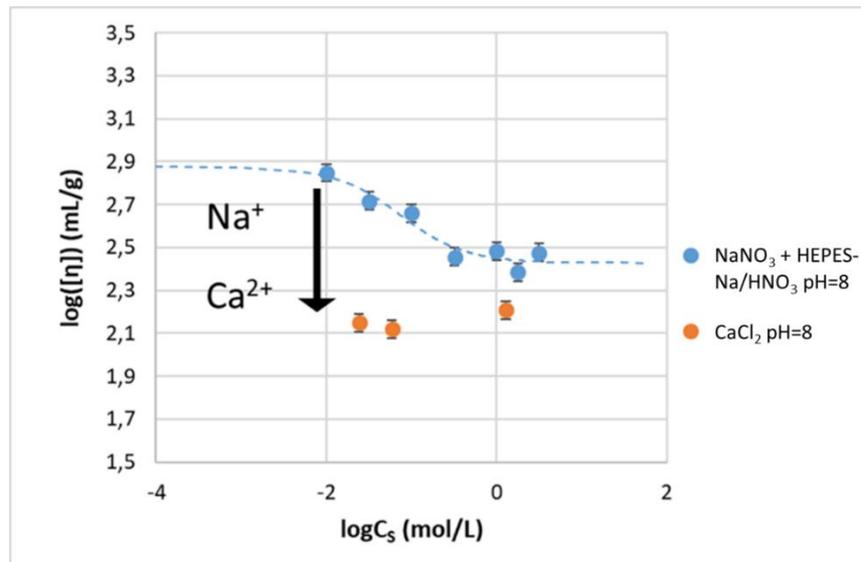


**Figure 9 :** Lois de Mark-Houwink-Sakurada pour les polyacrylamides post-hydrolysés en fonction de la salinité (0,1-3,16M) du solvant NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8

**En conclusion, la salinité influence la valeur de la viscosité intrinsèque mais n'influence pas le comportement en loi de Mark-Houwink-Sakurada. Les chaînes de nos polymères modèles sont donc en conformation flexible dans notre solvant usuel (0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8) malgré un écrantage partiel.**

- Effet de la nature du sel dans le solvant

La nature du sel peut également impacter les viscosités intrinsèques. Des mesures de viscosités intrinsèques dans le solvant 0,06M CaCl<sub>2</sub> à pH=8, présentant la même force ionique que le solvant usuel (FI=0,147mol/L), ont été faites. La **Figure 10** illustre l'impact de la nature du contre-ion du solvant écrasant les charges du polymère. Les viscosités intrinsèques diminuent fortement en présence de l'ion calcium Ca<sup>2+</sup> que ce soit à faible concentration ou à haute concentration en sels.



**Figure 10 :** Impact de la nature du contre-ion du solvant ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) à même force ionique (0,147 mol/L) et à même pH (8) sur les viscosités intrinsèques du polyacrylamide post-hydrolysé HPAM39

La connaissance des ions présents dans les puits (monovalents ou divalents) est donc importante afin que le polymère puisse développer la viscosité adéquate au bon déroulé du processus de récupération des hydrocarbures.

Une étude complémentaire sur les interactions polymère-calcium a été menée sur l'effet de la microstructure du polymère sur ses interactions avec le calcium.

- Effet de mélange de polymères

Dans cette partie, le respect de la loi d'additivité est étudié au travers de solutions de mélanges de nos polymères modèles. La loi d'additivité des viscosités intrinsèques de mélange est régie par l'**Equation 7** :

$$[\eta] = w_1[\eta]_1 + w_2[\eta]_2 \quad (\text{Equation 7})$$

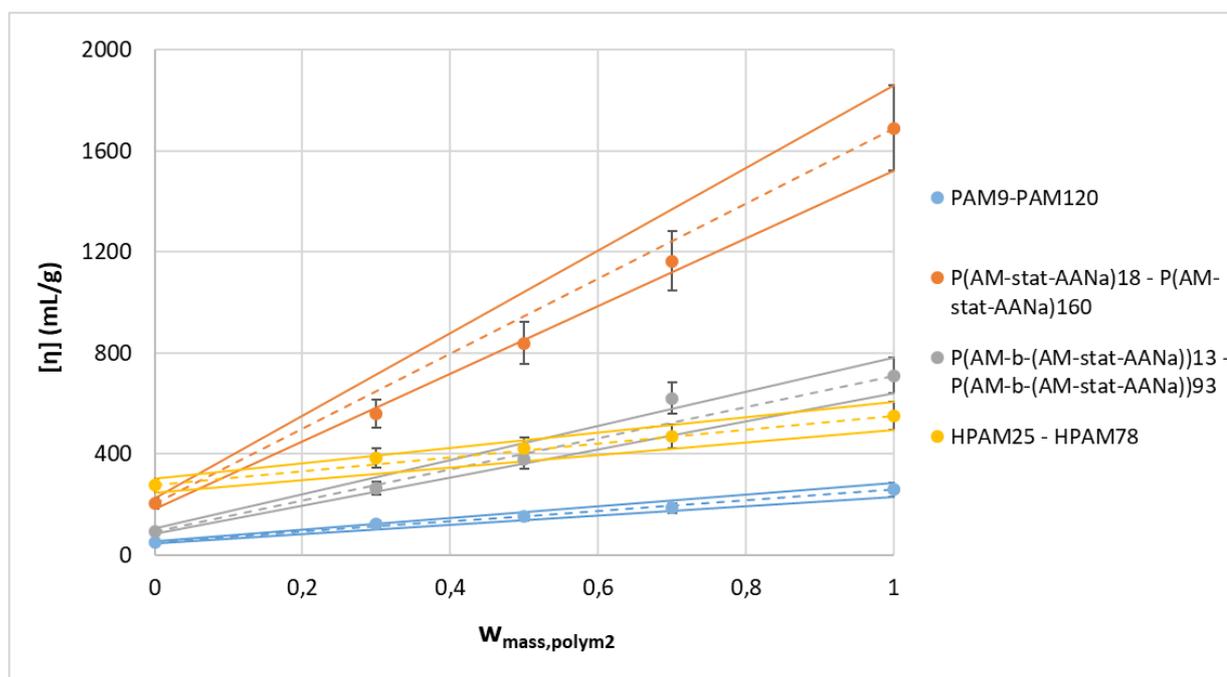
avec  $[\eta]$ ,  $[\eta]_1$  et  $[\eta]_2$  les viscosités intrinsèques du mélange, du polymère 1 et du polymère 2 respectivement,  $w_1$  et  $w_2$  les fractions massiques des polymères 1 et 2.

Des mélanges des polymères modèles de chaque microstructure ont été analysés dans le solvant usuel et à 30°C pour déterminer son effet sur cette loi d'additivité. Des mélanges pour chaque microstructure ont été préparés à trois proportions massiques : 0,7-0,3 ; 0,5-0,5 ; 0,3-0,7. Pour cela, notre choix s'est porté sur des polymères avec *a minima* un facteur d'écart de deux sur les viscosités intrinsèques et sur les masses molaires. Le **Tableau 4** reporte les polymères utilisés pour les mélanges avec les facteurs d'écart associés qui vont de 3 à 13 pour les masses molaires moyennes  $M_w$  et de 2 à 5 pour les viscosités intrinsèques.

**Tableau 4 :** Polymères utilisés pour les mélanges de polymères avec les facteurs d'écart en masses molaires moyennes en masse et en viscosités intrinsèques

Microstructure	Polymère	Facteur d'écart de $M_w$	Facteur d'écart de $[\eta]$
Polyacrylamide	PAM9	13	4,9
	PAM120		
Copolymère statistique	P(AM- <i>stat</i> -AANa)18	8,9	10,3
	P(AM- <i>stat</i> -AANa)160		
Copolymère asymétrique	P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))13	7,2	7,5
	P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))93		
Polyacrylamide post-hydrolysé	HPAM25	3,1	2,2
	HPAM78		

La **Figure 11** montre les viscosités intrinsèques obtenues à chaque fraction massique et pour chaque microstructure. Les traits pointillés représentent les lois d'additivité et les traits pleins sont les cônes d'incertitudes tracés à partir des incertitudes des polymères seuls.



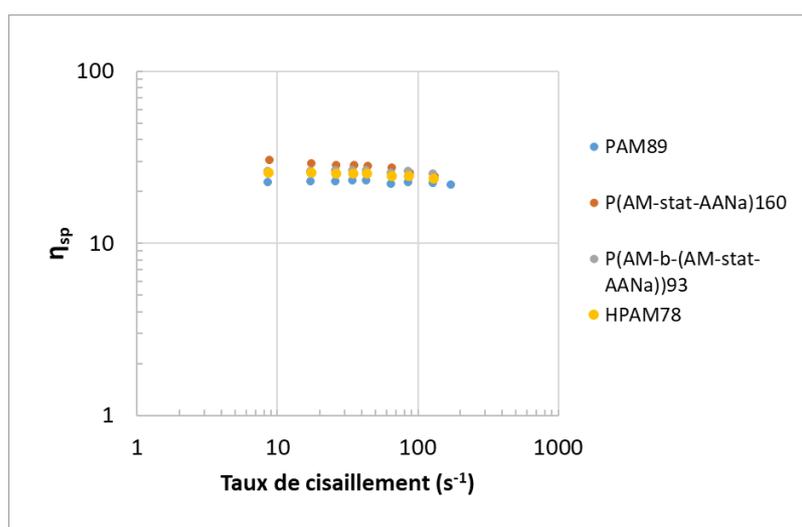
**Figure 11 :** Viscosités intrinsèques des mélanges de polyacrylamides PAM9-PAM120, de copolymères statistiques P(AM-*stat*-AANa)18-P(AM-*stat*-AANa)160, de copolymères asymétriques P(AM-*b*-(AM-*stat*-AANa))13-P(AM-*b*-(AM-*stat*-AANa))93 et polyacrylamides post-hydrolysés HPAM25-HPAM78 (solvant : 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8, température : 30°C) avec les lois d'additivité (trait pointillés) et les cônes d'incertitudes des polymères isolés (traits pleins)

Toutes les viscosités intrinsèques sont en accord avec les lois d'additivité et les incertitudes. Ce résultat montre la fiabilité de la loi d'additivité de viscosités intrinsèques et ce quelle que soit la microstructure du polymère, il n'y a aucun effet de la microstructure sur cette propriété.

Les viscosités intrinsèques de ces mélanges seront par la suite appliquées au modèle de viscosité universelle. Ces données pourront être assimilées à des solutions de polymères industriels de grandes dispersités et utilisées dans les puits pétroliers. Comme vu, par exemple au chapitre 2 **Figure 13** pour le mélange HPAM25-78, les fonctions de distribution sur les trois fractions massiques montrent bien l'allure de polymères polydispersés et non monodispersés comme nos polymères modèles, avec des dispersités expérimentales de 1,7-1,8. Ainsi le paramètre de la dispersité pourra être intégré au modèle de viscosité universelle grâce à ces mélanges de polymère.

### 1-5) Courbes d'écoulement en régime semi-dilué

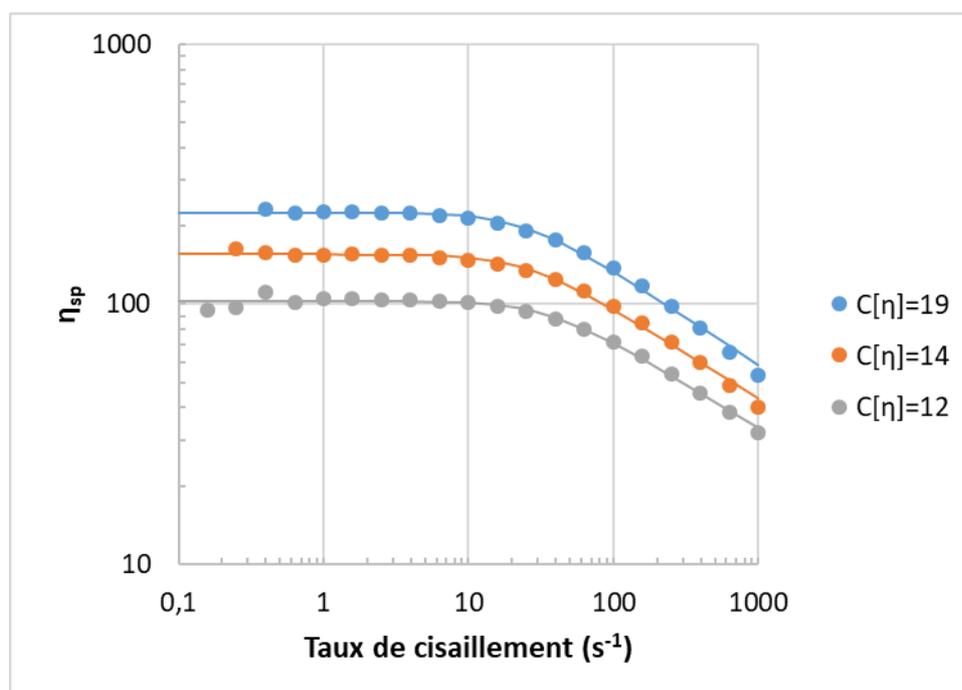
Dans le cadre du régime semi-dilué, un effet rhéofluidifiant peut être observé (*cf.* chapitre 2) et la viscosité devient alors dépendante de la contrainte appliquée. La détermination de la viscosité au plateau Newtonien est nécessaire afin d'obtenir la viscosité newtonienne qui est indépendante des contraintes. Les concentrations en polymère dans ce régime semi-dilué répondent au critère  $C > C^*$  ou  $C[\eta] > 1$ . Des mesures de viscosités spécifiques ont été faites sur chaque polymère modèle (visible en annexe) dans le solvant 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8 à 30°C. La **Figure 12** reporte les viscosités spécifiques pour des polymères de hautes masses molaires moyennes  $M_w$  ( $7,8 \times 10^5$  à  $1,6 \times 10^6$  g/mol) pour chaque microstructure en fonction du taux de cisaillement.



**Figure 12 :** Courbes d'écoulement du polyacrylamide PAM89 à  $C[\eta]=5$ , du copolymère statistique  $P(AM-stat-AANa)160$  à  $C[\eta]=8$ , du copolymère asymétrique  $P(AM-b-(AM-stat-AANa))93$  à  $C[\eta]=8$  et polyacrylamide post-hydrolysé HPAM78 à  $C[\eta]=8$  (solvant : 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8, température : 30°C)

Aucun effet rhéofluidifiant n'est observé sur les courbes d'écoulement présentées dans la **Figure 12** (y compris pour tous les polymères modèles) sur la gamme de cisaillement de  $8\text{s}^{-1}$  à  $260\text{s}^{-1}$  sauf pour le P(AM-*stat*-AANA)160. Un léger effet rhéofluidifiant commence à partir de  $70\text{s}^{-1}$  à  $C[\eta]=8$ . Ce polymère est celui de plus haute masse molaire sur l'ensemble de nos polymères modèles et montre bien qu'il est difficile d'atteindre ce domaine rhéofluidifiant pour des  $C[\eta]<10$ . Les viscosités spécifiques obtenues au Capvisco dans le régime semi-dilué avec  $1<C[\eta]<10$  pourront être utilisées directement (*a posteriori* pour le modèle de viscosité universelle) puisqu'elles sont indépendantes du taux de cisaillement et n'ont pas d'effet rhéofluidifiant.

L'utilisation d'un rhéomètre classique de type Anton Paar et l'étude de solutions de polymère plus concentrées ( $C[\eta]>10$ ) peut permettre de visualiser l'effet rhéofluidifiant. L'analyse a été menée sur un polymère, le copolymère statistique P(AM-*stat*-AANA)108. La quantité de produit nécessaire nous a contraint à dédier en grande partie cet échantillon à ce type d'analyse. La **Figure 13** reporte les viscosités spécifiques obtenues sur l'Anton Paar pour le P(AM-*stat*-AANA)108.



**Figure 13 :** Courbes d'écoulement du copolymère P(AM-*stat*-AANA)108 pour des  $C[\eta]>10$  (solvant : 0,1M  $\text{NaNO}_3$  tampon HEPES pH=8, température :  $30^\circ\text{C}$ )

L'effet rhéofluidifiant est bien observé pour ce copolymère statistique avec des  $C[\eta]>10$ . Le modèle de Carreau (cf. chapitre 2) a été appliqué à chacune des concentrations. Le **Tableau 5** reporte les valeurs des viscosités newtoniennes, des temps de relaxation et des indices  $n$  liés à chaque concentration.

**Tableau 5 :** Valeurs des viscosités newtoniennes  $\eta_0$ , des temps de relaxation  $\lambda$  et des indices d'écoulement  $n$  des courbes d'écoulement du copolymère P(AM-stat-AANa)108 pour des  $C[\eta]>10$ 

<b>C[<math>\eta</math>]</b>	<b><math>\eta_0</math> (cP)</b>	<b><math>\lambda</math> (s)</b>	<b>n</b>
<b>12</b>	93	$2,9 \times 10^{-2}$	0,67
<b>14</b>	141	$4,0 \times 10^{-2}$	0,66
<b>19</b>	203	$4,2 \times 10^{-2}$	0,64

Le temps de relaxation correspond au temps nécessaire pour une chaîne de polymère pour revenir dans son état de conformation initiale. On remarque que plus la solution de polymères est concentrée ( $C[\eta]$  grand), plus le temps de relaxation est important. Ici, les exposants  $n$  sont compris entre 0,72 et 0,64, valeurs typiques des fluides rhéofluidifiant ( $0 < n < 1$ ).

L'étude et la comparaison des microstructures sur ce type de mesure ( $C[\eta]>10$ ) auraient nécessité des quantités de produits importantes. Dans le cadre de cette thèse, les quantités de polymères sont limitées et des choix d'analyses ont dû être faits.

### 1-6) Modèle de viscosité universelle

Présenté en chapitre 1, des courbes maîtresses sous la forme de l'**Equation 8** liant la viscosité spécifique à  $C[\eta]$  sont obtenues:

$$\eta_{sp} = C[\eta] + a_1(C[\eta])^{b_1} + a_2(C[\eta])^{b_2} \quad \text{(Equation 8)}$$

Jouenne *et al.* [2020] ont souligné le potentiel et l'intérêt de ces courbes maîtresses dans la détermination de la viscosité intrinsèque d'un polymère en une seule mesure de viscosité, quels que soient le polymère, la masse molaire, le type de solvant, la force ionique du solvant, la concentration de la solution de polymères et la température. *In fine*, l'objectif était de déterminer la masse molaire de polymère de type EOR, là où des techniques usuelles telle que la chromatographie d'exclusion stérique est en limite d'application.

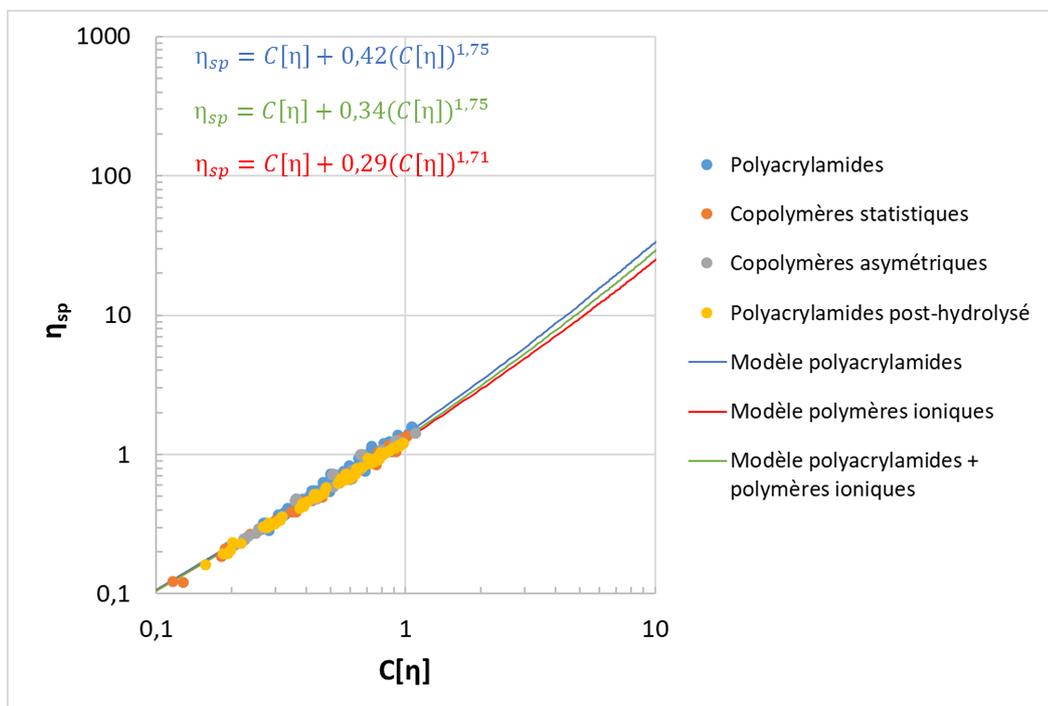
Ici, nous allons utiliser ces courbes maîtresses afin d'inclure ou exclure les paramètres de microstructure en déclinant les comportements en régime dilué et régime semi-dilué.

### 1-6-1) Régime dilué

En régime dilué, seul le premier terme  $a_1(C[\eta])^{b_1}$  peut être considéré. En effet, il correspond au terme de l'équation de Huggins (**Equation 9**) utilisée dans la détermination des viscosités intrinsèques :

$$\eta_{sp} = C[\eta] + k_h C^2[\eta]^2 \quad (\text{Equation 9})$$

La **Figure 14** reporte tous les jeux de données obtenus dans le régime dilué. Dans la légende, chaque microstructure comprend les données des viscosités intrinsèques des polymères modèles à 30°C, les données des viscosités intrinsèques des mélanges, ainsi que les données des viscosités intrinsèques des polymères analysés à différentes température (20°C-50°C-85°C). Tous les points se superposent et suivent l'allure d'une courbe de viscosité universelle quelle que soit la microstructure.



**Figure 14 :** Viscosités spécifiques des polymères modèles de chaque microstructure (polyacrylamides (PAMs), copolymères statistiques (P(AM-stat-AANa)), copolymères asymétriques (P(AM-b-(AM-stat-AANa))) et polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM)) incluant également les mélanges et les différentes températures en fonction du paramètre  $C[\eta]$  dans le régime dilué

Nous avons choisi de présenter trois courbes de viscosité universelle, appelées modèles, au vu des différences observées dans les paragraphes précédents. Ces modèles ont été ajustés par régression non linéaire suivant l'algorithme de Levenberg-Marquardt à partir des points expérimentaux.

- Modèle polyacrylamides (**Equation 10**), qui correspond aux polymères neutres sans charge le long de la chaîne de polymère

$$\eta_{sp} = C[\eta] + 0,42(C[\eta])^{1,75} \quad (\text{Equation 10})$$

- Modèle polymères ioniques (**Equation 11**), qui correspond aux copolymères statistiques, asymétriques et HPAM contenant des charges négatives le long de la chaîne de polymère

$$\eta_{sp} = C[\eta] + 0,29(C[\eta])^{1,71} \quad \text{(Equation 11)}$$

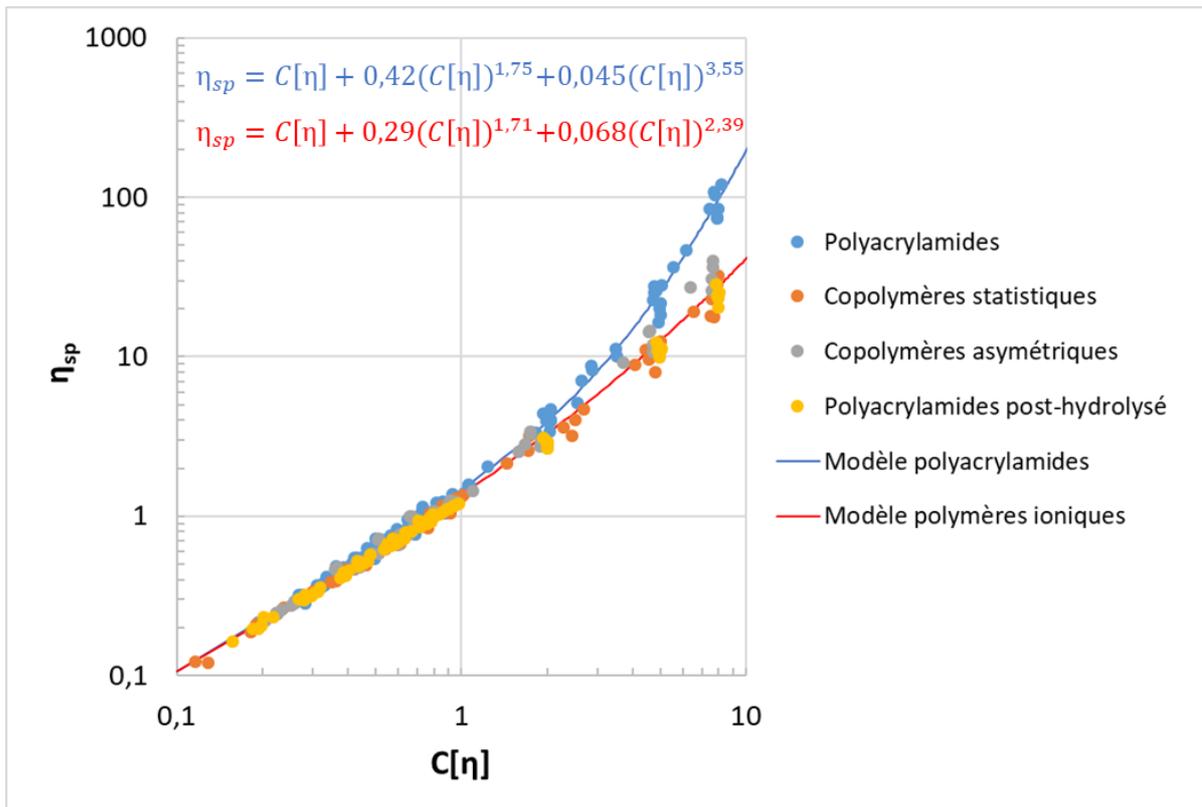
- Modèle polyacrylamides + polymères ioniques (**Equation 12**), qui ne fait aucune différenciation selon la ionicité du polymère et prend en compte toutes les microstructures

$$\eta_{sp} = C[\eta] + 0,34(C[\eta])^{1,75} \quad \text{(Equation 12)}$$

Les coefficients  $a_1$  pour les trois modèles sont compris entre 0,29-0,42, ce qui correspond à un  $k_h$  en condition bon solvant (0,3-0,5). Les coefficient  $b_1$  sont très similaires pour les trois modèles 1,71-1,75 et se rapprochent de 2, valeur correspondant à l'ordre 2 de l'équation de Huggins. Le modèle polyacrylamide se distingue légèrement par son coefficient  $a_1$  qui se rapproche des conditions  $\theta$ . Pour la suite nous allons garder la distinction entre modèle polyacrylamides et modèle polymères ioniques.

### 1-6-2) Régime semi-dilué

Le deuxième terme  $a_2(C[\eta])^{b_2}$  est pris en compte lorsque nous sommes en régime semi-dilué. Il permet d'ajuster au mieux les points de forte viscosité. La **Figure 15** reporte tous les jeux de données cette fois-ci dans les régimes dilués et semi-dilués. Les points de viscosité ne sont pas tous uniformes et ne suivent pas une seule et même courbe de viscosité universelle en régime semi-dilué. Les deux allures polymères neutres et polymères ioniques sont distinguées. C'est pourquoi lors de l'ajustement des courbes de viscosité universelle les coefficients  $a_1$  et  $b_1$  des modèles en régime dilué ont été utilisés et seuls les coefficients  $a_2$  et  $b_2$  ont été ajustés.



**Figure 15 :** Viscosités spécifiques des polymères modèles de chaque microstructure (polyacrylamides (PAMs), copolymères statistiques (P(AM-stat-AANa)), copolymères asymétriques (P(AM-b-(AM-stat-AANa))) et polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM)) incluant également les mélanges et les différentes températures en fonction du paramètre  $C[\eta]$  dans le régime dilué et semi-dilué

- Modèle polyacrylamides ( $R^2=0,9820$ )

$$\eta_{sp} = C[\eta] + 0,42(C[\eta])^{1,75} + 0,045(C[\eta])^{3,55} \quad \text{(Equation 13)}$$

- Modèle polymères ioniques ( $R^2=0,9693$ )

$$\eta_{sp} = C[\eta] + 0,29(C[\eta])^{1,71} + 0,068(C[\eta])^{2,39} \quad \text{(Equation 14)}$$

Dans les travaux de Jouenne *et al.* [2020], les courbes d'écoulement des différents polymères industriels ioniques de hautes masses molaires ont été mesurées sur une large gamme de concentrations dans différentes salinités et à des températures comprises entre 25 et 90 °C, la courbe de viscosité universelle est alors la suivante :

$$\eta_{sp} = C[\eta] + 0,56(C[\eta])^{2,17} + 0,0026(C[\eta])^{4,72} \quad \text{(Equation 15)}$$

La viscosité spécifique newtonienne  $\eta_{sp}$  a été tracée en fonction du paramètre de recouvrement  $C[\eta]$  pour un *seul* système polymère/solvant sur la base d'une courbe dite de référence dont la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  a été déterminée selon la méthode classique (Huggins et Kreamer) en régime dilué. Pour tous les autres systèmes polymère/solvant, chaque courbe  $\eta_{sp}=f(C)$  a été décalée en multipliant

la concentration par un facteur  $\alpha$  de manière à la superposer à la courbe de référence (*cf.* chapitre 1 **Figure 19**). Ce coefficient  $\alpha$  s'est avéré proche de la viscosité intrinsèque mesurée par la méthode de Huggins pour les échantillons ayant suffisamment de mesures de viscosité en régime dilué.

Contrairement à cette étude, dans notre travail, la viscosité intrinsèque a été déterminée pour chaque système polymère/solvant pour ne pas avoir recours au facteur  $\alpha$ . Le décalage des courbes de viscosité sur nos polyélectrolytes par rapport aux polyélectrolytes industriels ne peut pas s'expliquer par une erreur systématique sur ce facteur  $\alpha$ . La concordance est bonne en régime dilué et s'écarte d'autant plus que  $C[\eta]$  tend vers 10. A  $C[\eta]=1$ , l'écart en viscosité spécifique est moindre (1,15) comparé à  $C[\eta]=10$  où l'écart en viscosité spécifique est plus élevé (5,56). L'écart en  $C[\eta]$  se traduit par le facteur  $\alpha$ . Il est d'autant plus impacté à  $C[\eta]=10$  (0,41) qu'à  $C[\eta]=1$  (0,89) lorsqu'on souhaite superposer le modèle polymère ionique et le modèle obtenu par Jouenne *et al.* [2020]. Un facteur  $\alpha$  se rapprochant de 1 signifie que l'écart en  $C[\eta]$  au modèle est moindre. Les facteurs  $\alpha$  calculés ici ne sont pas similaires à  $C[\eta]=1$  et 10 montrant bien qu'un simple décalage dû à une erreur systématique n'est pas à l'origine de cette différence.

Une variabilité des données est observée dans le domaine  $1 < C[\eta] < 10$  et plus particulièrement sur les nombreuses séries de mesures réalisées à  $C[\eta] \approx 2, 5$  et 8. L'écart type à la moyenne en viscosité spécifique est respectivement de 15, 23 et 19 % par rapport à la moyenne sur la série PAM et de 17, 15 et 23% sur la série des polyélectrolytes. Il est difficile d'expliquer ces écarts mais néanmoins, en considérant des procédés de synthèse identiques, l'utilisation des mêmes appareils de caractérisation, et le même opérateur pour l'ensemble des résultats durant ces travaux de thèse, il y a une différence significative des courbes universelles entre des PAMs neutres et des polymères ioniques de cette étude.

La microstructure ne semble pas affecter l'établissement de la courbe maitresse qui présente respectivement des coefficients d'ajustement  $a_2$  et  $b_2$  égal à 0,068 et 2,39. Le coefficient  $b_2$  est plus faible que les valeurs de différents travaux répertoriés par Jouenne *et al.* [2020] : de 3,7 à 5,2. Cependant, l'ajustement de nos points avec  $b_2=4$ , qui correspond à un polymère en bon solvant, sur la gamme  $C[\eta] < 10$  conduit à un coefficient  $a_2 = 0,0025$  avec une qualité d'ajustement satisfaisante ( $R^2 = 0,9667$ ). Cela montre qu'il est difficile d'obtenir le paramètre  $b_2$  avec précision en l'absence de données expérimentales à  $C[\eta] > 10$ . Par contre, le paramètre  $a_2$  est très affecté par le choix de  $b_2$ .

Une différence appréciable entre nos polymères modèles et les polymères industriels est leurs masses molaires et leurs dispersités élevées ( $M_w > 5 \times 10^6$ ;  $D > 2-10$ ). Une explication de la différence de comportement dans ce régime intermédiaire ( $1 < C[\eta] < 10$ ) serait l'impact des plus hautes masses molaires et de la distribution sur la viscosité et les temps de relaxation.

Dans les travaux de Jouenne *et al.* [2020], des courbes universelles ont également été obtenues sur les paramètres  $n$  et  $\lambda/\lambda_d$  (cf. chapitre 1). Les perspectives de ces travaux de thèse seraient de synthétiser des polymères modèles avec des quantités plus importantes afin d'observer l'effet rhéofluidifiant sur des solutions plus concentrées. La détermination des paramètres  $n$  et  $\lambda$  serait alors possible et le jeu de données avec les différentes microstructures serait étendu à ces deux autres courbes universelles.

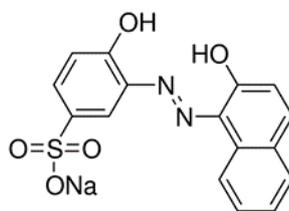
***En conclusion, deux courbes de viscosité universelle ont été obtenues selon le caractère ionique du polymère. La dispersité du polymère n'a pas d'effet sur la courbe de viscosité universelle quelle que soit la microstructure du polymère. Pour les polymères ioniques aucune différenciation n'a pu être faite entre les microstructures. La microstructure n'a donc aucun effet sur la courbe de viscosité universelle.***

## 2) Interaction polymère-calcium

Connu du domaine EOR, le calcium présent dans les champs pétroliers altère les propriétés viscosimétriques des polymères injectés et impacte la mobilité du pétrole dans les puits. Dans cette partie, nous avons voulu évaluer l'interaction du calcium avec les différentes microstructures des polymères modèles. Cette étude a été inspirée des travaux de Groenendijk *et al.* [2021] qui utilisent l'absorbance du pontachrome violet, composé conjugué, afin de déterminer la concentration en calcium libre dans le milieu analysé. Le détail de cette méthode d'analyse est donné dans les prochains paragraphes.

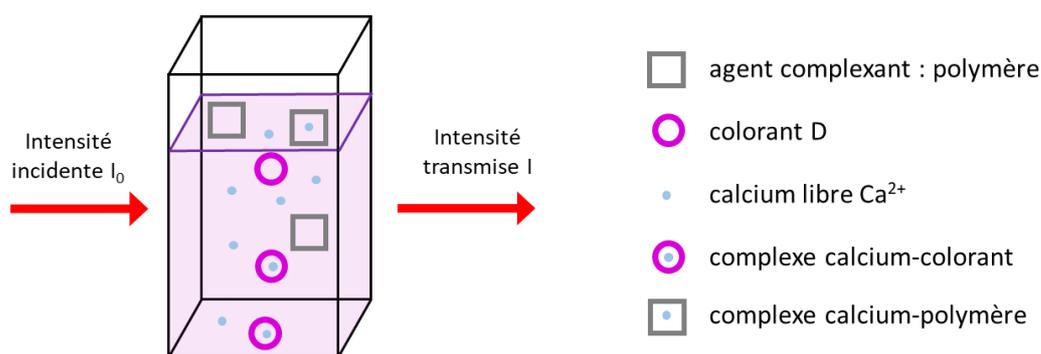
### 2-1) Méthode et mécanisme

Le pontachrome violet s'est révélé propice à la détermination du calcium libre en présence d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$  en milieu basique ( $\text{pH}=10$ ). En effet, en milieu basique les deux groupes hydroxyles du pontachrome violet, dont la structure chimique est montrée en **Figure 16**, sont sous la forme d'alkoxydes aromatiques qui peuvent complexer avec le calcium.



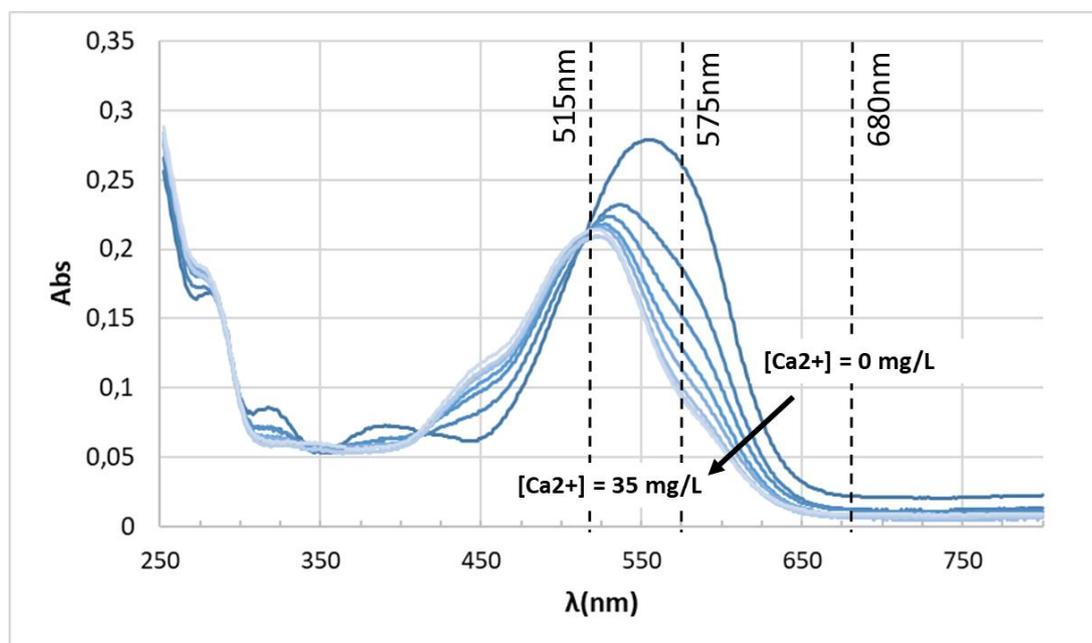
**Figure 16 :** Structure chimique du pontachrome violet

En **Figure 17** se trouve une représentation schématique du milieu qui est analysé en spectroscopie UV-visible. Dans le milieu analysé, le calcium  $\text{Ca}^{2+}$  peut être sous la forme complexée ou bien libre. Deux types de complexes peuvent se former : complexe calcium-polymère et complexe calcium-colorant.



**Figure 17 :** Représentation schématique de la solution analysée en spectroscopie UV-visible pour les interactions avec le calcium

La **Figure 18** reporte les spectres d'absorbance de solutions contenant le colorant en présence de calcium à différentes concentrations. Trois longueurs d'onde sont distinguées, 515nm, 575nm et 680nm, et seront caractéristiques de ce type de mesure. A 515nm se trouve le point isobestique, c'est-à-dire là où l'absorbance est constante et indépendante de la concentration en calcium libre ou complexé, et elle sera utilisée comme point de référence. A 575nm se trouve l'absorbance la plus sensible à la concentration en calcium. Et à 680nm se trouve l'absorbance qui sert de ligne de base et qui permet de soustraire les éventuels signaux de fond. Lorsque la concentration en calcium libre augmente, l'absorbance à 515nm reste à la même valeur tandis que l'absorbance à 575nm diminue.



**Figure 18 :** Spectres d'absorption contenant 10 mg/L de colorant pontachrome violet en fonction de la concentration en calcium par pas de 5 mg/L

Le complexe calcium-colorant développe l'équilibre de complexation montré en **Equation 16** et possède la constante de complexation  $K$  présentée en **Equation 17**:



avec  $[D]_0$ ,  $[D^{2-}]$  et  $[CaD]$ , les concentrations initiales (totales) en colorant, résiduelles en colorant libre, et en complexe calcium-colorant (mol/L) respectivement.

En utilisant une concentration initiale fixe de colorant et en connaissant la constante K, l'absorbance de la solution peut être mesurée par spectroscopie UV-visible pour déterminer  $[CaD]/[D^{2-}]$  et la concentration de  $Ca^{2+}$  libre ( $[Ca^{2+}]$ ). La fraction molaire de colorant libre notée y (Equation 18) et la fraction molaire du colorant complexé noté 1-y (Equation 19) sont définies comme ci-après :

$$y = \frac{[D^{2-}]}{[D]_0} \quad \text{(Equation 18)} \quad 1 - y = \frac{[CaD]}{[D]_0} \quad \text{(Equation 19)}$$

En intégrant ces équations à la constante K on obtient :

$$\frac{1}{y} = K[Ca^{2+}] + 1 \quad \text{(Equation 20)}$$

Afin de déterminer  $[Ca^{2+}]$ , K et 1/y doivent être connus. On peut définir 1/y à partir d'un terme nommé q, qui utilise les absorbances caractéristiques à 515nm et 575nm tel que :

$$q = \frac{A_{575} - A_{680}}{A_{515} - A_{680}} \quad \text{(Equation 21)}$$

avec  $A_{575}$  et  $A_{515}$  les absorbances à 575nm et à 515nm respectivement.

D'après la loi de Beer-Lambert,  $A_{575}$  et  $A_{515}$  sont définies par :

$$A_{515} = \varepsilon_0 l [D]_0 \quad \text{(Equation 22)} \quad A_{575} = \varepsilon_{a1} l [D^{2-}] + \varepsilon_{a2} l [CaD] \quad \text{(Equation 23)}$$

avec  $\varepsilon_{a1}$ ,  $\varepsilon_{a2}$  et  $\varepsilon_0$  les coefficients d'extinction molaire du colorant libre, du complexe calcium-colorant et du point isobestique ( $L.mol^{-1}cm^{-1}$ ).

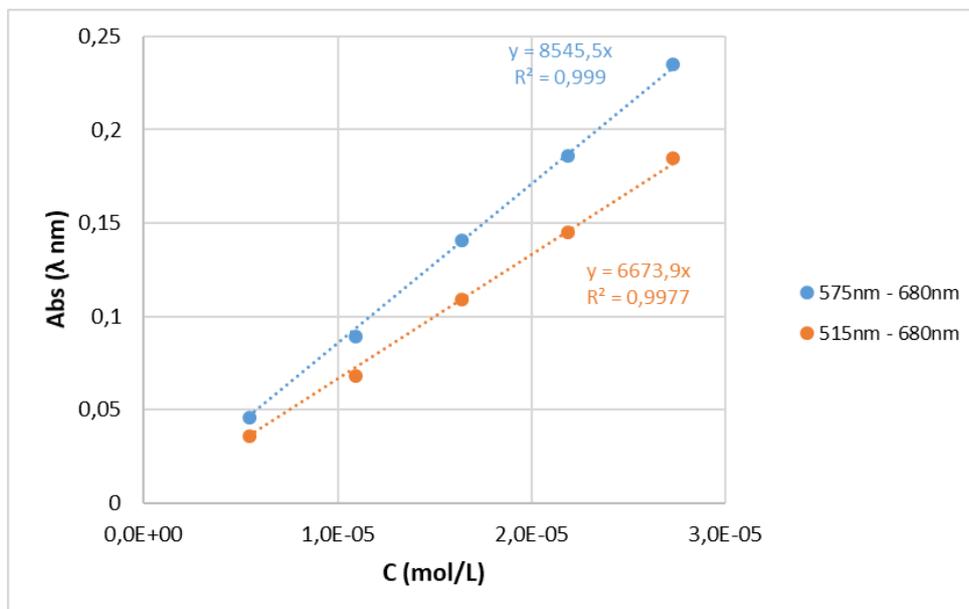
En développant le terme q avec les absorbances à 575nm et à 515nm, l'inverse de y est défini par :

$$\frac{1}{y} = \frac{\varepsilon_{a1} - \varepsilon_{a2}}{q\varepsilon_0 - \varepsilon_{a2}} \quad \text{(Equation 24)}$$

Ainsi grâce à la mesure des absorbances (q) et la connaissance de la constante K et des différents coefficients d'extinction molaire, la concentration en calcium libre dans la solution peut être déterminée.

## 2-2) Calibration et détermination des coefficients d'extinction molaire

Dans un premier temps, les coefficients d'extinction molaire et la constante K propre à notre étude ont été déterminés par les pentes obtenues des courbes Abs=f(C) tracées en **Figure 19**.

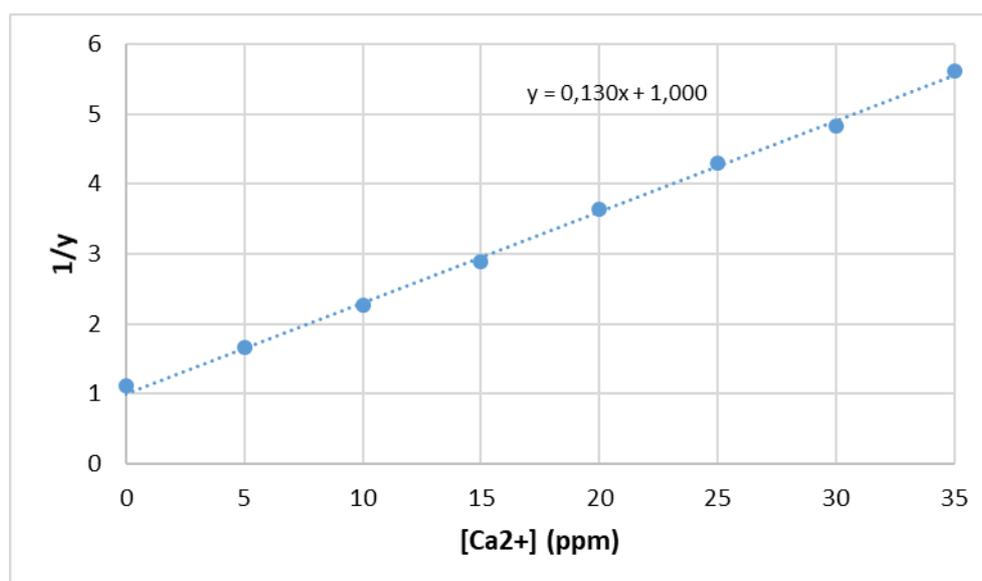


**Figure 19** : Absorbances à 575nm et à 515nm corrigées de la ligne de base à 680nm du pontachrome violet en fonction de la concentration en colorant  $[D]_0$

Les coefficients d'extinction molaire du pontachrome violet et du point isobestique sont  $\varepsilon_{a1} = 8546 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  et  $\varepsilon_0 = 6674 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Dans l'optique de déterminer le dernier coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon_{a2}$  et le coefficient K, des mesures d'absorbances ont été faites avec le pontachrome violet à une concentration fixe (10 mg/L) en faisant varier la concentration en calcium (0 à 35 ppm) (**Figure 18**). Pour déterminer simultanément ces deux paramètres, le solveur d'Excel a été utilisé avec les quatre paramètres  $\varepsilon_{a1}$  (fixé),  $\varepsilon_0$  (fixé),  $\varepsilon_{a2}$  (variable) et K (variable). L'écart entre la concentration  $[\text{Ca}^{2+}]$  théorique, celle ajoutée dans la solution, et la concentration  $[\text{Ca}^{2+}]$  expérimentale, celle calculée à l'aide des **Equation 20** et **Equation 24**, a été minimisé. Ainsi, le solveur trouve les meilleures valeurs de  $\varepsilon_{a2}$  et K tout en minimisant l'écart entre théorie et expérience.

En **Figure 20** est représentée l'inverse de la fraction molaire y en fonction de la concentration en calcium, sur laquelle les paramètres  $\varepsilon_{a2}$  et K ont été déterminés avec le solveur.



**Figure 20 :** Détermination du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{a2}$  et du coefficient  $K$  à l'aide d'une calibration au calcium

Le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{a2}$  est égal à  $1435 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  et la constante  $K$  est égale à  $0,1301 \text{ L/mg}$  soit  $5,2 \times 10^3 \text{ L/mol}$ .

Le **Tableau 6** reporte les paramètres obtenus expérimentalement avec une comparaison aux travaux de Groenendijk *et al.* [2021].

**Tableau 6 :** Valeurs des coefficients d'extinction molaire et de la constante  $K$

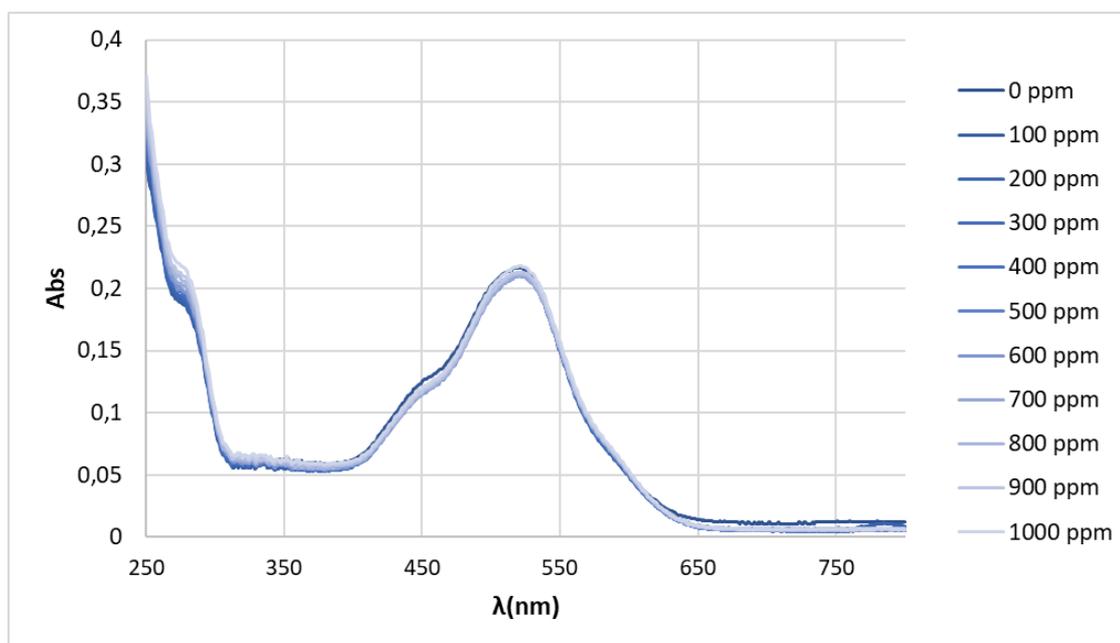
	$\epsilon_0$ ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon_{a1}$ ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon_{a2}$ ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$K$ (L/mg)
<b>Groenendijk <i>et al.</i> [2021]</b>	7 740	8 870	864	0,0881
<b>Expérience</b>	6 674	8 546	1 435	0,1301

Les valeurs sont proches de celles de la littérature notamment pour  $\epsilon_{a1}$  et  $\epsilon_0$ . Un écart plus significatif est obtenu sur  $\epsilon_{a2}$  et  $K$  pour lesquels la méthode de détermination n'est pas décrite par Groenendijk *et al.* [2021]. Pour la suite des résultats, les valeurs propres à notre étude seront utilisées dans la détermination de la concentration en calcium libre dans les solutions de polymère.

### 2-3) Effet de la microstructure sur les interactions au calcium

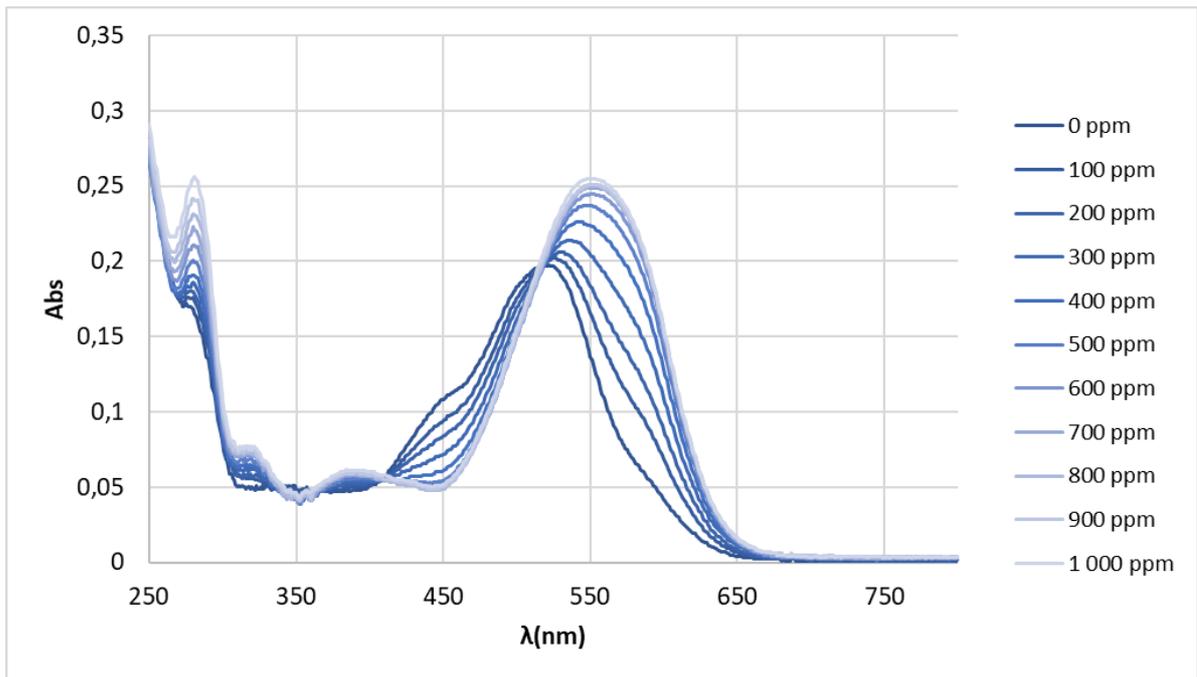
La méthode de détermination de la concentration en calcium libre a été utilisée dans les solutions de nos polymères modèles. L'objectif est de voir les potentiels effets de la microstructure et de la masse molaire des polymères sur les interactions avec le calcium. Pour ce faire, plusieurs analyses ont été faites sur le polyacrylamide (PAM67), les copolymères statistiques (P(AM-*stat*-AANa)18, P(AM-*stat*-AANa)37), les copolymères asymétriques (P(AM-*b*-(AM-*stat*-AANa))13, P(AM-*b*-(AM-*stat*-AANa))32), les polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM25, HPAM78)) et le polyacide acrylique PAANa35.

En **Figure 21** sont reportés les spectres d'absorbance pour les différentes concentrations du polyacrylamide PAM67. Ils sont tous identiques et il n'y a aucune absorbance significative à 575nm comme sur la **Figure 18**. Nous pouvons donc confirmer que dans ces conditions (pH=10), il n'y a pas eu d'hydrolyse pendant le temps de l'expérience et qu'aucun complexe PAM-calcium n'est formé.



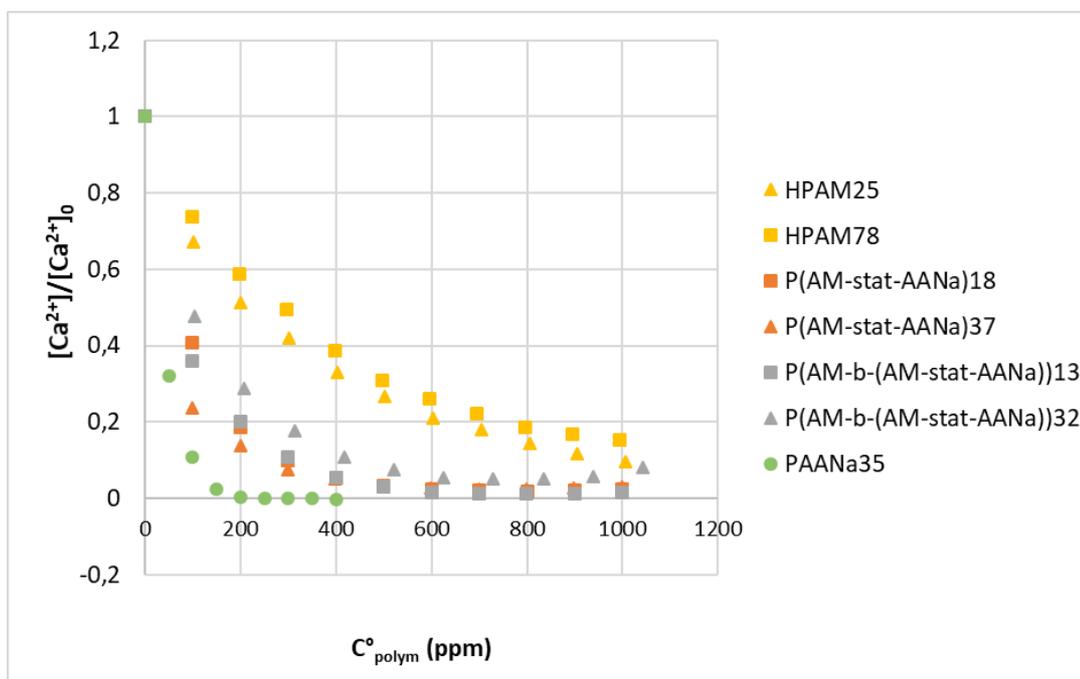
**Figure 21** : Spectres d'absorption pour différentes solutions du polyacrylamide PAM67 contenant 10 mg/L de colorant pontochrome violet et 35mg/L calcium

Au contraire, en **Figure 22** sont reportés les spectres d'absorbance pour les différentes concentrations du copolymère asymétrique P(AM-*b*-(AM-*stat*-AANa))13, pour lesquelles il y a une absorbance importante à 575nm significative d'une complexation polymère-calcium. Ce type de spectre a été observé pour tous les polymères ioniques analysés permettant ainsi de calculer la concentration en calcium libre en utilisant l'**Equation 20** et l'**Equation 24**.



**Figure 22 :** Spectres d'absorption pour différentes solutions du copolymère asymétrique  $P(AM-b-(AM-stat-AANa))_{13}$  contenant 10 mg/L de colorant pontachrome violet et 35mg/L calcium

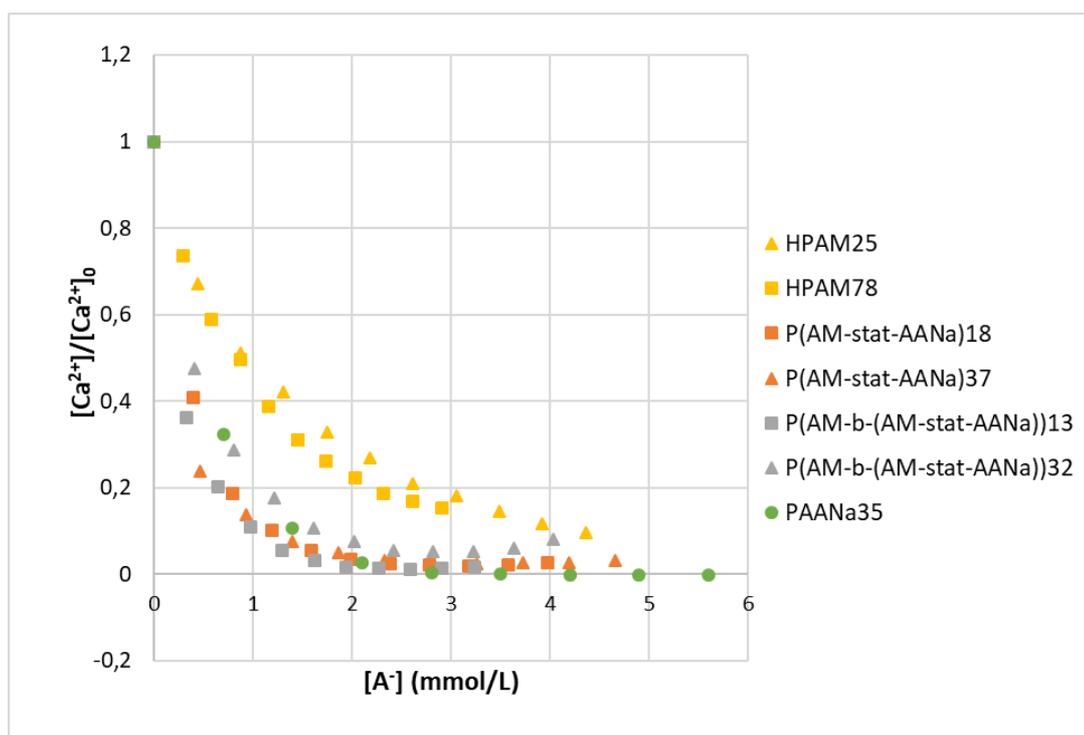
En **Figure 23** sont reportées les concentrations en calcium libre calculées dans les solutions de nos polymères modèles ioniques.



**Figure 23 :** Concentrations en calcium libres déterminées par spectroscopie UV-visible en fonction de la concentration de polymères modèles (copolymères statistiques ( $P(AM-stat-AANa)_{18}$ ,  $P(AM-stat-AANa)_{37}$ ), copolymères asymétriques ( $P(AM-b-(AM-stat-AANa))_{13}$ ,  $P(AM-b-(AM-stat-AANa))_{32}$ ), polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM25, HPAM78) et le polyacide acrylique PAANa35)

Pour chaque microstructure, les concentrations en calcium libre calculées sont très similaires entre les deux masses molaires. Aucun effet de la masse molaire est alors observé sur les interactions calcium et polymère. Cependant, une disparité est notable entre les concentrations en calcium des polyacrylamides post-hydrolysés et des copolymères. Les concentrations en calcium dans les solutions des copolymères asymétriques et statistiques sont quant à elles semblables. Les polyacrylamides post-hydrolysés sont moins complexés avec le calcium que les copolymères. Ils sont donc plus « résistants » aux interactions avec le calcium.

Pour évaluer l'affinité de complexation des différents groupes présents sur les chaînes de polymères, une autre représentation peut être faite en traçant la quantité  $[Ca^{2+}]/[Ca^{2+}]_0$  en fonction de la concentration en agent complexant, *i.e.* en unité acrylate (**Figure 24**). Ainsi, pour une même concentration en agent complexant (mmol/L), l'effet de la microstructure et du polymère sont directement vus.



**Figure 24 :** Concentrations en calcium libres déterminées par spectroscopie UV-visible en fonction de la concentration en agent complexant  $[A^-]$  pour les polymères modèles (copolymères statistiques ( $P(AM-stat-AANa)18$ ,  $P(AM-stat-AANa)37$ ), copolymères asymétriques ( $P(AM-b-(AM-stat-AANa))13$ ,  $P(AM-b-(AM-stat-AANa))32$ ), polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM25, HPAM78) et le polyacide acrylique PAANa35)

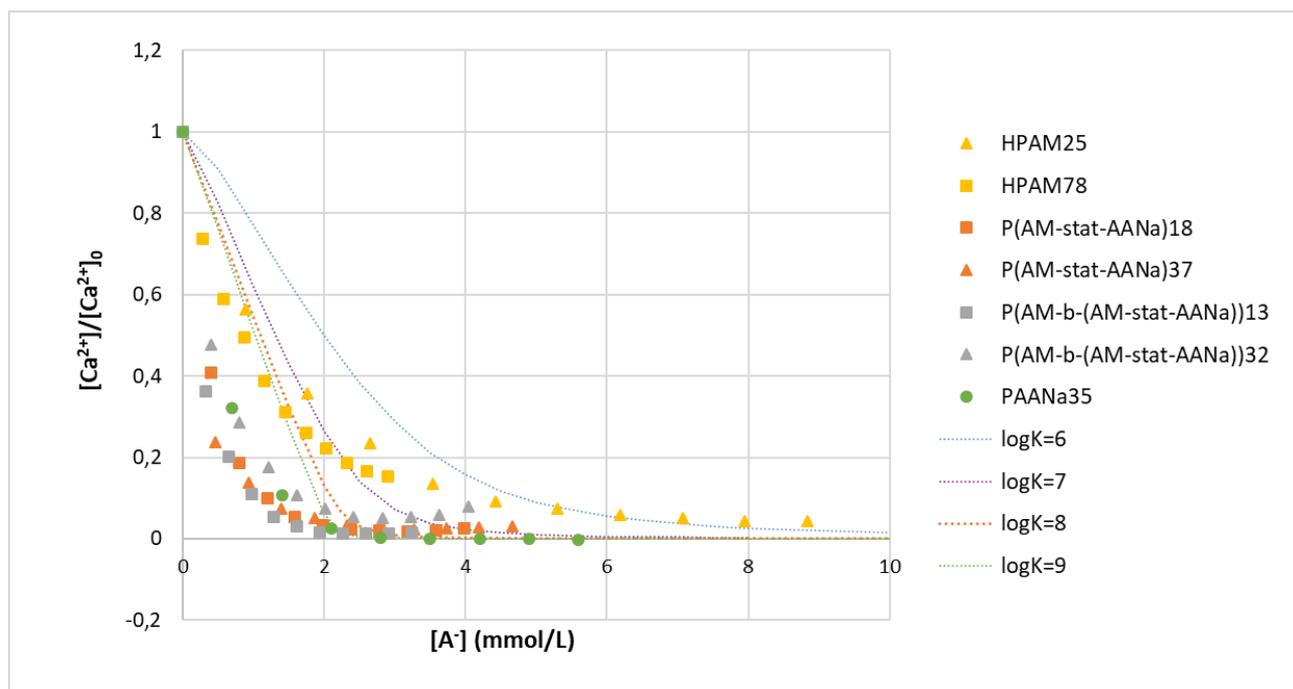
Le PAM post-hydrolysé est le plus « résistant » à la complexation avec le calcium contrairement aux copolymères asymétriques et statistiques qui suivent le même comportement que le polyacide acrylique et sont très sensibles au calcium. Pour une concentration en agent complexant de 1 mmol/L,

il y a 50% de calcium libre pour les polyacrylamides post-hydrolysés contre 10% pour les copolymères. Ces résultats sont en accord avec ceux de Groenendijk *et al.* [2021].

Des modélisations des courbes de calcium complexé en fonction de la concentration en groupe complexant, pour des constantes de complexation K fixes, ont été calculées. Nous considérons que les complexes calcium-polymère développent l'équilibre de complexation montré en **Equation 25** et possèdent la constante de complexation K présentée en **26** :



Pour ce faire, plusieurs jeux de données ont été calculés pour des K fixés en faisant varier des concentrations en agent complexant et en fixant la concentration en calcium. Ainsi des courbes modélisant la concentration en complexe formé sont reportées (**Figure 25**) en fonction de K avec log K égal à 6, 7, 8 et 9.



**Figure 25 :** Confrontation des concentrations en calcium libre suivant les constantes de complexation ( $10^6$  à  $10^9$   $Lmol^{-1}$ ) et concentrations en calcium libres déterminées par spectroscopie UV-visible pour les polymères modèles (copolymères statistiques (P(AM-stat-AANa)18, P(AM-stat-AANa)37), copolymères asymétriques (P(AM-b-(AM-stat-AANa))13, P(AM-b-(AM-stat-AANa))32), polyacrylamides post-hydrolysés (HPAM25, HPAM78) et le polyacide acrylique PAANa35)

Le polyacrylamide post-hydrolysé semble respecter l'équilibre de complexation présenté ci-dessus avec une constante K comprise entre  $10^6$  et  $10^7$   $Lmol^{-1}$  malgré un petit décalage aux faibles concentrations  $[A^-]$  dû à l'incertitude de l'expérience. Cependant, les copolymères statistiques et asymétriques ainsi que le polyacide acrylique ne respectent pas cet équilibre de complexation. En

augmentant la valeur de la constante K, on visualise sur la figure que les concentrations en calcium libre ne seront jamais atteintes par ce schéma de complexation pour les copolymères statistiques et asymétrique et le PAANa.

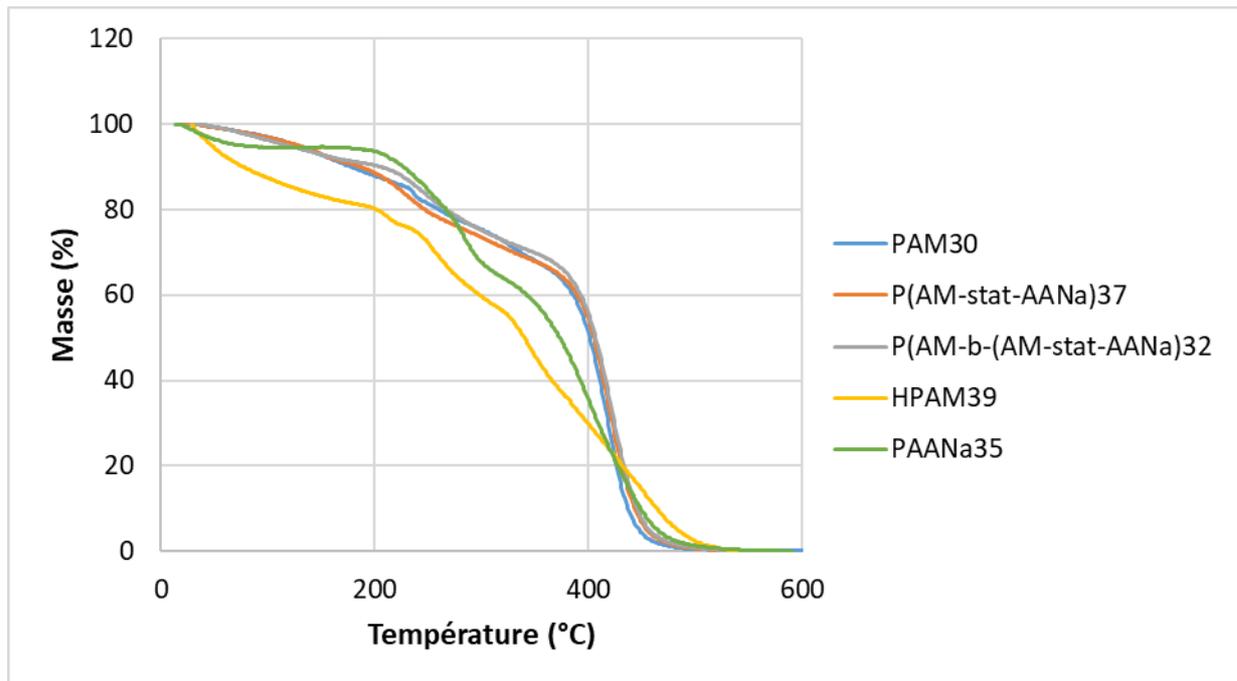
Nous avons montré que la concentration en calcium libre et les constantes de formation de complexe avec le calcium dans des solutions contenant des agents complexant peuvent être déterminées en utilisant le pontochrome violet à pH=10. Pour nos polymères modèles nous avons trouvé que les copolymères statistiques et asymétriques sont les plus sensibles aux interactions avec le calcium, suivi des polyacrylamides post-hydrolysés.

***La microstructure du polymère a donc un effet concernant la complexation avec le calcium. Ces premiers résultats montrent une capacité de complexation au  $\text{Ca}^{2+}$  plus forte pour les copolymères issus de la copolymérisation par rapport aux polyacrylamides post-hydrolysés qui peut s'expliquer par le nombre moyen  $\bar{n}$  d'unités acrylate par séquence. Une complexation entre deux unités adjacentes serait privilégiée dans le cas des copolymères statistiques et asymétriques avec  $\bar{n} > 2$  par rapport à une complexation intrachaine dans le cas des post-hydrolysés avec  $\bar{n} = 1$ .***

### 3) Propriétés thermiques

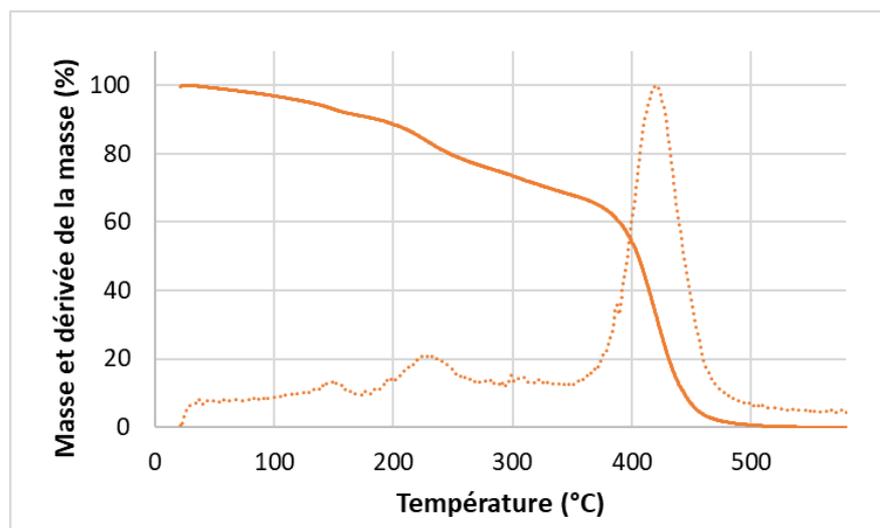
Afin de compléter la caractérisation des polymères modèles, des analyses thermiques ont été menées par TGA et DSC. La température à partir de laquelle le polymère se dégrade a été déterminée à l'aide de la TGA et la température de transition vitreuse, nommé Tg, a été évaluée par DSC. Ces analyses sont faites directement avec la poudre de polymère, aucune mise en solution n'a été faite et c'est pourquoi les groupements acide acrylique des copolymères statistiques P(AM-*stat*-AANa) et asymétriques P(AM-*b*-(AM-*stat*-AANa)) ainsi que le polyacide acrylique PAANa sont sous leur forme acide et non acrylate.

En **Figure 26** sont montrées les courbes de dégradation, avec une rampe de 20°C/min, d'un polymère de chaque microstructure : polyacrylamide PAM30, copolymère statistique P(AM-*stat*-AANa)37, copolymère asymétrique P(AM-*b*-(AM-*stat*-AANa))32, polyacrylamide post-hydrolysé HPAM39 et un polyacide acrylique PAANa35. Un comportement similaire est observé pour le PAM, le copolymère statistique et le copolymère asymétrique. Le polyacrylamide post-hydrolysé et le PAANa possèdent des comportements distincts et différents. Le polyacrylamide post-hydrolysé a un comportement moins marqué que les autres, presque écranté, probablement dû à la présence du sodium.



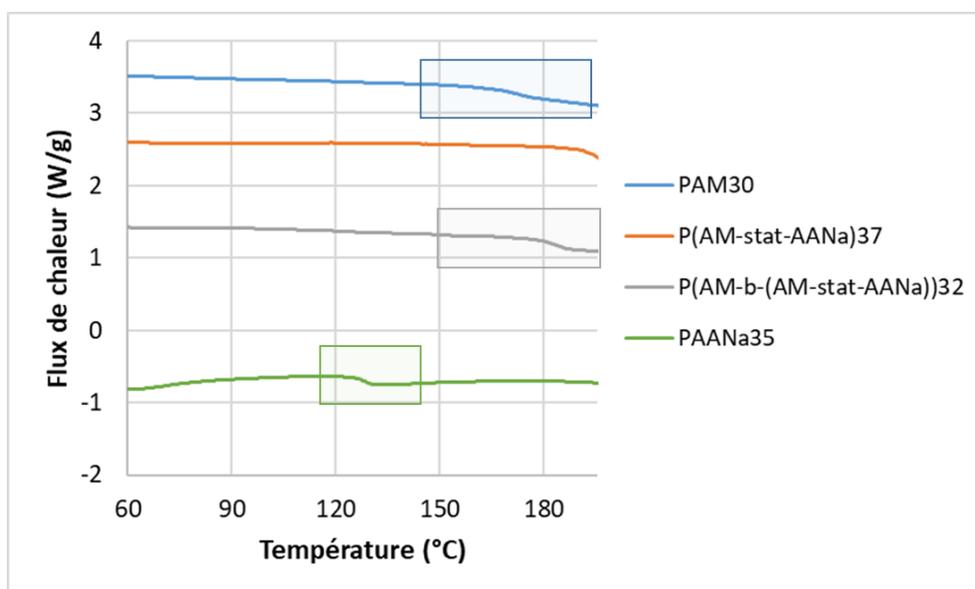
**Figure 26 :** Dégradations des polymères modèles PAM30, P(AM-stat-AANa)37, P(AM-b-(AM-stat-AANa))32, HPAM39 obtenues par TGA (rampe de 20°C/min)

La dérivée du signal de perte de masse est tracée afin d'observer les pics de dégradation significatifs, comme montré en **Figure 27** pour le copolymère statistique P(AM-stat-AANa)37. Jusqu'à 200°C, le polymère est parfaitement stable, la perte de masse estimée à 8,1% correspond à l'élimination des impuretés comme le solvant ou les monomères résiduels, il n'y a pas de pic révélateur d'une dégradation avant cette température. Le pic de dégradation du polymère est visible sur la gamme de température de 350 à 500°C avec un maximum de dégradation à 420°C.



**Figure 27 :** Masse perdue (%) avec la dérivée de ce signal obtenu par TGA (rampe de 20°C/min) pour le copolymère statistique P(AM-stat-AANa)37

Des analyses DSC, avec une rampe de 20°C/min, ont été menées également sur les mêmes polymères. Sur la **Figure 28**, on peut observer les températures de transition vitreuse pour le PAM, le copolymère asymétrique et le polyacide acrylique PAANa35.



**Figure 28 :** Températures de transition vitreuse des polymères modèles PAM30, P(AM-stat-AANa)37, P(AM-b-(AM-stat-AANa))32, HPAM39 obtenues par DSC (rampe de 20°C/min)

Le **Tableau 7** reporte les valeurs de Tg, l'écart de température associé à la détermination de cette Tg ainsi que le flux de chaleur. Nous observons une Tg du PAM à 172°C et du PAANa à 127°C, ce qui est légèrement plus élevé que dans la littérature. En effet, Tan et Rode [1996] ont référencé beaucoup de Tg relatives aux dérivés de polyacide acrylique, polyacide méthacrylique et de polyacrylamide. Ils ont trouvé une Tg de 165°C pour le PAM et 106°C pour le PAANa. Concernant le copolymère statistique, aucune variation de flux de chaleur significative n'est observée. Pour le copolymère asymétrique nous observons une seule Tg à 184°C. Cette dernière est attribuée au premier bloc acrylamide.

**Tableau 7 :** Températures de transition vitreuse Tg pour le polyacrylamide PAM30, le copolymères asymétrique P(AM-b-(AM-stat-AANa))32 et le polyacide acrylique PAANa35 avec la plage de température et le flux de chaleur associés à chaque Tg

Polymère	Tg (°C)	T <sub>ini</sub> (°C)	T <sub>fin</sub> (°C)	Flux de chaleur (W/g)
PAM30	172	169	176	0,0772
P(AM-b-(AM-stat-AANa))32	184	180	186	0,128
PAANa35	127	126	130	0,112

Cette technique a permis de déterminer la température de transition vitreuse du PAM et du PAANa mais n'a en revanche pas permis de distinction de microstructure entre le copolymère statistique et asymétrique.

## Conclusion

Ce chapitre dédié à l'étude des propriétés physico-chimiques des polymères modèles, a permis de mettre en évidence un effet de la microstructure sur certaines propriétés. La complexation avec le calcium est la propriété la plus impactée par la microstructure. Les polymères au répartition homogène d'unités monomères (polyacrylamides post-hydrolysés) sont les plus « résistants » aux interactions avec le calcium, comparés aux polymères avec des répartitions plus hétérogènes (copolymères statistiques et asymétriques).

L'étude des lois de Mark-Houwink-Sakurada a montré également un impact de la microstructure sur les coefficients  $\alpha$  :  $\alpha(\text{PAM})=0,64$  ;  $\alpha(\text{PAM post-hydrolysé})=0,71$  ;  $\alpha(\text{copolymère statistique})=1,04$  et  $\alpha(\text{copolymère asymétrique})=1,03$ . Cependant il a été démontré que la salinité n'impacte pas ces coefficients tandis qu'elle impacte les valeurs de viscosités intrinsèques.

La microstructure des polymères modèles n'a en revanche aucun effet sur les coefficients  $\beta$  qui sont dépendants du caractère ionique du polymère mais pas de sa microstructure.

L'étude en volume hydrodynamique a quant à elle soulignée le fait qu'il ne dépendait ni du caractère ionique, ni de la microstructure des polymères. La constante de Fox-Flory a été déterminée à  $1,41 \times 10^{24} \text{ mol}^{-1}$  à partir de nos polymères modèles.

Des courbes de viscosités universelles ont été obtenues : une pour les polyacrylamides et une pour les polymères ioniques. Concernant les polymères ioniques aucune différenciation n'a pu être faite entre les microstructures. Les courbes de viscosités universelles ne sont pas impactées par la dispersité.



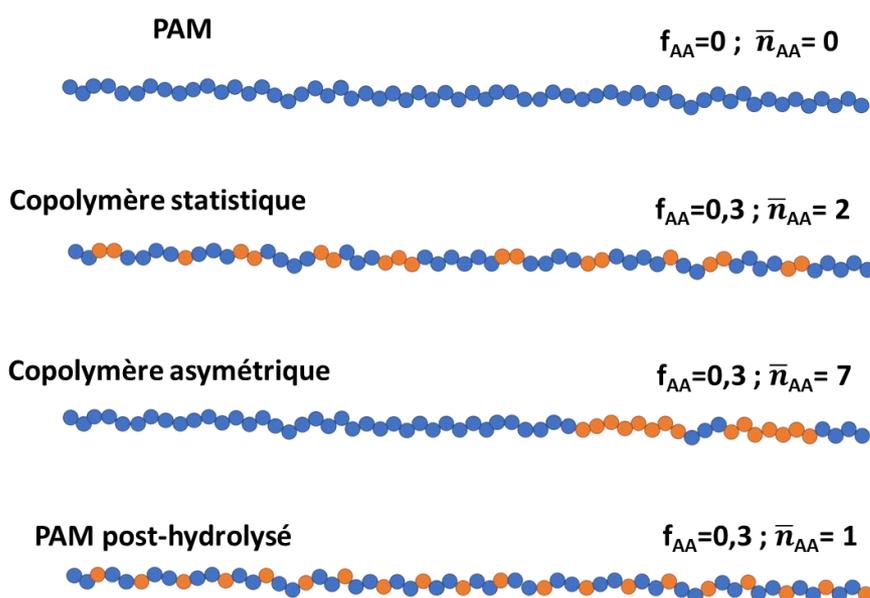
# Conclusion générale

---

Ces travaux de thèse ont présenté la synthèse de polymères dits modèles aux architectures bien définies (composition et taille) par polymérisation radicalaire contrôlée afin d'examiner tout effet de leur microstructure sur leurs propriétés physico-chimiques : dimensionnelles, viscosimétriques et complexantes.

La polymérisation radicalaire contrôlée RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer)/MADIX (Macromolecular Design by Interchange of Xanthates) a été utilisée. Ce procédé a permis d'obtenir des polymères de hautes masses molaires (jusqu'à  $1,6 \times 10^6$  g/mol) et des dispersités faibles ( $\text{Đ} < 1,7$ ) en phase aqueuse. Une large gamme de masses molaires ( $10^4$ - $10^6$  g/mol) a été obtenue sur quatre microstructures de polymères, de composition comparable aux polyacrylamides post-hydrolysés utilisés en RAH :

- Polyacrylamide, polymère neutre de référence
- Copolymère statistique d'acrylamide (70%mol) et d'acide acrylique (30%mol) présentant une répartition statistique des unités acrylique obéissant aux lois régies par les rapports de réactivité ( $r_{AM} = 0,79$  et  $r_{AA} = 2,71$ ), avec un nombre moyen  $\bar{n}=2,2$  d'unités acrylique par séquence
- Copolymère asymétrique d'AM (70%mol) et d'AA (30%mol) présentant un premier bloc de polyacrylamide et un deuxième bloc de copolymère statique acrylamide-acide acrylique avec un nombre moyen  $\bar{n}=7,3$  d'unités acrylique par séquence
- Polyacrylamide post-hydrolysé (30%mol) présentant une répartition individuelle des unités acrylate avec un nombre moyen  $\bar{n}=1$  d'unité acrylate par séquence



Une constante de transfert de l'agent RAFT  $C_{tr,RAFT}$  a été mise en évidence *via* l'étude cinétique d'une synthèse de polyacrylamide. Sa valeur  $C_{tr,RAFT}=2,27$  est considérée dans les calculs des masses molaires moyennes en nombre théoriques dont les valeurs sont en accord avec les masses molaires moyennes expérimentales obtenues par chromatographie d'exclusion stérique.

Des analyses complémentaires en ICP-QQQ-MS/MS ont permis de déterminer pour la première fois la fonctionnalité moyenne des polyacrylamides (0,89-1) issus de la polymérisation RAFT/MADIX. Ainsi, dans l'hypothèse où la prépondérance de chaînes mortes est associée aux faibles masses molaires, les pourcentages en nombre et en masse sont compris entre 0 et 10,3% et 0,11 et 2,4% respectivement.

La détermination des lois de puissance  $R_g \propto M^\beta$  et  $[\eta] \propto M^\alpha$  dans le solvant usuel (0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8) et à 30°C, a montré un impact de la microstructure sur les propriétés. Les microstructures présentent des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  différents suivant l'ordre : polyacrylamides ( $\alpha=0,64$  et  $\beta=0,61$ ) < polyacrylamides post-hydrolysés ( $\alpha=0,71$  et  $\beta=0,68$ ) < copolymères statistiques ( $\alpha=1,04$  et  $\beta=0,70$ ) et asymétriques ( $\alpha=1,03$  et  $\beta=0,77$ ). En revanche, une approche en volume hydrodynamique *via* la relation de Fox-Flory  $[\eta]M \propto R_g^3$  ne montre aucune différence entre les quatre microstructures avec un comportement de chaîne flexible en bon solvant avec une constante de Fox-Flory égale à  $1,41 \times 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ .

L'étude en courbe maitresse des viscosités spécifiques utilisant comme paramètre d'échelle la concentration réduite  $C[\eta]$  a montré des comportements universels indépendants des masses molaires ( $10^4$ - $10^6$  g/mol) et des dispersités ( $y$  compris pour le mélange de polymères), de la salinité (dans la gamme 0,1-3M), et de la température (comprise entre 20 et 85°C) et ce, quelle que soit la microstructure. **En régime dilué**,  $C[\eta]<1$ , une légère différenciation est observée entre le polyacrylamide neutre et les copolymères ioniques, comportement qui s'explique par une légère diminution de la constante de Huggins dans le cas de polyélectrolyte en bon solvant. La relation  $\eta_{sp} = C[\eta] + 0,29(C[\eta])^{1,71}$  peut être retenue pour déterminer la viscosité intrinsèque de tout copolymère *via* une mesure unique de viscosité spécifique quelles que soient la salinité, la température et la distribution en masse molaire. **En régime semi-dilué** dans le domaine  $C[\eta]>1$ , le modèle montre des limitations dans la détermination des exposants de loi universelle liées aux valeurs de concentrations réduites inférieures à 10. Malgré les fortes masses molaires obtenues, il a été difficile de mesurer les viscosités spécifiques pour un domaine de  $C[\eta]>10$  en raison des besoins nécessaires en quantités de produits. Dans le domaine  $1<C[\eta]<10$ , les solutions de polymères ne présentent pas de caractère rhéofluidifiant sur les courbes d'écoulement, ce qui a limité l'étude en temps de relaxation. Néanmoins, toutes les conditions étant égales par ailleurs (synthèse, caractérisation, analyse), toutes les microstructures ioniques se superposent en se différenciant des polymères neutres.

Les microstructures ioniques présentent une forte diminution de leurs propriétés viscosifiantes en présence d'ions divalent  $\text{Ca}^{2+}$ , ce qui peut être attribué à un phénomène de complexation. Une méthode spectrophotométrique basée sur l'utilisation d'un colorant sensible au  $\text{Ca}^{2+}$  libre a été développée pour étudier ce comportement en fonction de la microstructure. Les premiers résultats ont montré une capacité de complexation au  $\text{Ca}^{2+}$  plus forte pour les copolymères issus de la copolymérisation et un moindre effet pour les polyacrylamides post-hydrolysés, sans doute dû au nombre moyen  $\bar{n}$  d'unités acrylique par séquence. Une complexation entre deux unités adjacentes serait privilégiée dans le cas des copolymères statistique et asymétrique avec  $\bar{n} > 2$  par rapport à une complexation intrachaîne dans le cas des polyacrylamides post-hydrolysés avec  $\bar{n} = 1$ .

L'ensemble de ces travaux s'est adossé à des phases d'optimisation de méthode de caractérisation, notamment pour les critères de séparation chromatographique et les méthodes de traitement de données. Cette thèse a aussi permis l'optimisation du rhéomètre capillaire par la miniaturisation des capteurs de pression, l'automatisation de l'acquisition des données et leurs modes d'exploitation.

Une première perspective de ces travaux de thèse est d'approfondir l'étude de la fonctionnalité des polymères possédant du soufre à l'extrémité de chaîne. Des collectes de plusieurs fractions en sortie de CES-MALS pourraient être analysées en ICP-QQQ-MS/MS afin d'atteindre la fonctionnalité moyenne de chacune des fractions. Cette étude complémentaire permettrait de déterminer les fonctionnalités sur des gammes de masses molaires réduites et de visualiser la gamme de masses molaires où la perte de contrôle a lieu.

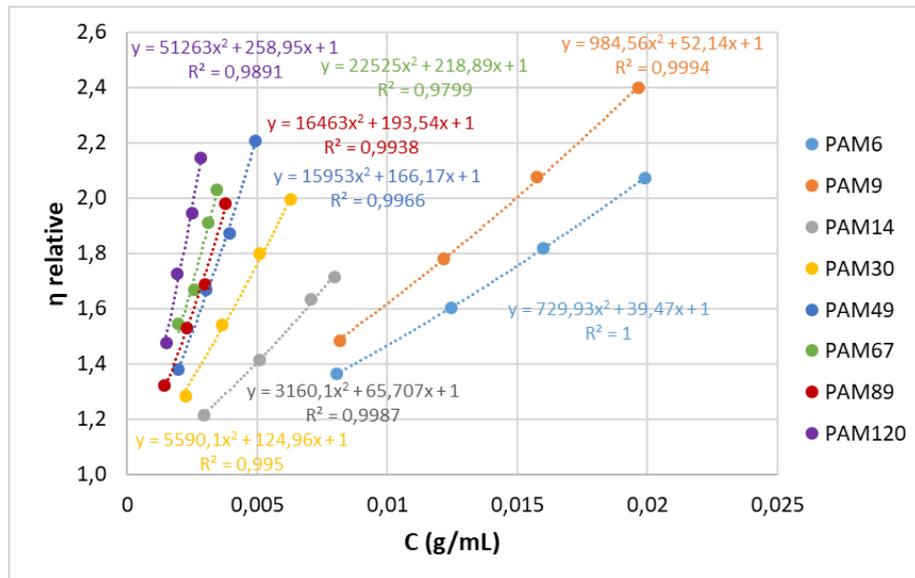
La deuxième perspective de ces travaux de thèse est de synthétiser en quantité importante des polymères modèles aux architectures connues (composition, taille) afin de pouvoir atteindre des  $C[\eta]$  supérieurs à 10 et d'ajuster avec précision les paramètres  $a_2$  et  $b_2$  de la courbe de viscosité universelle. Grâce aux courbes d'écoulement obtenues à  $C[\eta] > 10$ , l'obtention des paramètres  $n$  et  $\lambda$  permettraient d'inclure ou d'exclure la microstructure sur les deux autres courbes universelles.

# Annexes

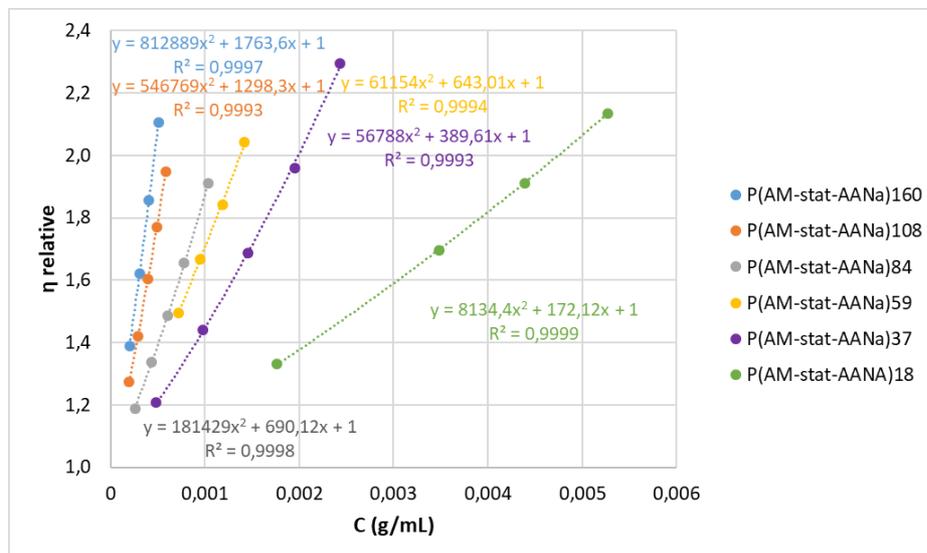
---

- **Détermination des viscosités intrinsèques des polymères modèles (solvant : 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon HEPES pH=8, température : 30°C)**

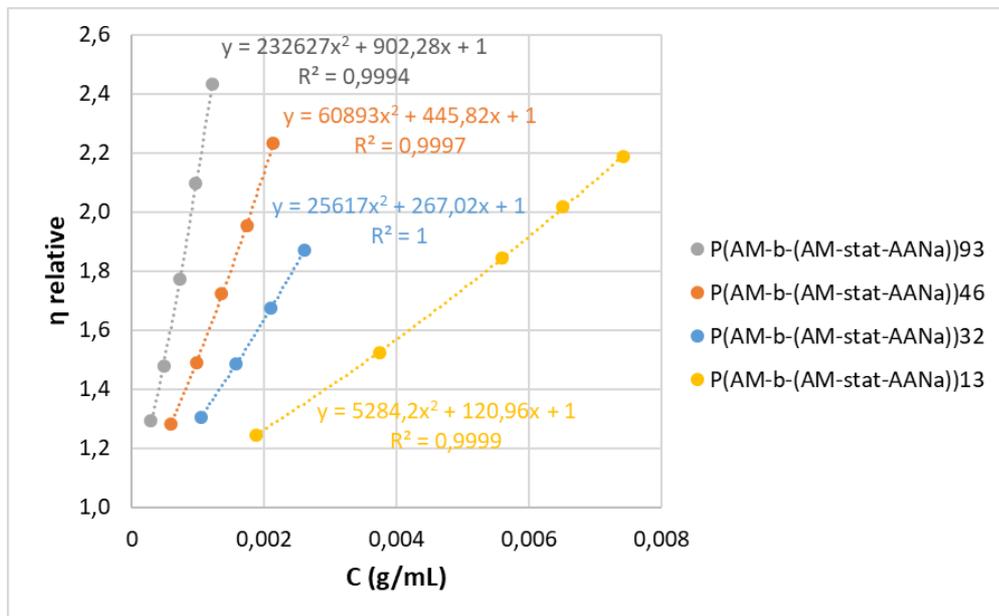
*Polyacrylamides modèles :*



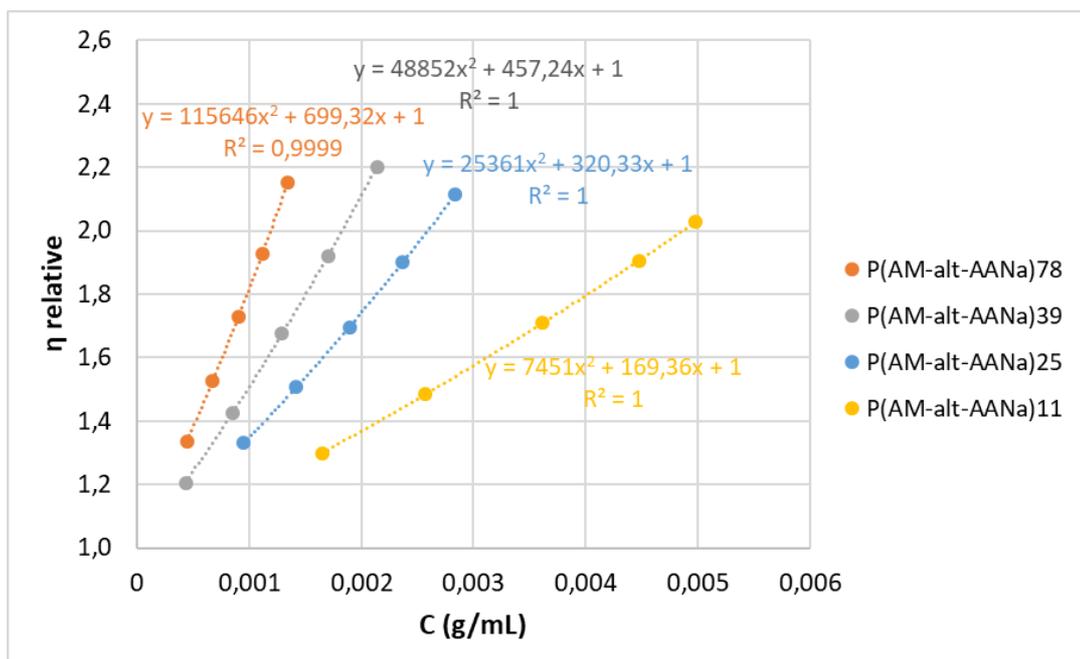
*Copolymères statistiques modèles :*



## Copolymères asymétriques modèles :



## Polyacrylamides post-hydrolysés modèles :



• **Caractéristiques principales des polymères modèles ( $M_w$ ,  $[\eta]$ ,  $R_g$ ,  $\bar{D}$ )**

Microstructure	Nom	$M_w$ (g/mol)	$[\eta]$ (mL/g)	$R_g$ (nm)	$\bar{D}$
<b>Polyacrylamides</b>	PAM6	$6,3 \times 10^4$	40	-	1,22
	PAM9	$9,1 \times 10^4$	52	13,8	1,19
	PAM14	$1,4 \times 10^5$	66	17,6	1,23
	PAM30	$3,0 \times 10^5$	125	28,1	1,33
	PAM49	$4,9 \times 10^5$	166	39,7	1,43
	PAM67	$6,7 \times 10^5$	219	47,7	1,56
	PAM89	$8,9 \times 10^5$	194	54,3	1,38
	PAM120	$1,2 \times 10^6$	256	64,1	1,37
<b>Copolymères statistiques</b>	P(AM- <i>stat</i> -AANa)18	$1,8 \times 10^5$	172	28,0	1,31
	P(AM- <i>stat</i> -AANa)37	$3,7 \times 10^5$	390	48,6	1,42
	P(AM- <i>stat</i> -AANa)59	$5,9 \times 10^5$	643	64,7	1,49
	P(AM- <i>stat</i> -AANa)84	$8,4 \times 10^5$	690	78,9	1,41
	P(AM- <i>stat</i> -AANa)108	$1,1 \times 10^6$	1298	114	1,50
	P(AM- <i>stat</i> -AANa)160	$1,6 \times 10^6$	1764	124	1,68
<b>Copolymères asymétriques</b>	P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))13	$1,3 \times 10^5$	121	19,0	1,15
	P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))32	$3,2 \times 10^5$	267	38,1	1,24
	P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))46	$4,6 \times 10^5$	446	53,5	1,23
	P(AM- <i>b</i> -(AM- <i>stat</i> -AANa))93	$9,3 \times 10^5$	902	85,0	1,36
<b>Polyacrylamides post-hydrolysés</b>	HPAM11	$1,1 \times 10^5$	169	20,0	1,21
	HPAM25	$2,5 \times 10^5$	320	41,3	1,23
	HPAM39	$3,9 \times 10^5$	457	56,2	1,49
	HPAM78	$7,8 \times 10^5$	699	77,0	1,42

- Valeurs des viscosités spécifiques des polymères modèles en régime semi-dilué  
 $1 < C[\eta] < 10$  (solvant 0,1M NaNO<sub>3</sub> tampon pH=8, 30°C)

*Polyacrylamides modèles :*

Solution de polymères	C[η]	η <sub>sp</sub>	Solution de polymères	C[η]	η <sub>sp</sub>
<b>PAM9</b>	2,0	3,4	<b>PAM67</b>	3,5	10
	3,5	11		4,9	17
	5,5	37		7,9	75
<b>PAM14</b>	2,1	4,7	<b>PAM89</b>	2,9	8,2
	5,1	28		4,7	23
	8,2	120		7,4	84
<b>PAM30</b>	2,1	4,0	<b>PAM120</b>	2,9	8,8
	5,0	20		4,8	27
	7,9	73			
<b>PAM49</b>	2,7	7,1			
	4,8	26			
	7,7	109			

*Copolymères statistiques modèles :*

Solution de polymères	C[ $\eta$ ]	$\eta_{sp}$	Solution de polymères	C[ $\eta$ ]	$\eta_{sp}$
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANa)18</b>	2,7	4,7	<b>P(AM-<i>stat</i>-AANa)84</b>	1,4	2,1
	4,1	8,9		4,8	11
	6,5	19		7,7	25
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANa)37</b>	1,7	2,6	<b>P(AM-<i>stat</i>-AANa)108</b>	1,8	2,8
	2,3	3,6		4,6	12
	4,5	9,7		7,3	32
	7,5	18	<b>P(AM-<i>stat</i>-AANa)160</b>	2,5	4,0
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANa)59</b>	2,4	3,2		4,9	12
	4,8	8,1		7,9	29
	7,7	18			
<b>P(AM-<i>stat</i>-AANa)84</b>	1,4	2,1			
	4,8	11			
	7,7	25			

*Copolymères asymétriques modèles :*

Solution de polymères	C[ $\eta$ ]	$\eta_{sp}$	Solution de polymères	C[ $\eta$ ]	$\eta_{sp}$
<b>P(AM-<i>b</i>-(AM-<i>stat</i>-AANa))13</b>	1,6	2,5	<b>P(AM-<i>b</i>-(AM-<i>stat</i>-AANa))46</b>	1,9	3
	3,7	9,2		4,7	12
	6,4	27		7,6	31
<b>P(AM-<i>b</i>-(AM-<i>stat</i>-AANa))32</b>	1,8	3,4	<b>P(AM-<i>b</i>-(AM-<i>stat</i>-AANa))93</b>	1,9	2,7
	4,6	15		4,7	11
	7,7	37		7,6	26

*Polyacrylamides post-hydrolysés :*

<b>Solution de polymères</b>	<b>C[η]</b>	<b>η<sub>sp</sub></b>	<b>Solution de polymères</b>	<b>C[η]</b>	<b>η<sub>sp</sub></b>
<b>HPAM11</b>	2,0	2,7	<b>HPAM39</b>	2,0	2,9
	5,0	9,9		5,0	11
	8,0	20		8,0	25
<b>HPAM25</b>	2,0	2,9	<b>HPAM78</b>	2,0	2,8
	5,0	11		5,0	11
	8,0	23		8,0	25

## Références

---

### - A -

- Abbott et Yau. **1986**. « Differential pressure capillary viscometer for measuring viscosity independent of flow rate and temperature fluctuations. » Brevet européen EP0181224A2.
- Abirov *et al.* **2015**. « Case-Study of Successful Pilot Polymer Flooding in the South Turgay Basin's Oilfield ». In *All Days*, Baku, Azerbaijan: SPE, SPE-177339-MS.
- Allison-Logan *et al.* **2019**. « Highly Living Stars via Core-First Photo-RAFT Polymerization: Exploitation for Ultra-High Molecular Weight Star Synthesis ». *ACS Macro Letters* 8 (10): 1291-1295.
- Antignard *et al.* **2021** « Portable rheometer to overcome the challenge of measuring low viscosity solution of acrylamide-based polymers at high temperature with an affordable cost for O&G applications. » *Journal of Rheology*, 65 (5), 1053–1063 .

### - B -

- Bai *et al.* **2008**. « A Very Useful Redox Initiator for Aqueous RAFT Polymerization Of N-Isopropylacrylamide and Acrylamide at Room Temperature ». *Macromolecular Rapid Communications* 29 (7), 562-566.
- Bruessau **1996**. « Experiences with Interlaboratory GPC Experiments ». *Macromolecular Symposia* 110 (1), 15-32.

### - C -

- Cabaness *et al.* **1971**. « Effect of pH on the Reactivity Ratios in the Copolymerization of Acrylic Acid and Acrylamide ». *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* 9 (8), 2155-70.
- Capasso Palmiero *et al.* **2016**. « The RAFT Copolymerization of Acrylic Acid and Acrylamide ». *Polymer* 98, 156-164.
- Carmean *et al.* **2017**. « Ultra-High Molecular Weights via Aqueous Reversible-Deactivation Radical Polymerization ». *Chem* 2 (1), 93-101.
- Chiefari *et al.* **1998**. « Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process ». *Macromolecules* 31 (16), 5559-5562.
- Corpart *et al.* **1998**. « Procédé de synthèse de polymères à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée. » Brevet WO 98/58974.

### - D -

- Desbrieres **2002**. « Viscosity of Semiflexible Chitosan Solutions: Influence of Concentration, Temperature, and Role of Intermolecular Interactions ». *Biomacromolecules* 3 (2), 342-349.

Destarac **2002**. « Procédé de synthèse de polymères à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée en présence d'un composé disulfure. » Brevet WO 02/22688 A2.

Destarac. **2010**. « Controlled Radical Polymerization: Industrial Stakes, Obstacles and Achievements ». *Macromolecular Reaction Engineering* 4 (3-4), 165-179.

Destarac. **2011**. « On the Critical Role of RAFT Agent Design in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization ». *Polymer Reviews* 51(2), 163-187.

Divers *et al.* **2017**. « Successful Polymer Selection for CEOR: Brine Hardness and Mechanical Degradation Considerations ». In *Day 1 Tue, April 04, 2017*, Mumbai, India: SPE, SPE-185418-MS.

### - F -

Farias-Mancilla *et al.* **2020**. « Gradient and Asymmetric Copolymers: The Role of the Copolymer Composition Profile in the Ionization of Weak Polyelectrolytes ». *Polymer Chemistry* 11 (47), 7562-7570.

### - G -

Georges *et al.* **1993**. « Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process ». *Macromolecules* 26 (11), 2987-2988.

Graillet *et al.* **2013**. « Synthesis by RAFT of Innovative Well-Defined (Co)Polymers from a Novel Phosphorus-Based Acrylamide Monomer ». *Polym. Chem.* 4 (3), 795-803.

Groenendijk *et al.* **2021**. « Spectrophotometric Determination of Ca<sup>2+</sup> and Ca-Complex Formation Constants: Application to Chemical Enhanced Oil Recovery ». *ACS Omega* 6 (7), 5027-5032.

Grupi et Minton. **2012**. « Capillary Viscometer for Fully Automated Measurement of the Concentration and Shear Dependence of the Viscosity of Macromolecular Solutions ». *Analytical Chemistry* 84 (24), 10732-10736.

Guillot et Colin. **2014**. « Determination of the Flow Curve of Complex Fluids Using the Rabinowitsch-Mooney Equation in Sensorless Microrheometer ». *Microfluidics and Nanofluidics* 17 (3), 605-611.

### - H -

Harbaugh. **1967**. « Chapter 7 : Carbonate Oil Reservoir Rocks ». In *Developments in Sedimentology*, Elsevier, 349-398.

Hawker *et al.* **2001**. « New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations ». *Chemical Reviews* 101 (12), 3661-3688.

### - J -

Jouenne *et al.* **2020**. « Universal Viscosifying Behavior of Acrylamide-Based Polymers Used in Enhanced Oil Recovery ». *Journal of Rheology* 64 (5), 1295-1313.

Jouenne *et al.* **2017**. « Method for determining the weight-average molecular weight of a water-soluble high molecular weight polymer ». Brevet WO 17/042603 A1.

### - K -

Kato *et al.* **1995**. « Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride /Dichlorotris-(Triphenylphosphine)Ruthenium(II) /Methylaluminum Bis(2,6-Di-Tert-Butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization ». *Macromolecules* 28 (5), 1721-1723.

Krstina *et al.* **1995**. « Narrow Polydispersity Block Copolymers by Free-Radical Polymerization in the Presence of Macromonomers ». *Macromolecules* 28 (15), 5381-5385.

Kulicke et Kniewske. **1984**. « The Shear Viscosity Dependence on Concentration, Molecular Weight, and Shear Rate of Polystyrene Solutions ». *Rheologica Acta* 23 (1), 75-83.

Kulicke et Clasen. **2004**. « *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes* ». Springer Berlin Heidelberg.

### - L -

Lateulade *et al.* **2006**. « Radical Copolymerization of N-Vinylcarbazole and p-Bromostyrene: Determination of Monomer Reactivity Ratios by SEC-Multidetector ». *Polymer* 47 (7), 2280-2288.

Le *et al.* **1998**. « Polymerization with living characteristics ». Brevet WO 1998/01478 A1.

Lesieur. **2008**. « Alternative pressure viscometer device ». Brevet européen EP1927842A2.

Liang *et al.* **2017**. « Aqueous RAFT Polymerization of Acrylamide : A Convenient Method for Polyacrylamide with Narrow Molecular Weight Distribution ». *Chinese Journal of Polymer Science* 35 (1), 123-29.

### - M -

Matyjaszewski et Thomas. **2002**. « *Handbook of radical polymerization* ». John Wiley and Sons, Inc., Hoboken.

Matyjaszewski et Xia. **2001**. « Atom Transfer Radical Polymerization ». *Chemical Reviews* 101 (9), 2921-2990.

Mc Carthy *et al.* **1987**. « Mark-Houwink-Sakurada Constants and Dilute Solution Behavior of Heterodisperse Poly(acrylamide-co-sodium acrylate) in 0.5M and 1M NaCl ». *Journal of Applied Polymer Science* 33, 1699-1714.

Mejia *et al.* **2019**. « Synthesis and Viscosimetric Behavior of Poly(Acrylamide- Co -2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonate) Obtained by Conventional and Adiabatic Gel Process via RAFT/MADIX Polymerization ». *ACS Omega* 4 (6), 11119-11125.

Milas *et al.* **1985**. « The Viscosity Dependence on Concentration, Molecular Weight and Shear Rate of Xanthan Solutions ». *Polymer Bulletin* 14 (2), 157-164.

Mueller *et al.* **1995**. « Kinetic Analysis of “Living” Polymerization Processes Exhibiting Slow Equilibria. 1. Degenerative Transfer (Direct Activity Exchange between Active and “Dormant” Species). Application to Group Transfer Polymerization ». *Macromolecules* 28 (12), 4326-4333.

Munk *et al.* **1980**. « Some Solution Properties of Polyacrylamide ». *Macromolecules* 13 (4), 871-876.

- N -

Needham et Doe. **1987**. « Polymer Flooding Review ». *Journal of Petroleum Technology* 39 (12), 1503-1507.

- O -

Odian. **2004**. « *Principles of Polymerization* ». John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.

Ouyang *et al.* **2010**. « Synthesis of Well-Defined Statistical and Diblock Copolymers of Acrylamide and Acrylic Acid by Inverse Miniemulsion Raft Polymerization ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 211 (18), 1977-1983.

Ouyang *et al.* **2011**. « Synthesis and Nucleation Mechanism of Inverse Emulsion Polymerization of Acrylamide by RAFT Polymerization: A Comparative Study ». *Polymer* 52 (1), 63-67.

- P -

Pipe *et al.* **2008**. « High Shear Rate Viscometry ». *Rheologica Acta* 47 (5-6), 621-642.

Podzimek. **2011**. « *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation: Powerful Tools for the Characterization of Polymers, Proteins and Nanoparticles* ». John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.

Ponratnam et Kapur. **1977**. « Reactivity Ratios of Ionizing Monomers in Aqueous Solutions ». *Die Makromolekulare Chemie* 178 (4), 1029-1038.

- Q -

Qi *et al.* **2007**. « RAFT Inverse Miniemulsion Polymerization of Acrylamide ». *Macromolecular Rapid Communications* 28 (9), 1010-1016.

- R -

Read *et al.* **2014**. « Low Temperature RAFT/MADIX Gel Polymerisation: Access to Controlled Ultra-High Molar Mass Polyacrylamides ». *Polymer Chemistry* 5 (7), 2202-2207.

Riahinezhad *et al.* **2013**. « Optimal Estimation of Reactivity Ratios for Acrylamide/Acrylic Acid Copolymerization ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 51 (22), 4819-4827.

Rintoul et Wandrey. **2005**. « Polymerization of Ionic Monomers in Polar Solvents: Kinetics and Mechanism of the Free Radical Copolymerization of Acrylamide/Acrylic Acid ». *Polymer* 46 (13), 4525-4532.

Rodriguez *et al.* **2016**. « Monitoring Thermal and Mechanical Stability of Enhanced Oil Recovery (EOR) Acrylamide Based Polymers (PAM) Through Intrinsic Viscosity (IV) Determination Using a

New Capillary Rheology Technique ». In *SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia*, Muscat, Oman: Society of Petroleum Engineers.

- S -

Saadatabadi *et al.* **2010**. « Rheological Behaviour and Hydrodynamic Diameter of High Molecular Weight, Partially Hydrolyzed Poly(Acrylamide) in High Salinity and Temperature Conditions ». *Iranian Polymer Journal* 19 (2), 105-113.

Sheng. **2010**. « *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery, Theory and Practice* ». Elsevier.

Sorbie. **1991**. « *Polymer-Improved Oil Recovery* ». Springer Netherlands.

Suresha *et al.* **2015**. « Polyelectrolytes in Dilute Solution: Viscometric Access to Coil Dimensions and Salt Effects ». *RSC Advances* 5 (35), 27674-27681.

- T -

Tan et Rode. **1996**. « Molecular Modelling of Polymers, 3. Prediction of Glass Transition Temperatures of Poly(Acrylic Acid), Poly(Methacrylic Acid) and Polyacrylamide Derivatives ». *Macromolecular Theory and Simulations* 5 (3), 467-475.

Taton *et al.* **2006**. « Water Soluble Polymeric Nanogels by Xanthate-Mediated Radical Crosslinking Copolymerisation ». *Chemical Communications* (18), 1953.

Taton *et al.* **2001**. « Direct Synthesis of Double Hydrophilic Statistical Di- and Triblock Copolymers Comprised of Acrylamide and Acrylic Acid Units via the MADIX Process ». *Macromolecular Rapid Communications* 22 (18), 1497.

Thomas *et al.* **2012**. « Some Key Features to Consider When Studying Acrylamide-Based Polymers for Chemical Enhanced Oil Recovery ». *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles* 67 (6), 887-902.

Thomas. **2019**. « *Essentials of Polymer Flooding Technique* ». Wiley.

Thomas *et al.* **2004**. « Kinetics and Molecular Weight Control of the Polymerization of Acrylamide via RAFT ». *Macromolecules* 37 (24), 8941-8950.

Thomas *et al.* **2003**. « Conditions for Facile, Controlled RAFT Polymerization of Acrylamide in Water ». *Macromolecules* 36 (5), 1436-1439.

- V -

Vinu et Madras. **2008**. « Photocatalytic Degradation of Poly(Acrylamide-Co-Acrylic Acid) ». *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (30), 8928-8935.

- W -

Wang et Matyjaszewski. **1995**. « Controlled/"living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes ». *Journal of the American Chemical Society* 117 (20), 5614-5615.

Wolela. **2008**. « Contrast in Clay Mineralogy and Their Effect on Reservoir Properties in Sandstone Formations ». *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 22(1).

Wu *et al.* **1991**. « Molecular Weight Characterization of Poly(Acrylamide-co-Sodium Acrylate). I. Viscosimetry ». *Journal of Applied Polymer Science* 42, 2081-2093.

- Y -

Yasuda *et al.* **1988**. « Study on Alkaline Hydrolysis of Polyacrylamide by <sup>13</sup>C NMR ». *Polymer Journal* 20 (12), 1101-1107.

- Z -

Zirnsak et Boger. **1998**. « Axisymmetric Entry Flow of Semi-Dilute Xanthan Gum Solutions: Prediction and Experiment ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 79 (2-3), 105-36.

## ECOLE DOCTORALE :

Ecole doctorale des sciences exactes et leurs applications (ED 211 SEA)

## LABORATOIRES :

Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux (IPREM) et Pôle d'études et de recherche de Lacq (PERL)

### **Résumé :**

La connaissance des propriétés physico-chimiques des solutions de polymères utilisées en récupération assistée des hydrocarbures (RAH) est essentielle pour une bonne efficacité du procédé. Ces travaux avaient pour but de conforter et enrichir un modèle de viscosité universelle dépendant du paramètre de recouvrement  $C[\eta]$  qui permet de prendre en compte l'occupation du milieu par les chaînes macromoléculaires (concentration critique de recouvrement  $C^*$ , régimes dilué et semi-dilué). Les effets des microstructures, de la taille et de la composition des polymères ont été étudiés via la synthèse d'une librairie d'échantillons par polymérisation radicalaire contrôlée (RADT/MADIX) : polyacrylamides, copolymères statistiques et asymétriques acrylamide-acrylate de sodium, polyacrylamides post-hydrolysés. Chaque polymère a été caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique et par rhéologie capillaire dont les protocoles et techniques ont été optimisés. Les effets de la microstructure sur les propriétés physico-chimiques dimensionnelles, rhéologiques et complexantes ont été déterminés.

### **Abstract :**

The knowledge of the physico-chemical properties of polymer solutions for enhanced oil recovery (EOR) is crucial to optimize the process. The purpose of this work was to consolidate and complete an universal viscosity model depending on  $C[\eta]$  parameter. The later allows taking into account the degree of interpenetration of polymer chains (critical concentration  $C^*$ , diluted and semi-diluted solutions). Various polymer parameters have been studied as the effects of microstructures, polymer size (molar mass and dispersity) as well as chemical composition. A library of polymer models was elaborated by controlled radical polymerization (RADT/MADIX). Series of polyacrylamides, statistical and asymmetric copolymers of acrylamide-sodium acrylate and post-hydrolyzed polyacrylamides were synthesized and characterized by steric exclusion chromatography and capillary rheology and the analytical protocols and techniques were optimized. The effects of the microstructure onto dimensional, rheological and complexation physico-chemical properties were determined.