

50376
1989
77

N° d'ordre : 403

50376
1989
77

THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES & TECHNIQUES
DE LILLE Flandres-Artois**

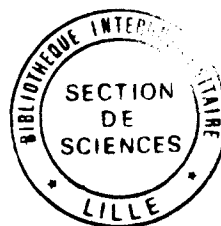
pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Hamid TBAL



**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE
POLYMERES MACROPOREUX A BASE DE
VINYLAMINE. PROPRIETES
COMPLEXANTES**

Soutenue le 7 juillet 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

J.P. VAIRON	Président-Rapporteur
A. GUYOT	Rapporteur
A. LABLACHE-COMBIER	Examineur
C. LOUCHEUX	Examineur
M. MORCELLET	Examineur
M. WOZNIAK	Examineur

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX, Directeur du Laboratoire qui a bien voulu m'accueillir, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

Monsieur J.P. VAIRON, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris VI, me fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Je tiens à lui exprimer mes remerciements respectueux.

Je remercie Monsieur A. GUYOT, Directeur du Laboratoire des Matériaux Organiques à l'Université C. Bernard de Lyon qui a bien voulu accepter de juger ce travail et pour l'honneur qu'il me fait de participer au Jury.

Je remercie Monsieur A. LABLACHE-COMBIER, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'honneur qu'il me fait de participer au Jury.

Monsieur M. WOZNIAK, Professeur à l'Ecole Supérieure de Chimie de Lille I, m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie du Jury de cette thèse. Qu'il veuille bien accepter mes vifs remerciements.

Monsieur M. MORCELLET, Professeur à l'Université de Lille I, m'a initié à la recherche et veillé sur ma formation de chercheur. Ses conseils, son aide, ses encouragements m'ont été précieux pour le développement de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance et mes remerciements sincères.

Je remercie tout particulièrement Madame J. MORCELLET pour son aide et ses conseils ainsi que Madame A.H. CAZE pour son aide technique et les reproductions de schémas.

Je remercie également Madame M. SENA qui a réalisé la dactylographie de ce mémoire, Madame L. SAINLEGER et Madame N. MOLLET qui se sont chargés de son impression.

C'est aussi un plaisir pour moi, d'associer en une même pensée tous mes camarades du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

1

CHAPITRE I

PREPARATION ET MODIFICATION CHIMIQUE DES SUPPORTS POLYMERES MACROPOREUX

INTRODUCTION	4
A) SYNTHESE DU NVTBC, PRECURSEUR DE LA VINYLAMINE	10
B) TECHNIQUES DE POLYMERISATION	13
1-Reactifs	13
2- Copolymérisation	17
3- Extraction de l'agent porogène	19
4-Séchage et tamisage	20
C) MODIFICATIONS CHIMIQUES	20
a) Transformation de la fonction carbamate	20
1) Solvolyse	20
2) Décomposition thermique	21
b) Transformation des groupements amines	22
1) Groupement aminophosphonique	22
2) Groupement thiourée	23
3) Groupement thiocarbamate	24
4) Groupement aminodiacétique	24

CHAPITRE II

METHODES DE CARACTERISATION ET D'ANALYSE

A) CARACTERISATION DES SUPPORTS	26
1) Mesure du volume poreux par porosimétrie au mercure	26
2) Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T.	31
3) Microsonde électronique	34
4) Microscopie électronique à balayage	36
5) Thermogravimétrie	37
B) DOSAGE DES METAUX LOURDS	39
1) Spectroscopie d'absorption moléculaire	39
2) Spectroscopie d'absorption atomique	40

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX: CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

I) POLYMERES A BASE DE NVTBC	
A) Influence de l'agent réticulant	
1) La série D	42
2) La série G	45
3) La série GD	55
B) Influence du taux de porogène et du taux de réticulant	61
C) Influence du comonomère	70

II) SOLVOLYSE	
Série D	76
Série G	81
Série GD	89
Série GA et GM	89
Etude des copolymères en spectroscopie infra-rouge	89
III) DECOMPOSITION THERMIQUE (THERMOGRAVIMETRIE)	96
IV) TRANSFORMATIONS CHIMIQUES	105

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX: PROPRIETES COMPLEXANTES

A) POLYMERES NON MODIFIES	
1) Série D	123
2) Série G	126
3) Série GD	142
4) Série GM et GA	142
B) POLYMERES MODIFIES	162
CONCLUSION	186

INTRODUCTION

Depuis le milieu des années 60, période au cours de laquelle Merrifield introduisit la technique dite "en phase solide" pour la synthèse peptidique (1), l'utilisation des polymères fonctionnels réticulés insolubles en chimie organique s'est considérablement développée. Leurs domaines d'application sont maintenant très variés (2-4) et on peut citer parmi les principaux, leur utilisation comme :

- réactif supporté : le réactif est porté par le polymère et le substrat est en solution.

- polymère porteur : le substrat est fixé sur le polymère et le réactif est en solution.

- polymère catalyseur : dans certains cas, le motif monomère fixant le catalyseur peut être asymétrique (5).

- agent de séparation comme par exemple la séparation de cations métalliques ou le dédoublement de racémiques.

Un polymère fonctionnel est obtenu par l'introduction, dans une macromolécule généralement synthétique, d'un groupement fonctionnel réactif. Ce dernier peut être obtenu :

- soit par copolymérisation d'un monomère portant le groupe fonctionnel désiré ou un précurseur de celui-ci.

- soit par modification chimique d'un polymère préexistant, ce qui est la méthode la plus largement utilisée jusqu'à présent.

Dans le second cas, le taux de fonctionnalisation est généralement faible et la distribution des groupes fonctionnels est rarement homogène. Sur ce point, l'influence de la structure physique du polymère réticulé est considérable. En

effet la réaction de modification dépend fortement de la diffusion du réactif au sein du réseau polymère, plus ou moins gonflé par le solvant.

Selon le taux d'agent réticulant incorporé au cours de la synthèse, on distingue trois familles de composés (2) :

- les polymères microporeux ou de type gel ayant un taux d'agent réticulant faible (2-5%).

- les polymères macroporeux contiennent un taux plus important d'agent réticulant et sont préparés en présence d'un solvant du monomère et du polymère. On obtient alors un matériau très poreux.

- lorsque le solvant employé est solvant des monomères mais précipitant du polymère, on obtient des polymères macroréticulés. Après élimination de l'agent précipitant, il reste un matériau rigide, fortement poreux et présentant une grande surface spécifique.

La fonctionnalisation d'un polymère microporeux est généralement plus facile et plus complète que celle d'un polymère macroporeux ou macroréticulé et, dans le second cas, il est préférable d'opter pour la copolymérisation d'un monomère fonctionnel ou d'un précurseur.

Il est important d'établir une corrélation entre les caractéristiques physiques des supports préparés et leurs propriétés dans les domaines d'application mentionnés plus haut, mais ce travail n'a été réalisé que dans un nombre restreint de cas (6).

Ce travail décrit la synthèse et la caractérisation de polymères macroporeux contenant la fonction amine primaire comme groupe fonctionnel.

Ces polymères ont été préparés par copolymérisation en suspension, en présence d'un agent porogène précipitant. Nous avons choisi comme monomère principal le N-vinyl-t-butyl carbamate (NVTBC), précurseur de la fonction amine. Nous avons tout particulièrement étudié la relation entre les conditions de synthèse (nature du comonomère, composition du mélange de monomères, taux d'agent porogène, nature et taux d'agent réticulant) et les caractéristiques chimiques et physiques des supports obtenus (composition chimique, répartition spatiale des groupes fonctionnels, porosité, surface spécifique).

Nous avons également tenté quelques réactions de transformation chimique à partir de la fonction amine, à la fois pour tester la réactivité des supports obtenus et introduire de nouveaux groupements réactifs susceptibles d'apporter de nouvelles propriétés.

La dernière partie du travail concerne l'étude des propriétés chelatantes de nos supports, modifiés ou non, vis à vis de métaux de transition (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et UO_2^{2+}).

Nous avons choisi d'étudier tout particulièrement la chelation de l'uranium car ce thème a fait l'objet ces dernières années d'un intérêt croissant (7). Ici encore, nous avons porté notre attention sur la relation, souvent négligée (8-15), entre les caractéristiques physiques et les propriétés chelatantes. Il a en effet été montré dans un travail récent (16-17) que les caractéristiques texturales sont responsables, pour une bonne part, de certaines propriétés.

CHAPITRE I

PREPARATION ET MODIFICATIONS CHIMIQUES DES SUPPORTS
POLYMERES MACROPOREUX

La porosité des copolymères macroporeux est obtenue en ajoutant aux comonomères un agent porogène qui sera extrait après polymérisation.

Le choix de l'agent porogène est guidé par le type de pores que l'on veut obtenir au sein des billes de copolymères.

Il existe actuellement trois méthodes de fabrication de copolymères macroporeux donnant naissance par combinaison de celles-ci, à un large éventail de matrices macromoléculaires présentant des textures différentes.

Ces trois méthodes principales se différencient par le type de porogène utilisé au cours de la polymérisation.

Ce porogène peut être :

- solvant ou solvant des monomères ainsi que du copolymère et est capable de gonfler ce dernier.
- précipitant : il est miscible aux monomères et non-solvant du copolymère.
- macromoléculaire : c'est un polymère linéaire qui est soluble dans le mélange des monomères.

La combinaison entre ces trois types de porogènes permet d'obtenir des distributions de pores différentes de celles obtenues lors de l'utilisation d'un seul type de porogène.

L'extraction des trois types de porogènes du copolymère laisse place à des pores plus ou moins grands selon que la compatibilité entre le porogène et le copolymère est plus ou moins faible.

Mais cette question de compatibilité ou d'interaction thermodynamique n'explique pas toujours les différences de textures au sein d'une même famille de porogènes puisqu'il se trouve dans celle-ci des porogènes qui présentent des paramètres égaux d'interaction thermodynamique et qui donnent lieu à des textures différentes.

Le fait qu'un porogène donnera plus ou moins vite, plus ou moins bien et plus ou moins longtemps une texture macroporeuse à un copolymère, est influencé par plusieurs facteurs qui doivent intervenir en même temps, que ce soit la qualité de solvant du porogène vis à vis des monomères, le pouvoir solvatant, gonflant ou précipitant de ce porogène vis à vis du polymère en formation, la taille et l'encombrement stérique de la molécule du porogène et même l'interaction de ce porogène avec les autres produits présents au moment de la polymérisation (milieu de suspension, agent protecteur, agent dispersant...).

Nous avons choisi d'utiliser les agents porogènes précipitants car il était difficile de prévoir le type adéquat de textures pour l'utilisation de nos résines. Ces résines seront utilisées comme supports de catalyseurs ou comme complexants de métaux et il est généralement établi que les porogènes précipitants se situent entre les porogènes solvants donnant des copolymères ayant des grandes surfaces spécifiques et des pores de petites tailles et les porogènes macromoléculaires qui donnent des copolymères avec des petites surfaces et des pores de grandes tailles.

Une résine macroporeuse doit présenter en microscopie électronique trois types de structures (18-20) :

- les particules noyaux dont le diamètre est d'environ 100 Å et qui sont formées par les chaînes de polymères tout au début de la polymérisation. Ces particules constituent la structure de base de la résine.

- les microsphères dont le diamètre moyen est d'environ 500 Å et qui sont formées par agglomération plus ou moins complète des particules noyaux.

- les agglomérats formés par l'organisation des microsphères. Ces agglomérats ont un diamètre de quelques milliers d'angströms et constituent l'armature de la bille.

La taille des pores - appellation erronée puisqu'il s'agit d'interstices - est liée à ces différentes structures. Les macropores ($R > 1000 \text{ Å}$) séparent les agglomérats tandis que les pores intermédiaires séparent les microsphères ; quant aux micropores ($R < 50 \text{ Å}$), on les trouve au sein des microsphères entre les particules noyaux.

Lors de cette étude, trois types de polymères ont été synthétisés en prenant dans les trois cas le même porogène précipitant (heptane) et en

changeant la nature du monomère réticulant. Les monomères réticulants utilisés sont le divinylbenzène (DVB) ou/et le diméthacrylate d'éthylène glycol (DMG).

** Système DVB/heptane*

Dans le cas du DVB, une étude systématique a été effectuée par Jacobelli (6), il a pu définir plusieurs zones de porosité en faisant varier les taux de porogène et de DVB.

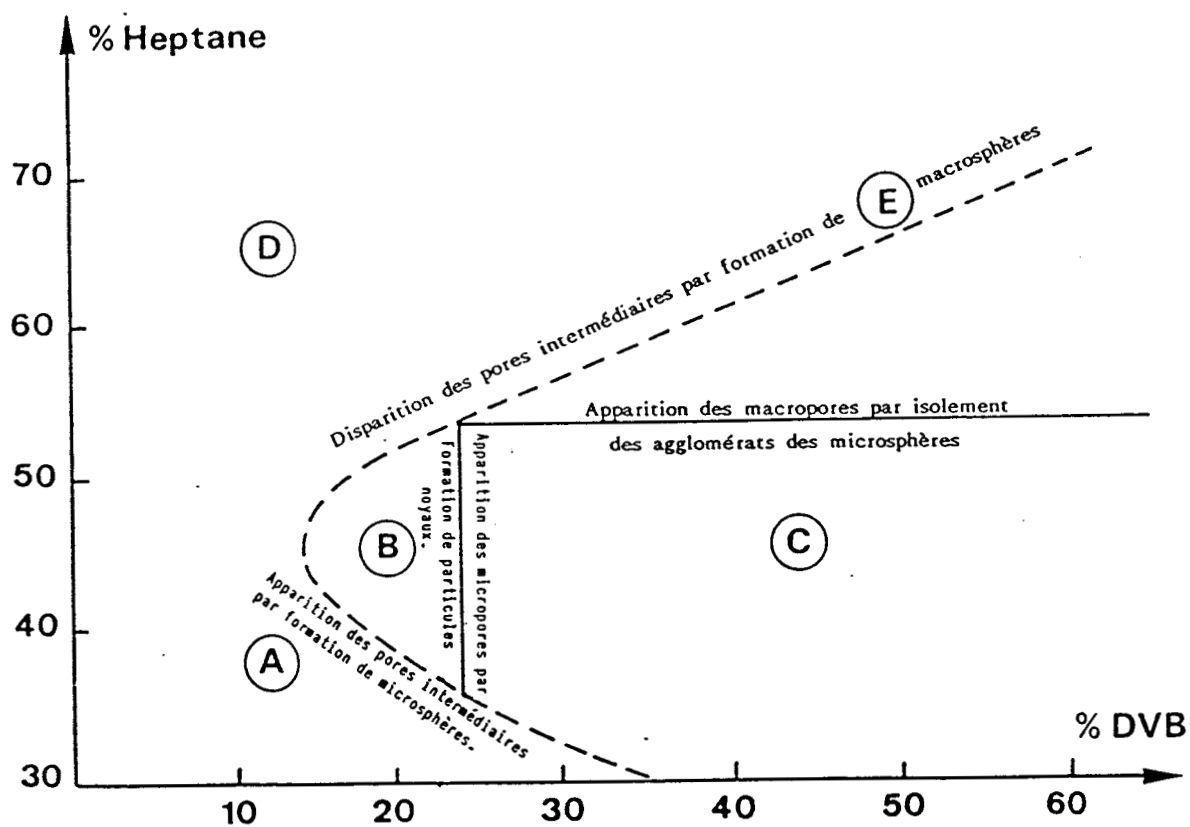
A partir des caractéristiques texturales, il a mis en évidence l'influence du porogène sur l'évolution de la texture. Cette évolution a été suivie en microscopie électronique à balayage. Il a pu expliquer les valeurs des surfaces spécifiques et du volume poreux par la présence de pores de différentes tailles, provoquée par l'évolution de la texture des particules "noyaux" aux microsphères en passant par les agglomérats de microsphères. Il a rassemblé sur un diagramme (figure I-1) les résultats représentant l'évolution générale de la texture en fonction des taux du DVB et de l'heptane.

Ce diagramme, analogue à celui décrit par Häupke (21-22), explique en plus les valeurs des surfaces spécifiques et du volume poreux, par la présence de pores de différentes tailles.

Ainsi un copolymère préparé avec des taux de DVB et d'heptane inférieurs à la limite d'apparition des microsphères se présente sous forme de billes homogènes de type gel. Une augmentation du taux de DVB provoque la formation de microsphères. Celles-ci sont encore de type gel donc homogènes et les caractéristiques texturales sont fournies par les pores intermédiaires (40 à 400 Å) séparant ces microgels (texture A). Les valeurs du volume poreux et de surface spécifique sont nulles.

Quand le taux de DVB s'accroît, les microgels se rassemblent sous forme d'agglomérats, donnant naissance à la seconde catégorie de pores intermédiaires (400 à 1000 Å) séparant ces agglomérats entre eux (texture B). Le volume poreux augmente sans que la surface spécifique change particulièrement. Enfin, si la concentration du DVB dépasse ce seuil et s'élève très fortement, les microsphères ne sont plus des microgels mais des agglomérats de particules noyaux, créant ainsi des micropores séparant ces noyaux à l'intérieur des microsphères (texture C). On a alors une double distribution de pores :

Figure I-1 : Domaine macroporeux de l'heptane



- micropores à l'intérieur des microsphères,
- pores intermédiaires entre les microsphères ou entre les agglomérats de microsphères.

L'influence de l'heptane (agent porogène) est concrétisée par la séparation des agglomérats de microsphères d'une part et la formation de macrosphères résultant de la fusion de microsphères à l'intérieur d'un agglomérat d'autre part.

A faible taux de DVB, la texture des copolymères évolue en fonction du taux de porogène, d'une agglomération de microgels à l'isolement de macrosphères, par remplacement progressif des pores intermédiaires séparant les macrosphères de type gel (texture D). On observe donc une augmentation du volume poreux et une diminution de la surface spécifique. La texture devenant friable, il est difficile d'avoir des billes de polymères.

Au taux de DVB où l'on observe l'apparition de particules noyaux, l'augmentation du taux d'heptane au-dessus d'un certain seuil provoque l'apparition de macropores voisinant alors avec des pores intermédiaires (texture E). Cette zone se situe dans une région frontière, trois cas de distribution des pores peuvent être retenus :

- triple distribution (micropores, pores intermédiaires, macropores) si l'on se situe encore dans le domaine macroporeux,
- double distribution, micropores dus aux particules noyaux, macropores si les agglomérats de microsphères sont fondus en macrosphères.
- simple distribution, formation de macropores (texture D).

** Système DMG/heptane*

Peu d'auteurs (16-17) ont utilisé le DMG comme agent réticulant et aucune étude systématique de son influence sur la texture des polymères n'a été faite. Vu que le but de notre travail est la complexation des métaux en solution aqueuse, nous avons pensé augmenter le caractère hydrophile des résines en remplaçant le DVB par le DMG.

Une étude de l'influence des taux de DMG et de porogène (heptane) a été effectuée et sera développée dans le chapitre III.

La fonctionnalisation d'un polymère peut être effectuée de 2 façons :

■ *Introduction d'un comonomère fonctionnel lors de la synthèse*

Cette méthode présente différents avantages :

- . Contrôle plus facile du taux de fonctionnalisation
- . Meilleure distribution des groupements fonctionnels
- . Diminution du temps de préparation du polymère
- . Dans certains cas, suppression de manipulations de produits toxiques

■ *Fonctionnalisation du polymère*

Cette méthode - plus répandue - est moins onéreuse que la précédente et présente l'avantage d'avoir des sites actifs plus accessibles.

Dans notre cas, on s'est intéressé à la synthèse des polyamines et plus particulièrement à la polyvinylamine. Vu l'impossibilité de disposer du monomère vinylamine, la synthèse du polymère fonctionnel (la polyvinylamine) nécessite la préparation de polymères précurseurs et leur modification ultérieure pour retrouver les fonctions amines.

La méthode de synthèse la moins chère de la polyvinylamine est probablement la dégradation d'Hoffmann de la polyacrylamide (23) mais la réaction est incomplète et donne des réactions secondaires telles que la formation de groupements carboxyliques. Récemment, la méthode utilisant la transformation de l'acide polyacrylique par la réaction de Schmidt (24-26) a été utilisée mais cette réaction est incomplète et donne des copolymères de vinylamine et d'acide acrylique.

Une autre voie de synthèse consiste à utiliser des polymères précurseurs qui par simple réaction de clivage ou d'hydrolyse permettent d'avoir la polyvinylamine. Les polymères précurseurs tels que la poly(N-vinylacétamide) (27), la poly(N-vinylsuccinimide) (28) et la poly(N-vinylphthalimide) (29-30) ont été étudiés mais il est constaté aujourd'hui que la meilleure méthode de synthèse

est celle proposée par Hart (31-34) et qui consiste en la synthèse, la polymérisation et l'hydrolyse du N-vinyltertiobutylcarbamate (NVTBC).

A/ SYNTHÈSE DU N-VINYLTERTIOBUTYLCARBAMATE (NVTBC)

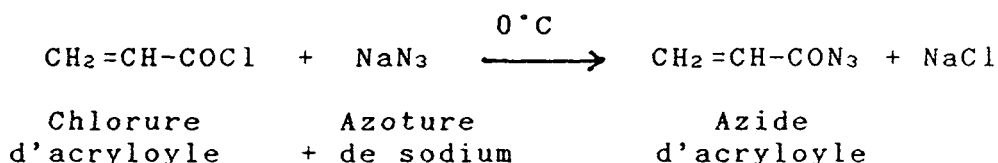
Précurseur de la vinylamine.

Le NVTBC a été synthétisé selon la méthode de Hart (31-34) adaptée par Hugues et Saint Pierre (35) sans modifications notables.

Le NVTBC est obtenu en 2 étapes à partir du chlorure d'acryloyle. La première étape consiste à transformer le chlorure d'acryloyle en azide d'acryloyle et la seconde étape permet la formation du NVTBC à partir de l'azide.

1°/ Conversion du chlorure d'acryloyle en azide d'acryloyle

Le chlorure d'acryloyle réagit avec l'azoture de sodium pour donner l'azide d'acryloyle. Cette réaction s'effectue à froid :



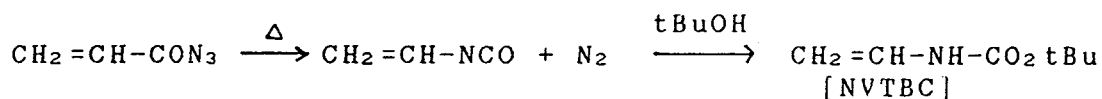
Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 1 litre équipé d'un agitateur électrique, d'un thermomètre et d'une ampoule d'introduction, on dissout 125 g d'azoture de sodium dans 300 ml d'eau froide (0°C). A cette solution, on ajoute goutte à goutte une solution froide contenant 125 g de chlorure d'acryloyle et 350 ml de toluène. Le mélange est maintenu à une température oscillant entre 0°C et 5°C par un bain de glace. Quand l'addition est finie (environ 2 heures), on continue l'agitation pendant 1 heure en maintenant la température entre 0°C et 5°C et on laisse reposer la solution pendant 3 heures à 0°C. On sépare la phase organique de la phase aqueuse à l'aide d'une ampoule à décanter de 2 litres, on lave deux

fois avec 250 ml de solution froide de Na₂CO₃ (10%) puis avec de l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage soient à pH neutre. A la solution toluénique on ajoute du chlorure de calcium pour éliminer les traces d'eau en agitant vigoureusement pendant 20 minutes et on stocke la solution à 0°C.

2°/ Conversion de l'azide d'acryloyle en NVTBC

L'acryloyle d'azide se décompose par la chaleur en isocyanate d'acryloyle qui, au contact du tertiobutanol, donne le N-vinyl-tertiobutylcarbamate :

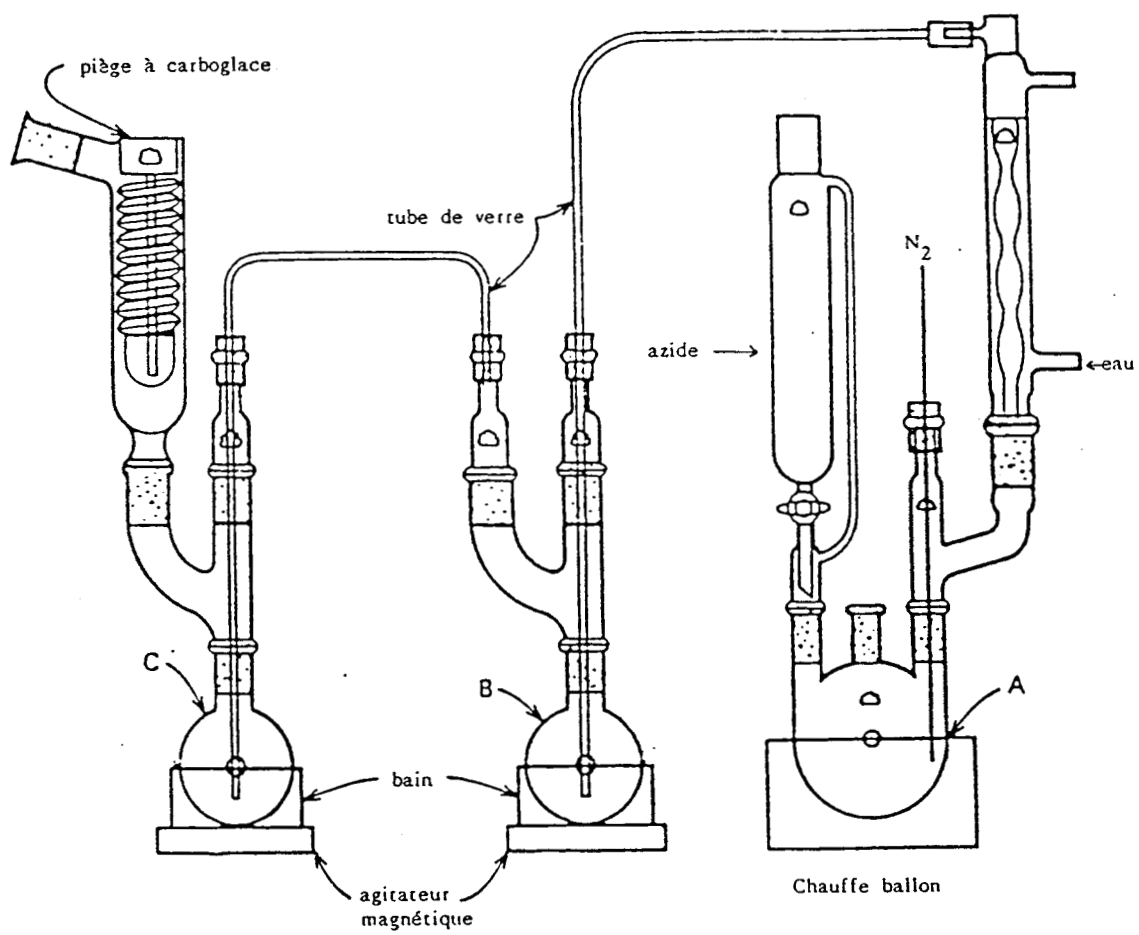


La figure I-2 montre le montage utilisé.

Toute la verrerie a été préalablement mise à l'étuve (160°C) pendant une nuit et mise sous flux d'azote sec à sa sortie de l'étuve. Le montage effectué, on ajoute dans le ballon A, 25 ml de toluène et 3,5 g de m-dinitrobenzène, dans un ballon B, 500 ml de tertiobutanol redistillé et 3,5 g de pyridine et 125 ml de tertiobutanol et 2,5 g de pyridine dans le ballon C. L'azote sec est bullé pendant 30 minutes dans tout le montage avant de démarrer la réaction. La solution froide d'azide d'acryloyle est ajoutée.

On arrête le débit d'azote sec quand il y a augmentation du débit d'azote au niveau du ballon B marquant le démarrage de la réaction (décomposition de l'azide). L'addition de l'azide se fait de façon à maintenir une légère ébullition au niveau du ballon A (addition en 3 heures). Les ballons B et C sont chauffés modérément à la température de fusion du tertiobutanol pour avoir le tertiobutanol sous forme liquide et permettre un contact intime avec l'isocyanate entraîné par le flux d'azote. Quand l'addition de l'azide est finie, on chauffe plus fort le ballon A jusqu'à l'arrêt du flux d'azote signifiant la fin de la réaction. On arrête le chauffage au niveau du ballon A et on laisse agiter au niveau des ballons B et C pendant 2 heures puis on combine les solutions des ballons B et C et on laisse reposer toute la nuit (12 heures) à température ambiante.

Figure I-2 : Montage pour la conversion de l'azide en NVTBC



On ajoute la solution alcoolique à une solution d'eau froide (3 l) et de glace (1,5 l) sous forte agitation. On récupère le précipité en filtrant la solution et on lave plusieurs fois avec de l'eau froide. On sèche le précipité sous vide assez longtemps pour éliminer les traces d'eau. Le rendement est de 60% (calculé à partir du chlorure d'acryloyle). Le point de fusion est de 65°C (littérature 67°C). L'analyse élémentaire (tableau I-1) ainsi que les résultats de R.M.N. (tableau I-2) et d'infrarouge (figure I-3) confirment la formation du NVTBC.

Au cours de la synthèse du NVTBC, plusieurs produits utilisés ou synthétisés sont soit lacrymogènes (chlorure d'acryloyle), soit toxiques (isocyanate,...) soit sensibles à l'eau (isocyanate). Plusieurs précautions sont à prendre parmi lesquelles le travail sous une bonne hotte et avec un matériel aussi sec que possible.

B/ TECHNIQUES DE POLYMERISATION

1) LES REACTIFS

* Les monomères

- *Le N-vinyltertiobutylcarbamate (NVTBC)* : c'est un produit non commercial dont le détail de la synthèse a été donné ci-dessus.

- *Le styrène* : c'est un produit commercial Jansen pur à 99%. Il contient 0,5% de méthylbenzène, des quantités infimes de divers produits (éthylbenzène, toluène, benzène, ...) et 10 à 15 ppm de stabilisant (le 4-tertiobutylpyrocatechol).

- *Le méthacrylate de méthyle* : c'est un produit commercial Jansen pur à plus de 99%, stabilisé avec 100 ppm d'hydroquinone.

- *L'acide méthacrylique* : c'est un produit commercial Jansen pur à plus de 99%, stabilisé avec 200 ppm d'hydroquinone.

	C	O	H	N
% théorique	58,74	22,38	9,09	9,79
% expérimental	57,43	22,7	8,92	9,86

TABLEAU I-1 : Analyse élémentaire du NVTBC

Protons	1	2	3	4
δ (ppm)exp	1,34	4,3	6,56	8,3
litterature (Hugues et St Pierre)	1,46	4,4	6,6	8,1
Intensité	singulet 9	multiplet 2	multiplet 1	large 1
		Système ABX		

TABLEAU I-2 : R.M.N. du proton du NVTBC dans l'acétone deutéré

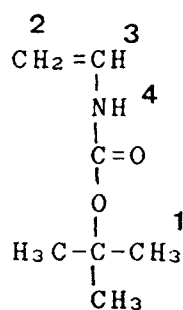
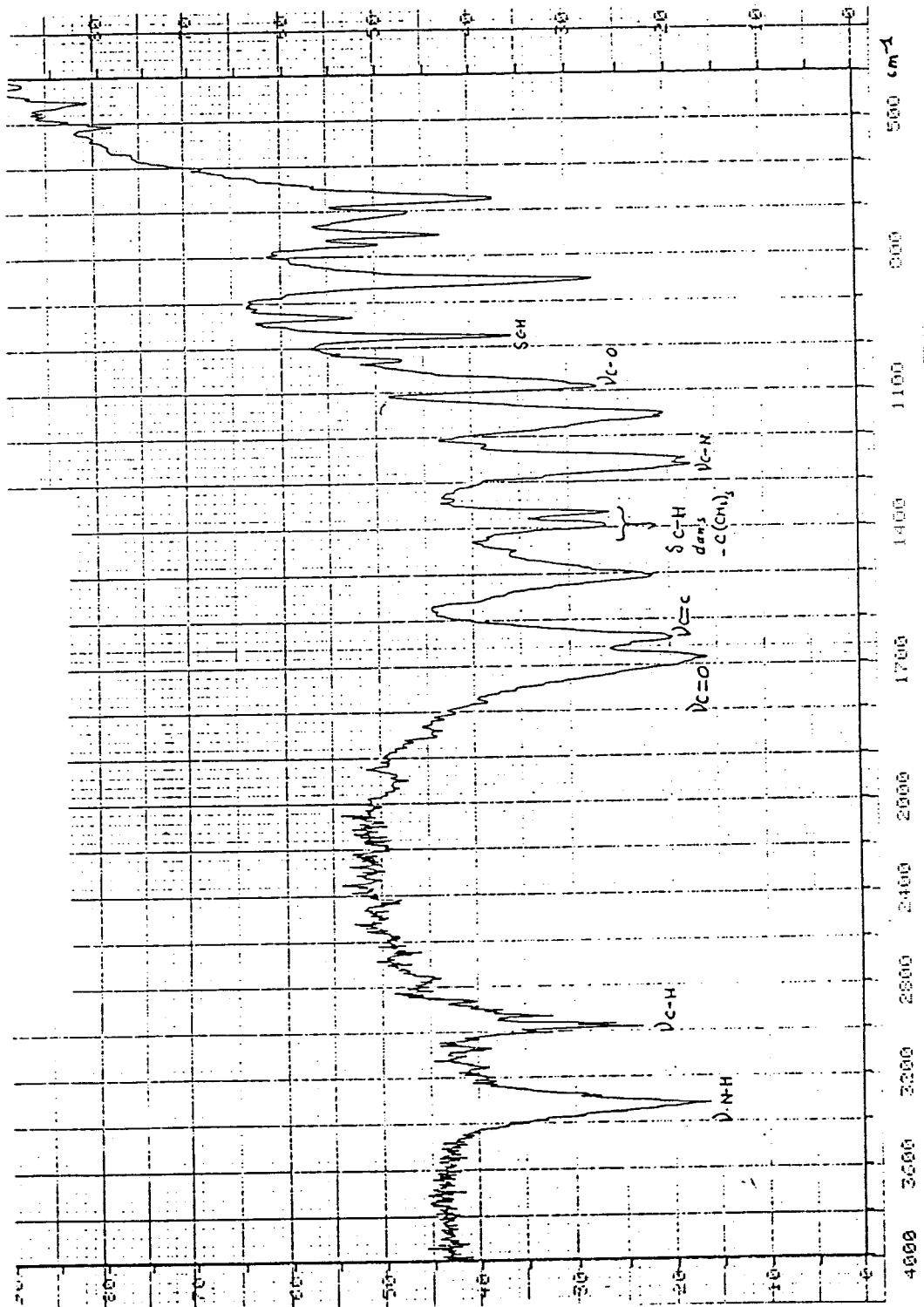


Figure I-3 : Spectre IR du NVTBC



** Les monomères réticulants*

Les agents réticulants utilisés sont :

- Le diméthacrylate d'éthylène glycol (DMG) : c'est un produit commercial Merck pur à plus de 98%. Il est stabilisé par 50 ppm de monométhyléther hydroquinone.

- Le divinylbenzène (DVB) : c'est un produit commercial Merck pur à 45%. Sa composition est la suivante :

- . divinylbenzène (para et méta) : 45%
- . éthylvinylbenzène : 45%
- . méthylvinylbenzène
- . diéthylbenzène
- . naphthalène

Il est stabilisé par 0,2% de tertiobutyl-4-pyrocatechol.

La concentration en DVB est exprimée en pourcentage en poids par rapport au poids total des monomères donnant un pourcentage de DVB variant de 0 à 45% quand la quantité de DVB commercial varie de 0 à 100%.

Tous les produits commerciaux précités sont utilisés sans purification.

L'agent amorceur : on utilise l' α - α ' azoisobisisobutyronitrile (AIBN) commercialisé par Merck et pur à 98%. Sa concentration dans tous les cas est de 1% en poids par rapport au poids total des monomères. Il est utilisé sans purification.

L'agent porogène : le choix de l'agent porogène dépend de la nature des monomères et de la texture désirée. Sa concentration est toujours exprimée en pourcentage en poids par rapport au poids total de la phase organique (monomères + porogène). Nous avons choisi l'heptane comme porogène précipitant. C'est un produit commercial Merck pur à 99% et utilisé sans purification.

L'agent dispersant : on utilise le sel ammoniacal du copolymère alterné styrène-anhydride maléique en solution (CSAM). On prépare cette solution en

ajoutant 5 cm³ de solution d'ammoniaque à 32% à 9,3 g de copolymère et on ramène à 1 l avec de l'eau distillée. Dans tous les cas, cette solution est ajoutée de fa çon à représenter 1,25% en volume par rapport au volume d'eau.

L'agent protecteur : on utilise la gomme arabique à concurrence de 1% en poids par rapport au poids de l'eau. On l'utilise comme agent de suspension.

Le milieu de suspension : l'eau est utilisée comme milieu de suspension. Son volume est égale à 4 fois le volume de la phase organique (monomères + porogène).

2) La copolymérisation

1°/ Montage expérimental (fig I-4)

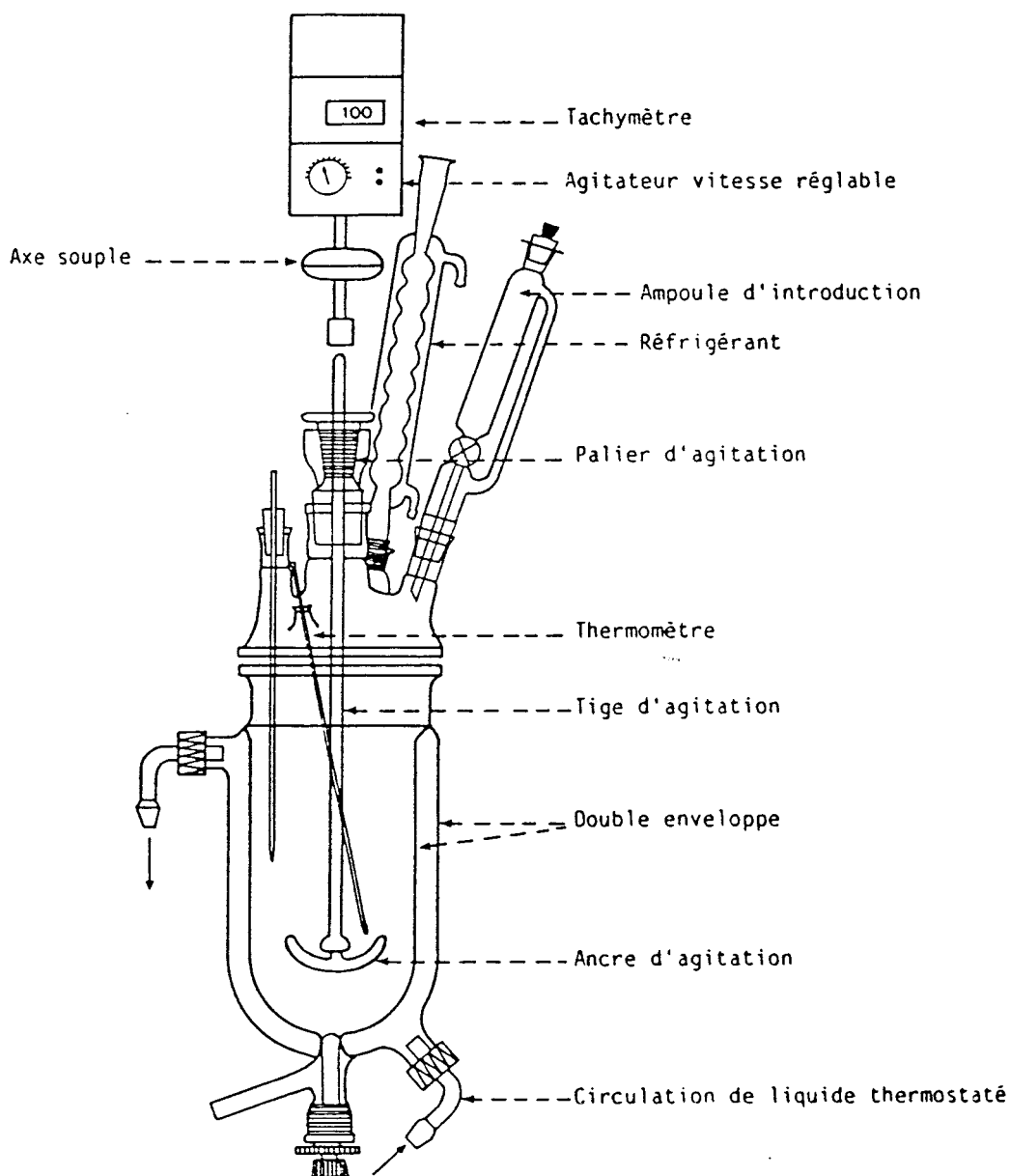
La réaction de copolymérisation est effectuée dans un réacteur thermostatique à double paroi muni d'un couvercle qui possède différentes entrées permettant l'agitation, la condensation des vapeurs, le suivi de la température du mélange réactionnel, l'introduction des réactifs et le prélèvement d'échantillons ainsi que la mise sous atmosphère inerte (azote). Le système d'agitation comprend : un palier d'agitation étanche, une tige d'agitation, une ancre d'agitation et un bloc moteur (agitateur bioblock digital 2000 à réglage continu de la vitesse avec tachymètre numérique).

2°/ Mode opératoire

La technique de polymérisation utilisée est identique à celle mise au point par Guyot et coll. (18) avec de petites modifications dues à deux raisons essentielles :

. le NVTBC - solide à température ambiante - n'est pas soluble dans le mélange (monomères + porogène) à froid. Il faut fondre le NVTBC à une température supérieure à 63°C. Fondu, le NVTBC devient miscible au mélange (monomères + porogène).

Figure I-4 : Schéma du réacteur de préparation des copolymères poreux



. l'utilisation du diméthacrylate d'éthylène glycol : celui-ci réagit plus rapidement que le divinylbenzène à 80°C. Le point de collage est alors très rapproché du point de suspension ce qui peut faire échouer la polymérisation par collage des billes entre elles.

Nous allons détailler la technique de polymérisation dans le cas où le DMG est utilisé comme agent réticulant et mentionner succinctement les variantes dans le cas où le DVB est utilisé.

La technique de polymérisation dans le cas où le DMG est utilisé s'effectue en suspension dans l'eau à température constante à $70 \pm 1^\circ\text{C}$. On introduit l'eau (milieu de suspension) avec la gomme arabique et on agite à 200 tours par minute. Dès que la solution devient limpide, on diminue la vitesse d'agitation à 75 tours/mn et on ajoute le NVTBC (qui se trouve sous forme de poudre) dans le réacteur. Quand le NVTBC est totalement fondu, on ajoute le reste de la phase organique (monomères, porogène, amorceur) et on augmente l'agitation jusqu'à 200 tours/mn. Quand la suspension est obtenue, on augmente la température à 80°C et on ajoute le CSAM. 5 à 10 minutes après l'introduction du NVTBC, apparaît le point de collage à partir duquel les gouttes liquides des monomères deviennent des billes de polymères. Ces billes donnent des filaments gluants quand elles sont comprimées et relâchées. On augmente l'agitation à 400 tours/mn pendant 15 minutes, dépassant ainsi le point de gel qui correspond à 20% de conversion. Les billes ne collent plus et l'agitation est réduite à 200 tours/mn. La réaction est poursuivie pendant 4 heures après le temps zéro (ajout du NVTBC = t_0) pour avoir une conversion quasi totale. La cuisson demande 4 heures pour que les billes acquièrent leurs propriétés mécaniques définitives. Les billes sont ensuite décantées et tamisées sous courant d'eau (tamis 0,16 mm).

Dans le cas où le DVB est utilisé, la température de polymérisation est fixée dès le départ à 80°C. Le point de suspension apparaît 5 à 10 minutes par rapport au temps zéro et le point de collage 30 à 40 minutes.

3) Extraction de l'agent porogène

Les billes de polymères sont introduites dans une cartouche et sont extraites au soxhlet par le méthanol pendant 24 heures (environ 20 cycles).

4) Séchage et tamisage

Les billes sont ensuite séchées pendant 24 heures sous vide primaire à 60°C. Elles sont ensuite tamisées. La majorité des billes ont un diamètre compris entre 0,3 et 2 mm.

C/ MODIFICATIONS CHIMIQUES

A) Transformation de la fonction carbamate

Plusieurs méthodes de déprotection de la fonction amine par lyse de la fonction carbamate ont été étudiées (36-41).

Nous avons retenu deux méthodes mentionnées ci-dessous vu leur facilité de mise en oeuvre et leur bas cout de revient.

1°/ Solvolyse

Cette méthode a été utilisée par Hart (31-35). Elle consiste en la lyse de la fonction carbamate par l'acide chlorhydrique concentré en milieu polaire.

La réaction s'effectue selon le schéma suivant :



■ Mode opératoire

La réaction de solvolyse en présence d'acide chlorhydrique se fait dans un milieu gonflant selon le type de billes utilisées, donnant plus d'homogénéité à la réaction car il achève le contact intime entre les fonctions carbamate et l'acide chlorhydrique et permet une meilleure diffusion au sein de la matrice macromoléculaire.

A 5 g de billes et 25 ml de solvant, on ajoute doucement un mélange d'acide chlorhydrique - solvant (1:1 en volume) tel que le rapport [HCl]/[NVTBC] soit égal à 20.

Le mélange est agité pendant 24 heures. On filtre les billes et on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage soient à pH neutre.

Les billes sont alors extraites au soxhlet au méthanol pendant 24 heures (20 à 30 cycles) et séchées sous vide primaire à 60°C pendant 24 heures.

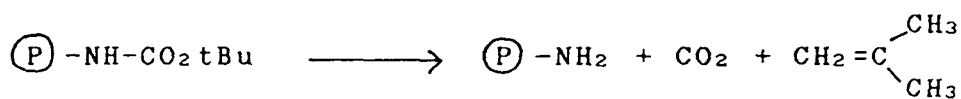
■ Détermination du taux de la solvolyse

Le calcul de rendement de la solvolyse est basé sur l'analyse élémentaire du chlore. Un dosage parallèle est effectué dans notre laboratoire se basant sur le dosage du chlore réalisé par voie chimique après libération des chlorures dans le milieu.

Ces chlorures sont libérés par fusion alcaline du copolymère. Le dosage des chlorures est effectué par potentiométrie (Appareil Tacussel titrimétrie TS70M, électrode d'argent radiometer P4011 KT, électrode de verre G202C). La méthode est décrite par de nombreux auteurs (42-45) utilisant le nitrate d'argent 10⁻³ N comme réactif de dosage pour environ 50 mg de copolymère.

2°/ La décomposition thermique

Plusieurs auteurs (39-41) ont étudié la décomposition thermique de la fonction carbamate. La réaction s'effectue selon le schéma suivant :



La réaction se fait sous azote et à température assez élevée (180°C à 250°C).

■ Mode opératoire

Des essais de thermolyse ont été effectués en faisant varier la température ou/et le temps de la réaction.

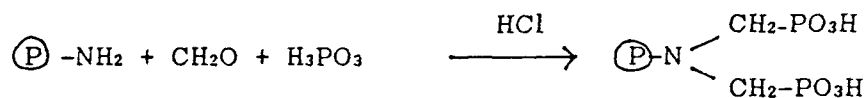
B) Transformations chimiques des groupements amines

Vu le grand potentiel de réactivité de la fonction amine, nous avons essayé de remplacer cette dernière par d'autres fonctions s'étant avérées plus sélectives envers l'uranium (8,28,46-50). Les nouveaux groupements formés sont :

1°/ Les groupements aminophosphoniques

Plusieurs auteurs (8,46,47) ont étudié la modification des polyamines linéaires ou réticulées par l'acide phosphoreux et la formaldéhyde ou le chlorophosphate donnant ainsi des fonctions aminométhylphosphoniques.

La réaction se fait selon le schéma suivant :



Mode opératoire

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et contenant x g de résine en suspension dans l'eau, on ajoute de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydrique. Une demi-heure après on additionne goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome de la formaldéhyde à 37%. Quand l'addition est finie, le ballon est chauffé à reflux pendant 24 heures. Les billes sont ensuite filtrées et lavées à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage soient à pH neutre. Les billes sont lavées au soxhlet au méthanol pendant 24 heures (\approx 20 cycles) et séchées sous vide primaire à 60°C pendant 24 heures.

L'acide phosphoreux, l'acide chlorhydrique ainsi que la formaldéhyde sont mis en excès par rapport à la fonction amine.

■ Détermination du taux de transformation

La détermination du taux de transformation de la fonction amine en fonction aminométhylphosphonique est basée sur l'analyse élémentaire du phosphore.

2' / Les groupements thiourée

La modification a été effectuée selon Bayer et al (28). Elle consiste à transformer la fonction amine en thiourée à l'aide du méthylisothiocyanate . Le schéma réactionnel est le suivant :



■ Mode opératoire

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant, contenant x g de billes et de l'eau, on ajoute goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome du méthylisothiocyanate solubilisé dans l'éthanol. Quand l'addition est finie, on chauffe à 50°C à l'aide d'un bain thermostaté pendant 24 heures. Les billes sont ensuite lavées à l'eau, au soxhlet au méthanol pendant 24 heures et séchées sous vide primaire à 60°C pendant 24 heures.

Le méthylisothiocyanate est utilisé en excès par rapport aux fonctions amines.

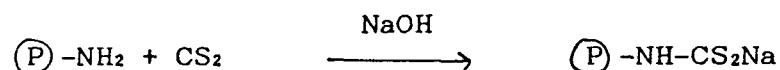
■ Détermination du taux de transformation

Le rendement de la transformation est basé sur l'analyse élémentaire du soufre.

3°/ Le groupement thiocarbamate

La réaction a été effectuée selon Tabushi et al (50). Elle consiste à faire réagir le disulfure de carbone et le groupement amine.

Le schéma réactionnel est le suivant :



■ Mode opératoire

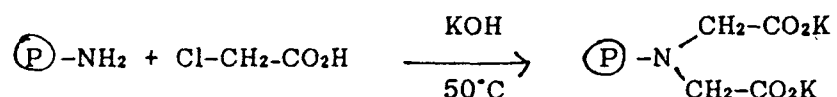
x g de billes sont traitées à la soude pour avoir les fonctions amines libres. Récupérées, les billes sont ensuite mises dans un ballon muni d'un réfrigérant au contact d'une solution alcaline pendant 1 heure. On ajoute goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome une solution éthanolique de disulfure de carbone et on chauffe à 30°C pendant 24 heures. L'excès de disulfure de carbone est ensuite chassé de la solution en chauffant le ballon sans réfrigérant à 50°C pendant 4 heures. Les billes sont ensuite lavées à l'eau, au soxhlet à l'eau pendant 24 heures, au soxhlet au méthanol pendant 24 heures et séchées sous vide primaire à 60°C pendant 24 heures.

■ Détermination du taux de transformation

Le taux de transformation est basé sur l'analyse élémentaire du soufre.

4°/ Le groupement aminodiacétique

Bayer et al (28) ont étudié cette réaction de transformation sur la polyvinylamine linéaire. Le schéma réactionnel est le suivant :



■ *Mode opératoire*

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et contenant x g de billes dans un volume d'eau, on ajoute en excès de la potasse pour rendre les fonctions amines libres. 10 heures après, on ajoute en excès de l'acide monochloroacétique et on chauffe à 50°C pendant 70 heures. Les billes sont ensuite filtrées, lavées à l'eau, extraites au soxhlet à l'eau pendant 24 heures, extraites au soxhlet au méthanol pendant 24 heures et séchées sous vide primaire à 60°C pendant 24 heures.

■ *Détermination du taux de transformation*

La détermination du taux de transformation de la fonction amine en groupement aminodiacétique est basée sur l'analyse élémentaire du potassium.

CHAPITRE II

METHODES DE CARACTERISATION ET D'ANALYSE

METHODES DE CARACTERISATION ET D'ANALYSE

Les caractéristiques texturales essentielles d'une résine macroporeuse sont la surface spécifique (S), le volume poreux (Vp), le rayon moyen des pores défini par la relation $r = 2Vp/S$, le rayon maximum des pores, (rayon des pores lorsque 95% du volume poreux est occupé) et enfin la distribution du rayon des pores.

A) CARACTERISATION DES SUPPORTS

1°/ Mesure du volume poreux par porosimétrie au mercure

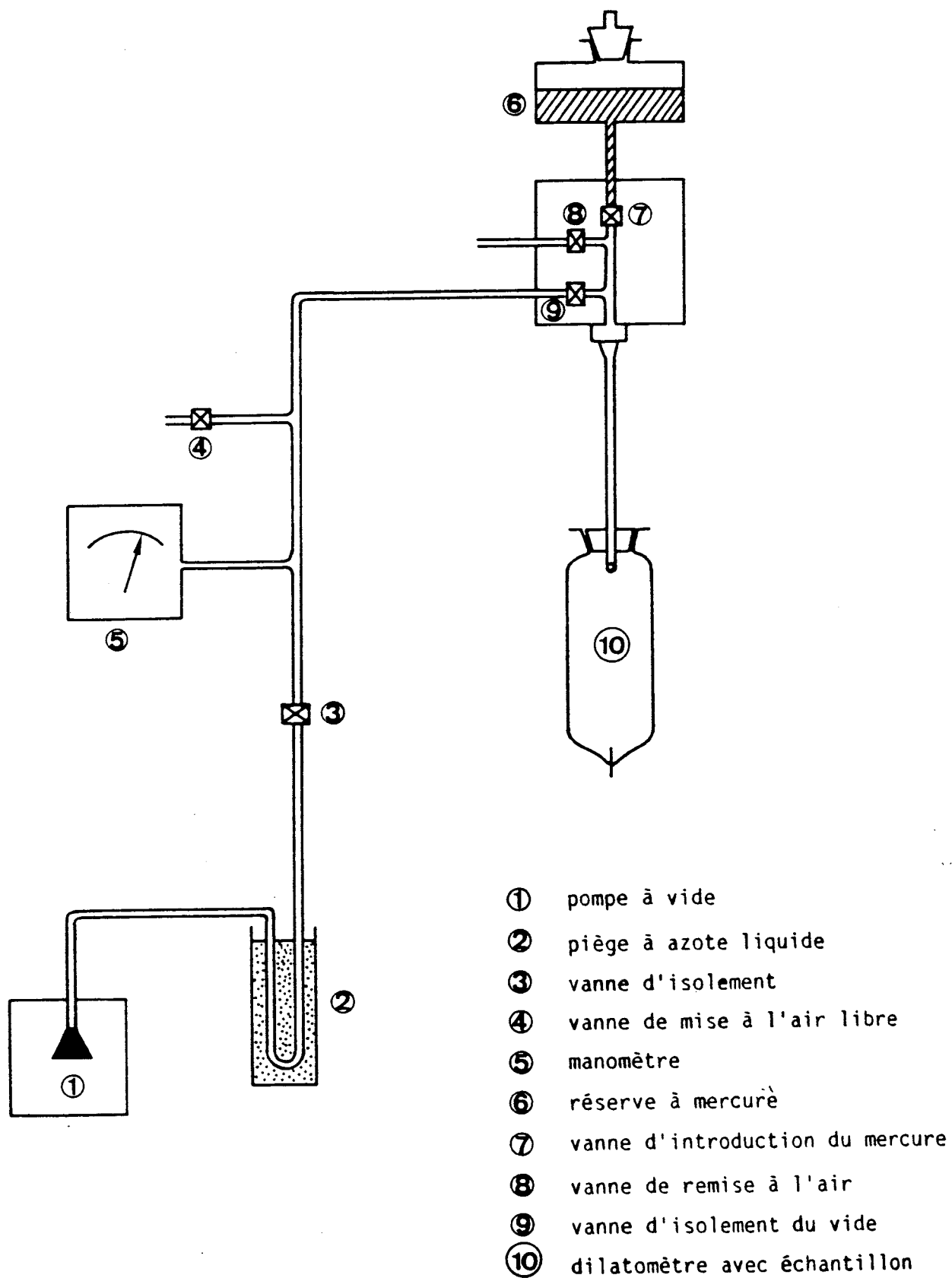
Le volume poreux est déterminé par porosimétrie au mercure (51-52) en utilisant un appareil Carlo-Erba de la série 800. Ce type d'appareil permet de mesurer le volume poreux dû aux pores dont le rayon est supérieur à 93 Å. L'échantillon est introduit dans un dilatomètre de 100 cm³ muni d'un capillaire de 0,3 mm de diamètre.

Montage expérimental

- Banc de dégazage (fig II-1)

Afin de pouvoir éliminer toutes traces de gaz adsorbé sur l'échantillon et de pouvoir remplir le dilatomètre avec le mercure, il est nécessaire de réaliser un vide dans le dilatomètre. La figure II-1 donne le schéma de principe du dégazage et de remplissage. Le dégazage dure environ 2 heures.

Figure II-1 : Schéma de principe du système de dégazage d'un échantillon



■ le porosimètre

Le principe de base est la pénétration du mercure au niveau des pores de l'échantillon de façon sélective selon la pression exercée au niveau de ce dernier. Le porosimètre est composé de quatre parties :

a) l'autoclave : c'est une enceinte étanche qui peut supporter des pressions supérieures à 800 bars. Cette enceinte reçoit le dilatomètre rempli au mercure en plus de l'échantillon. Les contacts sont assurés en bas de l'autoclave par une électrode de connexion et en haut par une aiguille mobile qui suit le niveau du mercure dans le capillaire du dilatomètre .

b) Le système de pression : le liquide de pression (huile) est envoyé par l'intermédiaire d'une pompe dans un système constitué de 3 pistons démultipliés installés en série pour atteindre des pressions importantes (plus de 800 bars). La sortie du troisième piston est reliée à l'autoclave par l'éthanol qui joue le rôle de liquide de transmission de pression. Des vannes d'entrée et de sortie d'éthanol pour le remplissage et la vidange de l'autoclave sont installées à cet effet.

L'appareil est muni d'un capteur de pression à l'entrée de l'autoclave.

c) Mesure de la pénétration du mercure : l'électrode de connexion de l'autoclave est reliée à l'aiguille de contact par l'intermédiaire d'un relais. Dès que le contact n'est plus assuré, le relais bascule et déclenche la mise en marche de l'avance automatique d'une vis, l'aiguille pénètre dans le capillaire du dilatomètre jusqu'à ce qu'il y ait de nouveau contact. Cet enfoncement de l'aiguille déclenche un top dès qu'il y a 1/5 tour de parcouru par la vis (1/5 tour = 0,2 mm).

d) Enregistreur et traitement des résultats : le signal pression est suivi sur ordinateur TRS 80 (Tandy) dont l'acquisition automatique du signal est reliée au système d'enfoncement de l'aiguille. Dès que l'aiguille s'est enfoncée de 1/5

tour, le top déclenché permet au signal préalablement amplifié d'atteindre l'ordinateur qui convertit cette tension en pression. Dès que la pression atteint une valeur égale à 800 bars, l'acquisition est arrêtée et le traitement des données est commencé. Parallèlement à cela, le signal pression est suivi sur un enregistreur SEFRAM dont l'avance automatique est reliée à l'enfoncement de l'aiguille et déclenche l'avance d'un pas dès qu'un top est donné. Cet enregistreur sert à visualiser les anomalies qui peuvent survenir au moment de l'acquisition des données.

Mode opératoire

L'échantillon est dégazé sous vide primaire (10^{-2} à 10^{-3} bar) pendant 2 heures. Le mercure est ensuite introduit dans le dilatomètre. On place le dilatomètre ainsi rempli dans l'autoclave, on ajuste l'aiguille de contact au niveau du mercure, on règle le zéro de l'enregistreur et de l'appareil, on lance alors la programmation de pression (0 à 800 bars) que l'on suit avec le capteur de pression et on démarre l'acquisition des données sur ordinateur et enregistreur.

Expression des résultats

A pression donnée (entre 0 et 800 bars) on peut déduire le volume poreux correspondant :

$$VP = \frac{(h - h_0)}{m} \times S$$

h : hauteur de l'enfoncement de l'aiguille (en cm) dans le cas de l'échantillon.

h_0 : hauteur de l'enfoncement de l'aiguille (en cm) dans le cas du mercure seul

S : surface capillaire - valeur constante : $(0,15)^2 \times 3,14 = 0,0707 \text{ cm}^2$

m : masse de l'échantillon (g)

On déduit le diamètre des pores occupés en fonction de la pression, connaissant la relation généralement utilisée en porosimétrie (3) :

$$a = \frac{75000}{P+1} \quad \text{avec } a \text{ en } \text{\AA} \text{ et } P \text{ en bars}$$

La montée en pression s'effectue par paliers.

A chaque pression P_i , on note le volume injecté depuis le début de l'opération. On procède alors à un saut de pression P . La variation observée du volume de mercure correspond au volume des pores dont les rayons sont compris entre :

$$\frac{75000}{P_i+1} \quad \text{et} \quad \frac{75000}{P_i+1+\Delta P}$$

Ce traitement des résultats s'effectue de façon automatique sur ordinateur à l'aide d'un programme adéquat.

On représente le plus souvent le spectre des pores par une courbe donnant le pourcentage du volume poreux en fonction du logarithme du rayon des pores :

$$100 \left(\frac{V_{PT} - V_{Pi}}{V_{PT}} \right) = f(\log a_i)$$

On représente aussi la répartition des pores par une courbe donnant le pourcentage du volume poreux donné par rapport au volume poreux total en fonction du logarithme des rayons des pores :

$$100 \left(\frac{V_{Pi}}{V_{PT}} \right) = f(\log a_i)$$

2/ Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T.

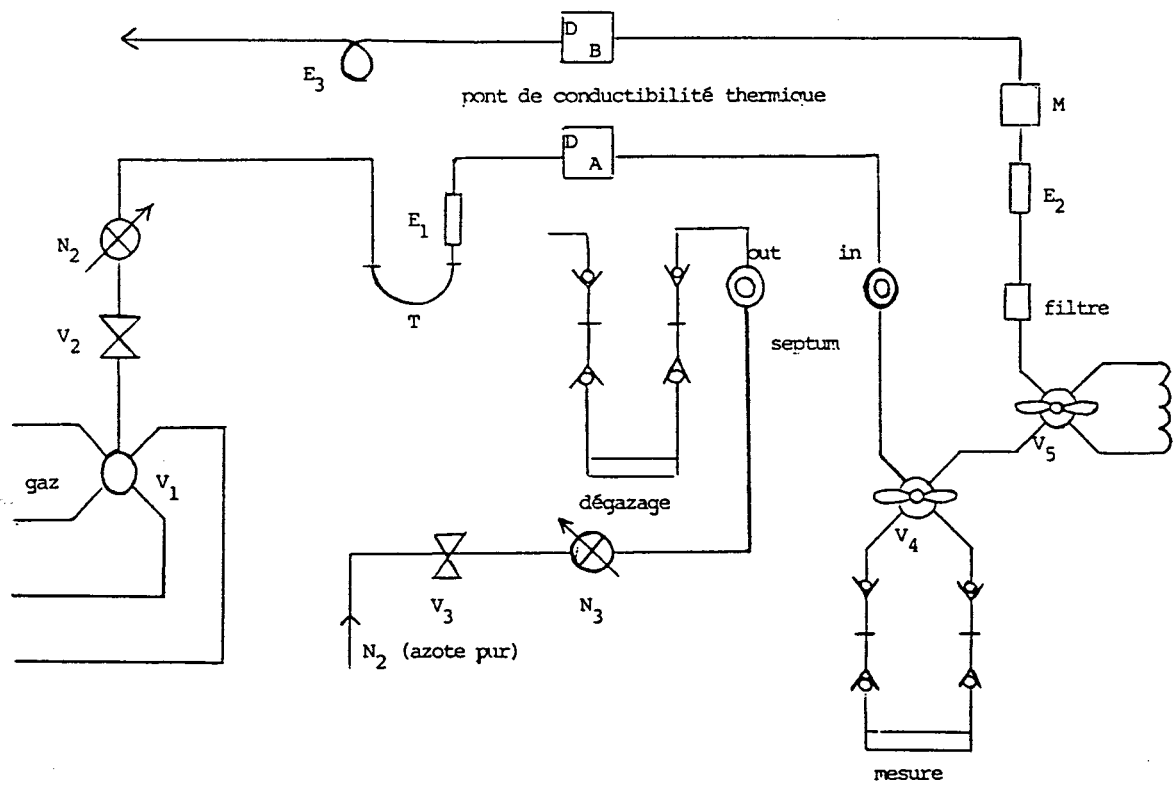
La surface spécifique : les mesures de surface spécifique sont réalisées par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) (53). L'appareil utilisé est le Quanta sorb-Jr. C'est un appareil dit dynamique d'adsorption de gaz reposant sur les principes de chromatographie en phase gaz où le solide adsorbant (polymère macroporeux) maintenu à la température d'adsorption tient lieu de colonne et où la phase gazeuse servant de gaz vecteur est constituée par un mélange d'un gaz adsorbable (l'azote dans notre cas) et d'un gaz non adsorbable (l'hélium). Le principe consiste à déterminer la quantité de gaz adsorbé par l'échantillon maintenu à température appropriée par une mesure de variation de concentration de l'adsorbant contenu dans un gaz vecteur.

Montage expérimental : la figure II-2 indique les différents circuits de calibrage et de mesure.

L'appareil comprend deux circuits gazeux, le premier est le circuit de mesure et le second est celui du calibrage. Le schéma explique le cheminement des flux gazeux.

Mesure : Avant de commencer les mesures, un dégazage de l'échantillon est préalablement effectué en le mettant sur courant du flux de calibrage pendant 1h30 en chauffant l'échantillon à 110°C. Les gaz désorbés de l'échantillon sont entraînés par le gaz de calibration. Ensuite, l'échantillon est mis en contact du mélange (adsorbant - porteur). Ce mélange passe à débit constant sur l'échantillon puis dans un appareil de mesure de concentration à conductivité thermique. Après équilibre à température ambiante, l'échantillon est immergé dans l'azote liquide : il adsorbe de l'azote et ceci se traduit par un pic sur l'enregistrement du signal de sortie des cellules de mesure. Après retour à zéro du signal (fin de l'adsorption), on ramène le porte-échantillon à température ambiante et la désorption se traduit par un pic inverse sur le diagramme. L'aire des pics est proportionnelle à la quantité d'azote adsorbée. La détermination se fait sur le pic de désorption qui est moins perturbé par le changement d'état que le pic d'adsorption. L'évaluation de l'aire du pic est faite par un dispositif intégrateur traitant le signal de sortie. L'étalonnage est effectué en injectant dans le flux gazeux une quantité connue d'azote à l'aide de seringues à gaz, ce qui se traduit par un pic au niveau du signal de sortie.

Figure II-2 : Circuits de gaz de calibration et de mesure



Pour établir un isotherme complet, on fait varier la pression partielle d'azote dans le mélange initial. Cette technique nécessite l'emploi de régulateurs de débits très précis.

RESULTATS

L'hypothèse de base de la théorie Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.) est que les couches polymoléculaires sont constamment présentes sur le solide même en début d'adsorption.

Pour un état stationnaire, on admet que chacune de ces couches garde une étendue constante et l'on matérialise l'état d'équilibre dynamique en écrivant que leur vitesse de formation est égale à leur vitesse de disparition. Ceci conduit à l'équation (B.E.T.) :

$$\frac{1}{X (P_0/P - 1)} = \frac{C-1}{X_m C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{X_m C} \quad (1)$$

L'équation (1) n'est valable qu'au niveau de la partie inférieure d'adsorption c'est à dire que P/P_0 doit être compris entre 0,05 et 0,35 pour que (1) soit valable.

L'équation B.E.T. (1) est représentée par un segment de droite quand on porte :

$$\frac{1}{X(P_0/P) - 1} \quad \text{en fonction de } P/P_0$$

$$\text{La pente } S = \frac{C - 1}{X_m C} \quad \text{et l'ordonnée à l'origine } I = \frac{1}{X_m C}$$

permettent de déterminer la masse adsorbée en monocouche.

X = masse d'adsorbant adsorbée à la pression relative P/P_0

P = pression partielle d'adsorbant

P_0 = pression de vapeur saturante de l'adsorbant

X_m = masse d'adsorbant adsorbée pour réaliser une monocouche

C = constante fonction des chaleurs de condensation et d'adsorption.

En combinant la pente S et l'ordonnée à l'origine I, on tire :

$$X_m = \frac{I}{S + I}$$

La surface de l'échantillon est donnée par l'équation :

$$S_t = \frac{X_m N A_{cs}}{M_a}$$

M_a : masse molaire de l'adsorbant. $M_a = 28$ pour l'azote

N : nombre d'avogadro

A_{cs} = surface en coupe de la molécule d'adsorbant

pour l'azote : $A_{cs} = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

On en déduit l'aire spécifique S à partir de :

$$S = \frac{S_t}{m} \quad \text{en } \text{m}^2/\text{g}$$

La caractérisation d'un matériau exige la description qualitative et quantitative d'un nombre de propriétés, notamment à l'échelle microscopique - ou plus précisément, à plusieurs niveaux microscopiques - sans oublier bien entendu certaines caractéristiques macroscopiques telles que l'analyse chimique, l'histoire thermique et mécanique du matériau.

Parmi ces méthodes descriptives, on trouve :

3/ Microsonde électronique

a) Principe

Les rayons X possèdent comme toute forme d'énergie radiante, un double caractère ondulatoire et corpusculaire. Le spectre X émis par une cible bombardée par un faisceau d'électrons convenablement accélérés provient en majeure partie des interactions inélastiques entre électrons incidents et atomes de la cible. Le spectre X comporte d'une part le spectre continu (rayonnement de freinage) constitué par une distribution continue de l'intensité en fonction de la longueur d'onde et d'autre part le spectre caractéristique représenté par une série de raies d'intensité variable et de longueur d'onde discrète. Ces longueurs d'ondes sont indépendantes de l'énergie des électrons incidents.

Dans l'exploitation du spectre X, seul le spectre caractéristique représente un intérêt. Il permet d'identifier les éléments présents dans le volume bombardé par les électrons et d'en préciser les concentrations: la longueur d'onde de chaque raie émise étant caractéristique de la structure d'un atome de nature donnée et son intensité fonction de la concentration de l'espèce envisagée. L'analyse quantitative n'est possible qu'en comparant dans les mêmes conditions de bombardement électronique l'intensité X émise par l'échantillon et un témoin et en prenant en compte les effets d'absorption photoélectrique et de fluorescence due aux raies caractéristiques.

b) Techniques expérimentales

1/ Appareillage

La microsonde électronique CAMEBAX comprend divers éléments :

- un canon à électrons qui produit un faisceau d'électrons monoénergétiques dont l'accélération détermine la profondeur de la couche étudiée (variable en fonction des éléments). Le faisceau d'électrons est localisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles.

- un porte-échantillon de mouvements, X, Y et Z

- un microscope de visée pour le positionnement de la zone choisie sous le faisceau.

- un système de détection et de mesure du rayonnement X en dispersion de longueur d'onde (WDS). Ce système est composé d'un cristal monochromateur courbé, d'un détecteur à remplissage gazeux et d'une chaîne d'analyse monocanal.

- un système de détection à sélection d'énergie (EDS) composé d'un détecteur semi-conducteur (diode) qui recueille la totalité du spectre et le transmet après traitement à un analyseur multicanal qui classe les différentes raies du spectre en fonction de leur énergie.

La surface de l'échantillon peut être balayée par le faisceau d'électrons selon le principe des caméras de télévision. Les mouvements de balayage sont

synchronisés à ceux d'un oscilloscope dont le wehnelt est modulé par le signal X ou autres signaux électroniques.

2°/ Préparation des échantillons

Les échantillons ont été enrobés dans une résine de polymérisation à froid de type araldite. Les pastilles obtenues ont été par la suite polies mécaniquement au papier abrasif. Le suivi du drap de polissage a été effectué à la pâte diamantée. Le nettoyage se fait par ultra-sons pour éliminer les résidus d'abrasifs. Les échantillons ont été rendus conducteurs superficiellement par dépôt sous vide d'un film de graphite d'environ 25 nm.

3°/ Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe : les différents contrastes observés au microscope électronique à balayage sont dûs aux émissions électroniques secondaires, électrons rétrodiffusés, courant échantillon, ...

Le plus souvent, on fait appel aux émissions électroniques secondaires en microscopie électronique à balayage. La raison de cette importance est que la faible énergie des électrons secondaires la fait provenir des régions voisines de la surface de l'échantillon étudié.

L'émission des électrons secondaires se produit en trois étapes :

- L'électron incident excite en perdant une partie de son énergie, un électron de la cible.
- L'électron excité est transporté vers la surface, éventuellement ce transfert lui est fatal car il subit des collisions inélastiques et élastiques.
- Même si l'électron excité réussit à atteindre la surface, il doit encore sortir dans le vide.

La détection des électrons secondaires se fait généralement par l'application d'un potentiel positif face à l'objet. Si le potentiel de surface de l'objet est variable, l'efficacité de la détection des électrons secondaires variera et un contraste apparaîtra.

La métallisation des échantillons dans le cas du MEB se fait avec un mélange (or-paladium).

4/ Thermogravimétrie

Les analyses thermiques des échantillons sont réalisées sur la microbalance SETARAM MTB 10-8. Ces analyses sont réalisées soit en programmation de température, soit en isotherme, sous flux gazeux (N₂, air). L'acquisition et le traitement des données ont été informatisées en utilisant comme unité centrale un microordinateur Apple II plus.

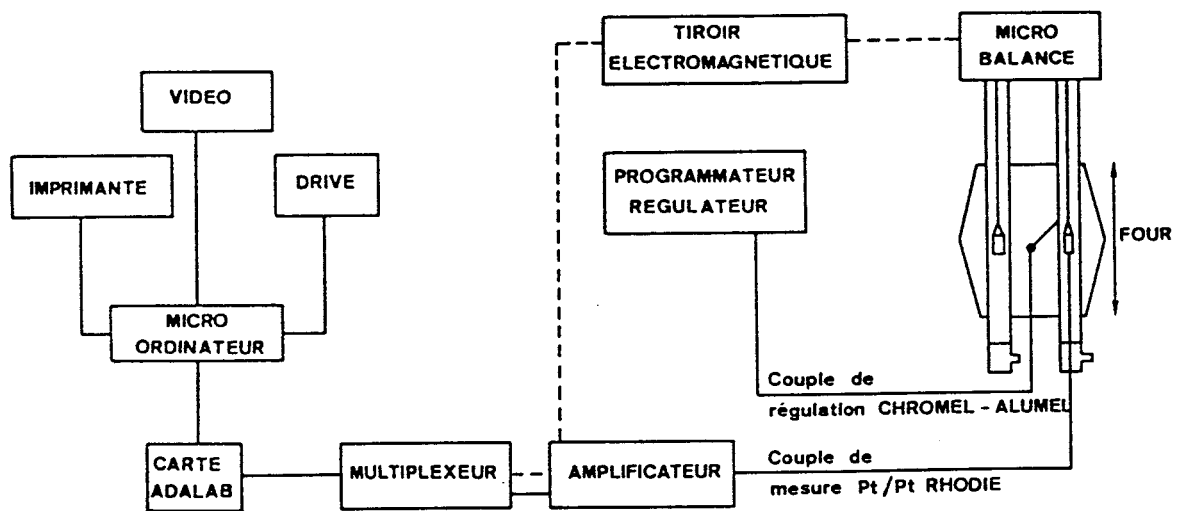
La figure II-3 donne une vue d'ensemble du couplage microthermobalance - Apple II plus.

■ La microthermobalance est une balance électronique asservie pour résoudre les problèmes de faibles variations de masse (jusque 10⁻⁸ g). Son mécanisme de pesée est entièrement symétrique et son asservissement est très précis. La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant d'asservissement de la balance à la force d'équilibrage électromagnétique ramène la mesure des masses perdues ou des écarts de masse à une mesure de courant.

■ L'Apple II plus : ce microordinateur nous sert de terminal de mesures. Grâce à différents accessoires (Drive, vidéo, imprimante, carte d'extension mémoire) il est facile de stocker, de visualiser point par point et d'imprimer toutes les données acquises. Ces données nous sont transmises par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition de mesures ADALAB (Interactive Microware, Inc). Cette carte lit directement les tensions à mesurer et les rend accessibles à la mémoire centrale grâce à son convertisseur analogique digital. En outre, cette carte possède un convertisseur digital-analogique qui nous permet soit de déclencher un évènement soit d'alimenter en continu ou par intermittence un appareil.

Les signaux analogiques correspondant à la perte en poids et à la température (couple Pt-Pt/Rh) sont amplifiés.

Figure II-3 : Représentation schématique du système d'analyse thermogravimétrique.



Ces signaux de sortie sont envoyés sur un multiplexeur et transmis au convertisseur analogique-digital de la carte ADALAB. Les couples de valeurs (le pourcentage de perte en poids et la température) sont stockés sur disquette. La manipulation est suivie au fur et à mesure de son déroulement sur écran vidéo. L'ensemble des opérations est régi par soft. Les courbes définitives représentant le pourcentage de perte en poids en fonction de la température sont obtenues à l'aide d'un logiciel et d'une imprimante.

B) DOSAGE DES METAUX LOURDS

La détermination de la capacité de nos échantillons en tant que résines complexantes nécessite le dosage des cations métalliques utilisés qui seront Cu^{2+} , UO_2^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} . Dans les deux premiers cas, l'existence de complexes colorés entre le cation et un agent complexant permet un dosage colorimétrique (Cu^{2+} et UO_2^{2+}). Dans les autres cas (Pb^{2+} , Cd^{2+}), nous avons eu recours à l'absorption atomique.

La spectrométrie d'absorption atomique comme la spectrométrie d'absorption moléculaire obéit aux lois de Lambert et de Beer.

1°/ Spectrométrie d'absorption moléculaire (Ultra-violet et visible)

L'appareil utilisé est le CARY 219.

Les métaux dosés par cette méthode sont le cuivre et l'uranium.

a) Le cuivre

Le cuivre forme avec l'ammoniaque un complexe bleu dont le maximum d'absorption de la bande étudiée se situe à 600 nm et dont le coefficient d'extinction molaire est de $55 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Mode opératoire

A 10 ml de solution contenant le cuivre, on ajoute 1 ml d'ammoniaque concentré à 32% et on dose la teneur du cuivre en spectroscopie visible. La teneur de cuivre mesurée permet d'avoir la capacité de la résine pour le cuivre.

b) L'uranium

Le dosage de l'uranium a été effectué par plusieurs auteurs (8,16,17,50,54,55) en utilisant l'arsenazo III. Ce réactif s'avère être un excellent complexant colorimétrique de plusieurs métaux (56-58) dont l'uranium fait partie. Le complexe formé entre l'arsenazo III et l'uranium est de type 1:1. Le coefficient d'extinction molaire est de $48000 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et la mesure de l'absorbance se fait à 650 nm.

Mode opératoire

Dans une fiole jaugée de 25 ml contenant 5 ml de solution uranifère, on ajoute 2 ml d'arsenazo III (0,02%), 10 ml d'acide perchlorique concentré et 1 ml de chlorure d'hydrazine et on complète au trait avec l'eau distillée. La solution passée en spectroscopie visible permet de connaître la capacité de la résine à complexer l'uranium.

2°/ Spectroscopie d'absorption atomique.

Les métaux dosés par cette méthode sont le cadmium et le plomb. L'absorption atomique comme son nom l'indique, ne peut intervenir qu'à partir d'atomes libres, c'est à dire dégagés de toute combinaison chimique.

En spectrométrie d'absorption atomique, le trajet de la flamme restant constant, la concentration sera une fonction linéaire de l'absorbance.

En fait, l'absorbance n'est pas toujours directement proportionnelle à la concentration puisque les courbes concentration / absorbance peuvent s'infléchir rapidement.

Cette non linéarité provient essentiellement de la différence pouvant exister entre les largeurs de la raie de résonance et de la raie d'absorption. Une raie de résonance mal dégagée de son environnement spectral ou élargie par autoabsorption n'est plus absorbée conformément aux lois de Beer-Lambert.

Il faut donc déterminer expérimentalement le domaine de linéarité de la courbe d'étalonnage (ici 0-2 ppm pour le cadmium et 0-20 ppm pour le plomb) et procéder éventuellement à la dilution de l'échantillon.

L'appareil utilisé est le Perkin-Elmer 3030 (automatisé). On utilise comme source une lampe à cathode creuse contenant les métaux à doser (Pb et Cd) et une flamme air-acétylène pour libérer ces métaux de toute liaison chimique.

La longueur d'onde à laquelle les mesures ont été faites est de 228.8 nm pour le cadmium et de 283.3 nm pour le plomb.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX: CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

I - POLYMERES A BASE DE NVTBC

Les copolymères étudiés ont été synthétisés par les méthodes décrites précédemment en utilisant un agent porogène (heptane) et deux types de réticulants (DMG et DVB). L'utilisation de l'un des deux réticulants ou les deux en même temps permettra de montrer l'influence de la nature du réticulant sur l'incorporation du NVTBC ainsi que sur les caractéristiques texturales.

A/ INFLUENCE DE L'AGENT RETICULANT

1°/ La série D

Cette série comprend les copolymères réticulés avec le DVB. Nous nous sommes basés sur les résultats de H. Jacobelli (6) et J.C. Carlu (59) pour préparer cette série en gardant un taux d'heptane constant et en ne faisant varier le taux du DVB que lorsque c'était nécessaire.

Le tableau III-1 regroupe les caractéristiques chimiques de la série D avant et après polymérisation.

Il s'avère que le taux d'incorporation du NVTBC au sein des copolymères ne dépasse guère les 50%. Ce résultat est en parfait accord avec celui obtenu dans le cas des copolymères linéaires (styrène-NVTBC) (60) si l'on assimile le DVB au styrène. Nous avons en effet synthétisé par voie radicalaire une série de copolymères linéaires styrène-NVTBC. Dans cette série, plusieurs essais de polymérisation ont été effectués en faisant varier le taux de NVTBC, la température, le solvant, la concentration de l'amorceur (AIBN).

Le tableau III-2 résume les essais effectués.

Il s'avère que les copolymères obtenus sont comparables à ceux obtenus dans le cas des polymères réticulés de la série D puisque dans les deux séries il

Références	MELANGE (avant polymérisation)				BILLES (après polymérisation)		
	% NVTBC en poids	% STYRENE en poids	% DVB en poids	% HEPTANE en poids	% NVTBC en poids	meq NVTBC/g	% Incorporation du NVTBC
D10	10	60	30	40	2,7	0,19	27
D30	30	40	30	40	9,9	0,69	33
D40	40	30	30	40	13,6	0,95	34
D60	60	20	20	40	16,5	1,15	28
D80	80	10	10	40	36,9	2,58	46

Tableau III-1 : Caractéristiques chimiques des polymères de la série D

f_b	Solvant	T (°C)	Temps (heures)	[AIBN] %	Rendement de la polymérisation	F_b
0,3	Toluène	60	2	0,5	14,8	0,016
0,5	Toluène	70	20	0,5	14,5	0,076
0,5	Toluène	70	43	1	18,0	0,083
0,5	Dioxane	70	40	0,5	21,0	0,058
0,5	Dioxane	40	70	1	20,7	
0,5	Heptane	70	39	1	13,0	
0,2	Toluène	60	2	0,5	0	

f_b : fraction molaire du NVTBC dans le mélange avant polymérisation
 F_b : fraction molaire du NVTBC dans le copolymère

Tableau III-2 : Caractéristiques chimiques des copolymères linéaires NVTBC-styrène

y a un faible taux de NVTBC incorporé. Le calcul des rapports de copolymérisation par la méthode de Finneman Ross n'a pas pu être effectué vu les faibles rendements de polymérisation et les faibles taux d'incorporation du NVTBC.

On constate en comparant les copolymères où le taux de DVB est constant (D10 à D40) que le pourcentage d'incorporation du NVTBC reste constant. Par contre, il semble y avoir une augmentation du pourcentage d'incorporation quand le taux du DVB diminue.

Les caractéristiques texturales des copolymères de la série D sont reportées dans le tableau III-3 et les figures III-1 et III-2.

A taux de DVB constant (D10 à D40), le volume poreux, la surface spécifique et le rayon moyen restent relativement constants. Par contre, si le taux de DVB diminue (D60 et D80), le volume poreux et le rayon moyen augmente tandis que la surface spécifique diminue.

On constate d'après les figures III-1 et III-2 que tant que le taux de DVB reste constant (D10 à D40) les pores ont une distribution bimodale. Les maxima se situent autour de 150 Å et 500 Å. Si le taux de DVB diminue, il y a apparition d'un troisième type de pores dont le maximum se situe à 2000 Å.

L'étude menée en microscopie électronique à balayage montre qu'il y a pas de différence notable entre les faces externe et interne des billes. Les photos montrent que les billes sont formées de microsphères de diamètre moyen de 1000 Å qui s'agglomèrent de façon incomplète ne donnant aucune structure particulière (Planche III-1).

2°/ Série G

Vu les faibles taux d'incorporation du comonomère fonctionnel (NVTBC) au sein des copolymères de la série D, nous avons été amené à utiliser un autre agent réticulant : le DMG (le diméthacrylate d'éthylène glycol).

Le tableau III-4 regroupe les caractéristiques chimiques de la série G.

On constate que les taux d'incorporation du NVTBC sont meilleurs que ceux de la série D et que le taux d'incorporation augmente en augmentant le taux du NVTBC dans le mélange de départ au détriment de celui du styrène.

Référence	V_p (cm ³ /g)	S_{SP} (m ² /g)	\bar{r} (Å°)	r_{max} (Å°)
D10	0,73	239	61	6818
D30	0,75	359	42	1230
D40	0,89	330	54	3571
D60	1,95	370	105	6818
D80	2,00	173	231	4688

Tableau III-3 : Caractéristiques texturales des polymères de la série D.

Figure III-1 : Répartition des volumes poreux des polymères de la série D

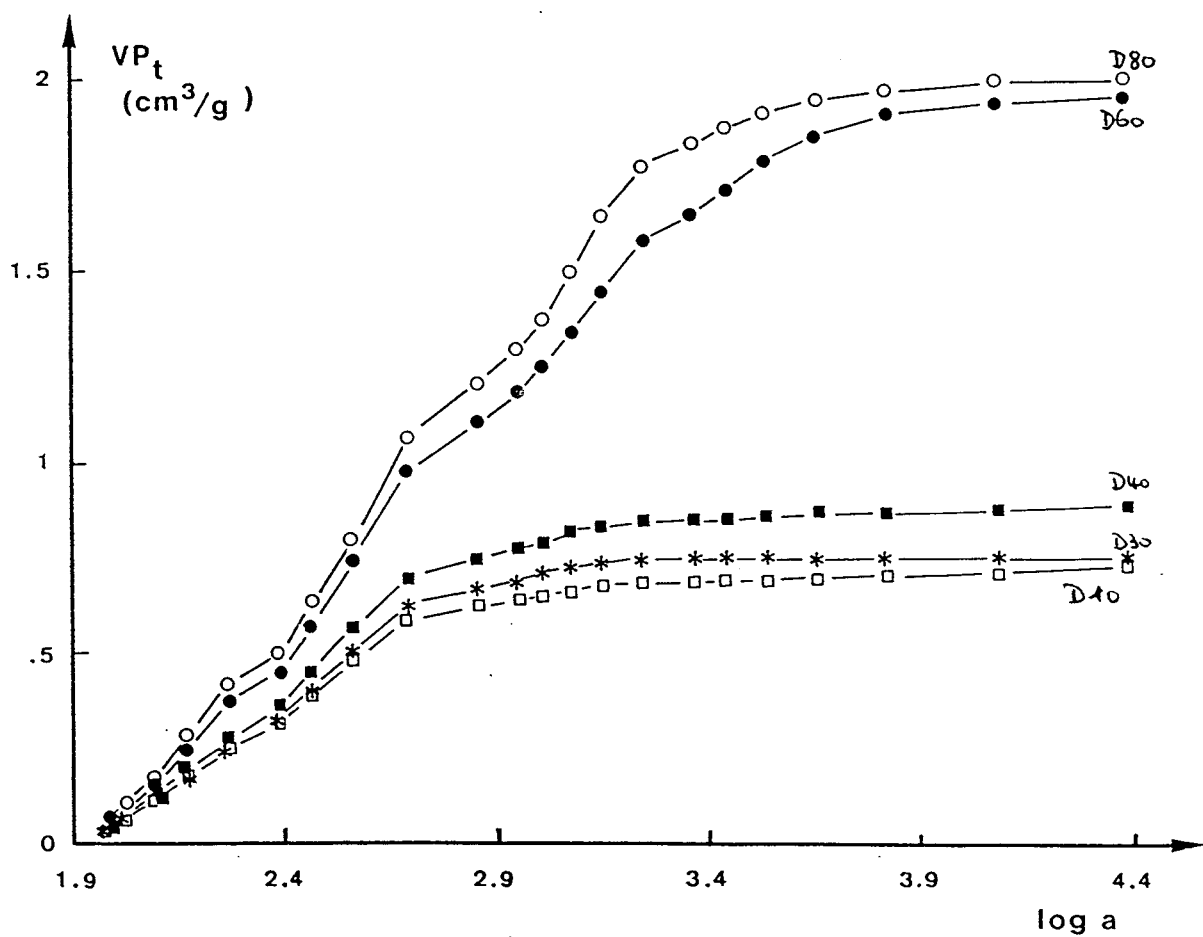
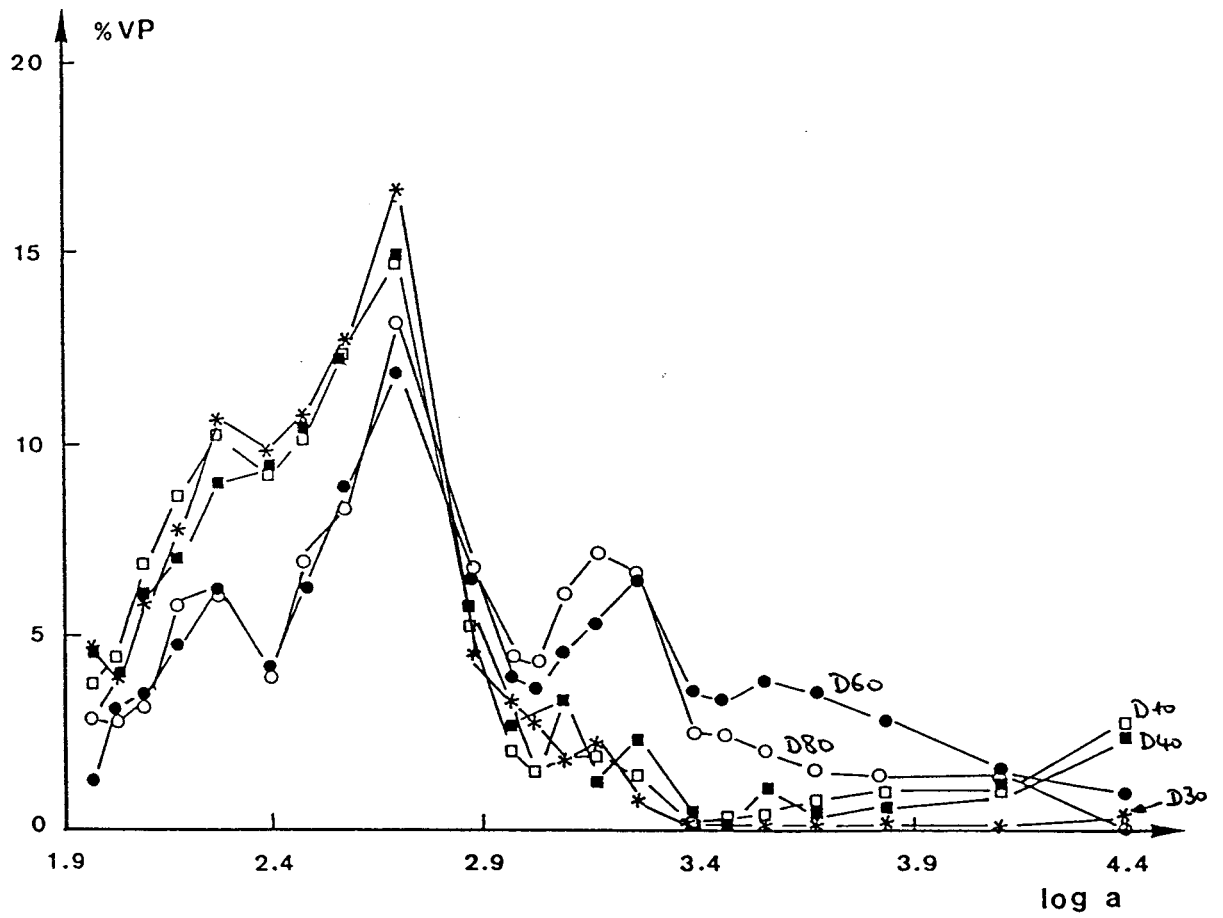


Figure III-2 : Répartition du pourcentage des volumes poreux de la série D



MELANGE (avant polymérisation)					BILLES (après polymérisation)				
Références	% NVTBC en poids	% STYRENE en poids	% DMG en poids	% HEPTANE en poids	%STYRENE en poids	% DMG en poids	% NVTBC en poids	meq NVTBC/g	% Incorporation du NVTBC
G10	10	60	30	40	74,7	22,0	3,3	0,23	33
G20	20	50	30	40	56,0	33,4	10,6	0,74	53
G40	40	30	30	40	31,7	40,1	28,2	1,97	70
G60	60	10	30	40	18,9	47,6	33,5	2,39	56
G70	70	-	30	40	-	41,7	54,9	3,84	78

Tableau III-4 : Caractéristiques chimiques des polymères de la série G

FE = Face externe de la bille

FI = Intérieur de la bille

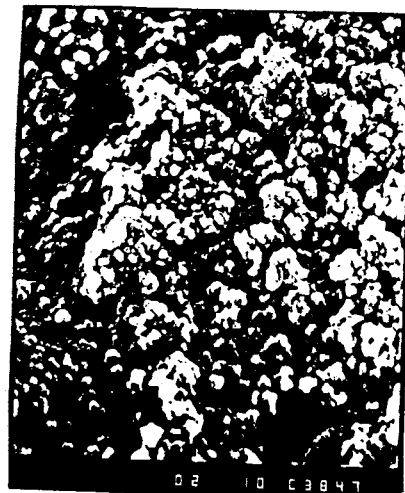
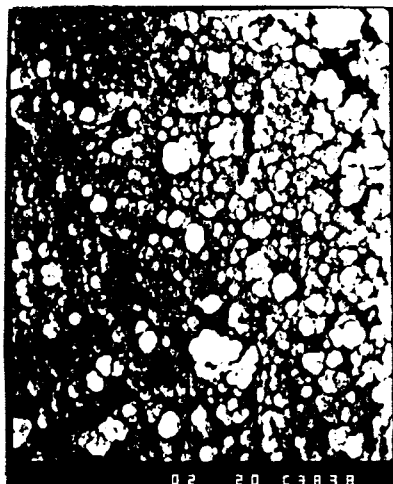
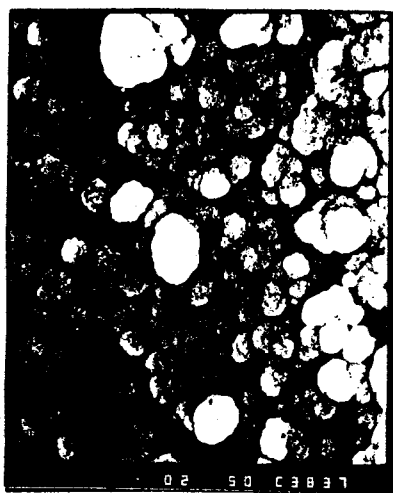
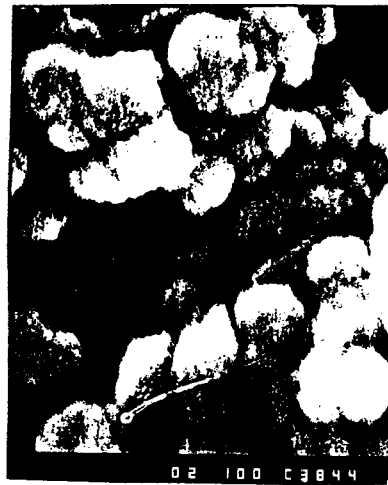
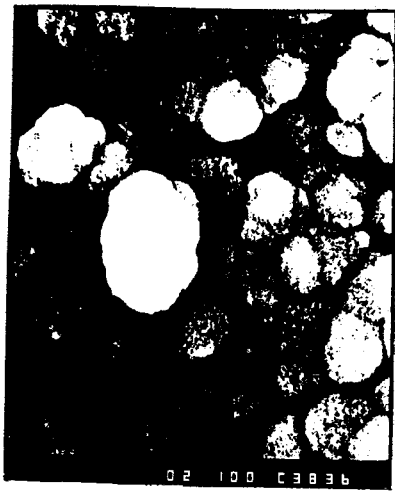
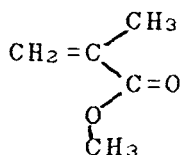


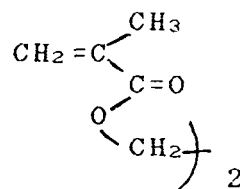
Planche III-1 (D60)

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus avec les copolymères linéaires (méthacrylate de méthyle-NVTBC) (60) si l'on assimile le DMG dans le cas des polymères réticulés au dimère du méthacrylate de méthyle.

MOLECULES :



Méthacrylate
de méthyle



Diméthacrylate
d'éthylène glycol

Une série de copolymères linéaires a été synthétisée en faisant varier le taux de NVTBC dans le mélange de départ. Le tableau III-5 résume les essais effectués.

Les caractéristiques texturales de la série G sont reportées dans le tableau III-6 et les figures III-3 et III-4.

En comparant les taux de NVTBC incorporé dans les copolymères linéaires et réticulés, on constate l'augmentation notable de ce taux par rapport aux copolymères linéaires et réticulés à base de styrène et NVTBC.

Les rapports de copolymérisation ont été calculés dans le cas des copolymères linéaires MMA-NVTBC par la méthode de Finneman Ross :

$$r_{\text{NVTBC}} = 0,17$$

$$r_{\text{MMA}} = 1,87$$

En conclusion, l'incorporation du NVTBC s'avère meilleure quand on utilise le DMG au lieu du DVB comme agent réticulant.

On constate que les valeurs de la surface spécifique sont faibles et n'excèdent pas les 55 m²/g par contre les valeurs du volume vaporeux sont bonnes (de 0,3 à 1,6 cm³/g).

On constate en étudiant les figures III-3 et III-4 que plus le taux de NVTBC incorporé augmente au sein des billes, plus il y a formation de macropores au détriment des pores intermédiaires et des micropores.

f_b	Solvant	T (°C)	Temps (heures)	[AIBN] %	Rendement de la polymérisation	F_B
0,1					68	0,053
0,3					40	0,150
0,5	Méthanol	50	18	1	60	0,283
0,7					47	0,404
0,9					38	0,708
0,95					29,5	0,81

f_b : fraction molaire du NVTBC dans le mélange avant polymérisation
 F_b : fraction molaire du NVTBC dans le polymère.

Tableau III-5 : Caractéristiques chimiques des polymères linéaires NVTBC-
méthacrylate de méthyle

Référence	V_p (cm ³ /g)	S_{SP} (m ² /g)	\bar{r} (Å°)	r_{max} (Å°)
G20	1,0	39	513	1471
G40	0,29	55	105	497
G60	1,60	23	1391	12500
G70	1,49	28	1064	>25000

Tableau III-6 : Caractéristiques texturales des polymères de la série G.

Figure III-3 : Répartition des volumes poreux des polymères de la série G

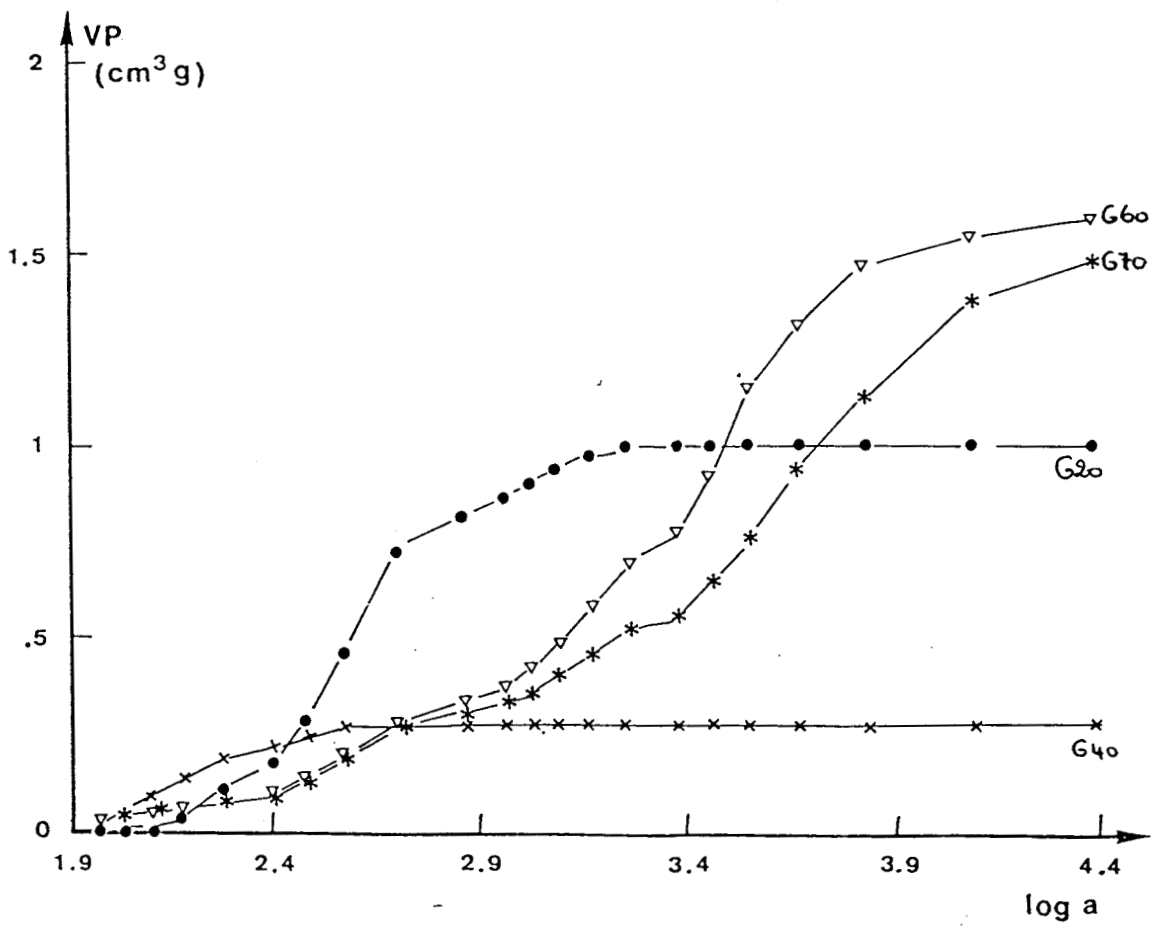
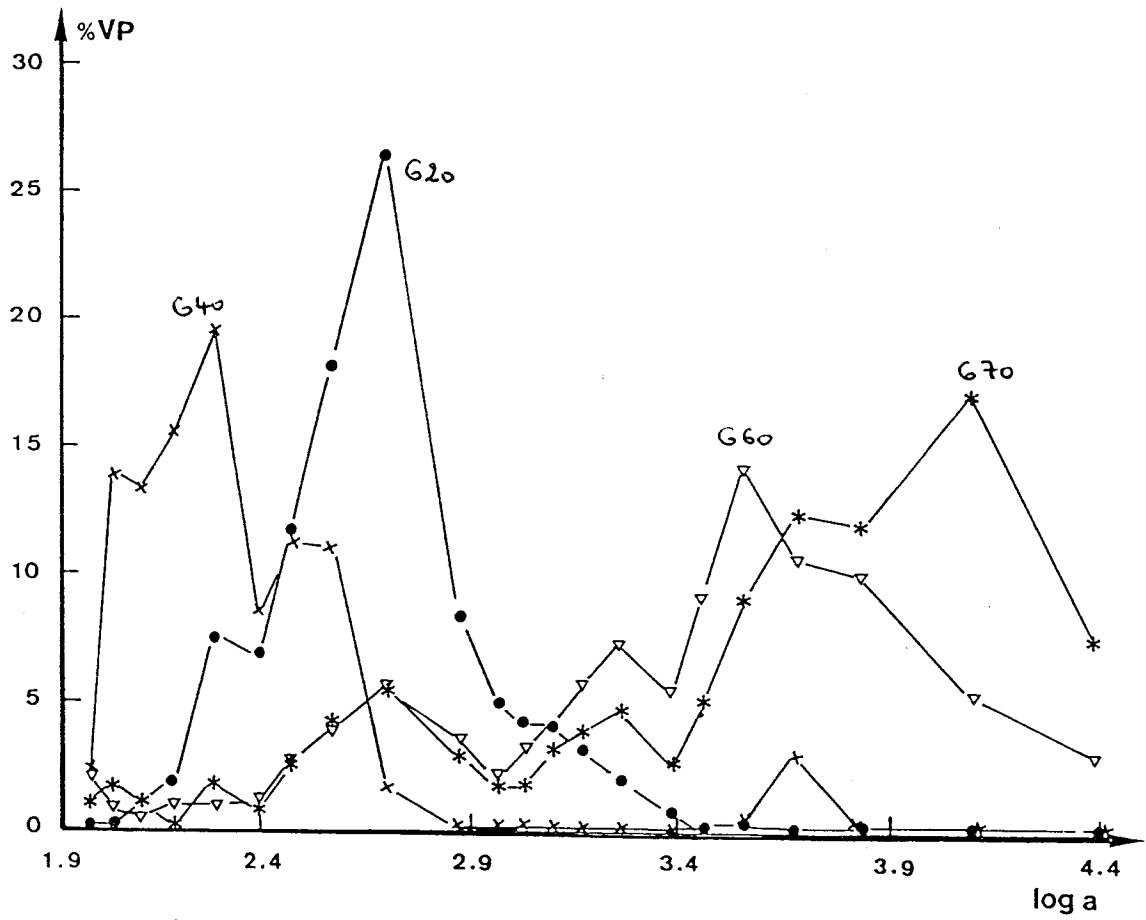


Figure III-4 : Répartition du pourcentage des volumes poreux de la série G.



Il s'avère qu'à taux élevé en NVTBC (G60 et G70) il y a une distribution trimodale : les maxima de distribution des pores se situent à 500 Å et 2000 Å (pores intermédiaires) ainsi qu'à 3600 Å ou 12500 Å (macropores).

Si le taux de NVTBC est faible (G10 à G40) on a une distribution bimodale des pores et les maxima se situent à 200 Å et 500 Å (pores intermédiaires).

L'étude de certains échantillons en MEB montre qu'il y a bien formation de macropores dont le diamètre moyen est 50000 Å (Planche III-2).

On note la différence d'aspect entre l'extérieur et l'intérieur de la bille. La texture de la partie interne de la bille est homogène et formée de particules de polymères bien formées séparées par de larges vides. Par contre, la face externe de la bille montre qu'il y a des agglomérats de polymères moins bien formés, séparés par de très larges vides.

La structure fine des billes montre que les agglomérats dont le diamètre moyen est de quelques milliers d'angströms sont formés de microsphères dont le diamètre moyen est de 1500 Å.

3°/ La série GD

En comparant les séries D et G, il s'avère que la série D conduit à de faibles taux d'incorporation du NVTBC et des valeurs élevées de surface spécifique tandis que la série G montre de bons taux d'incorporation du NVTBC et des valeurs faibles de surface spécifique.

Vu ces résultats, nous avons pensé synthétiser des copolymères qui auront de bons taux d'incorporation du NVTBC et des bonnes valeurs de surface spécifique en utilisant un mélange de DVB et DMG comme agents réticulants.

Le tableau III-7 montre les caractéristiques chimiques de cette série.

On constate que le taux d'incorporation du NVTBC est bon et qu'en comparant à taux constant en NVTBC ces polymères avec ceux de la série G (G70), la diminution du taux de NVTBC incorporé n'est que de 10% en passant de (G70 au GD701010). Ceci montre qu'il y a inhibition d'incorporation du NVTBC quand on met du DVB dans le mélange de départ. Ce résultat conforte celui

FE



FI



Planche III-2 (G70)

Références	MELANGE (avant polymérisation)					BILLES (après polymérisation)			
	% NVTBC en poids	% STYRENE en poids	% DMG en poids	% DVB en poids	% HEPTANE en poids	% DMG en poids	% NVTBC en poids	meq NVTBC/g	% Incorporation du NVTBC
GD70205	70	5	20	5	40	24,3	57,5	4,02	82
GD701010	70	10	10	10	40	14,5	46,6	3,26	66

Tableau III-7 : Caractéristiques chimiques des polymères de la série GD

obtenu dans la série D montrant l'influence du DVB sur l'incorporation du NVTBC.

Les caractéristiques texturales sont regroupés dans le tableau III-8 et les figures III-5 et III-6.

On remarque, en prenant comme référence, le G70, que plus le taux de DVB augmente, plus la surface spécifique et le volume poreux augmentent tandis que le rayon moyen ainsi que le rayon maximum diminuent.

Les figures III-5 et III-6 montrent la formation de micropores et de pores intermédiaires au détriment des macropores en augmentant le taux de DVB.

L'étude en MEB la différence d'aspect entre l'intérieur et l'extérieur de la bille. La structure externe de la bille est formée de particules de polymères dont le diamètre moyen est de 1500 Å, faiblement agglomérées, séparées par de très faibles vides. Par contre, à l'intérieur de la bille, les particules de polymères sont agglomérées sans structure particulière et séparées par de larges vides (Planche III-3).

CONCLUSION

Les résultats des études texturales et chimiques des séries D,G et GD peuvent être résumé dans le tableau suivant :

Série	Taux d'incorporation du NVTBC	Volume poreux	Surface spécifique
D	-	+	++
G	+	+	-
GD	+	+	+

A partir de ce tableau, on remarque que la série GD est un bon compromis entre les deux autres séries puisqu'on obtient de bons taux d'incorporation du NVTBC et de bonnes valeurs de volume poreux et de surface spécifique.

Référence	V_p (cm ³ /g)	S_{SP} (m ² /g)	\bar{r} (Å°)	r_{max} (Å°)
GD70205	1,22	55	444	12500
GD701010	1,86	128	290	2419

Tableau III-8 : Caractéristiques texturales des polymères de la série GD

Figure III-5 : Répartition du volume poreux de la série GD comparé au G70 (série G) et D80 (série D)

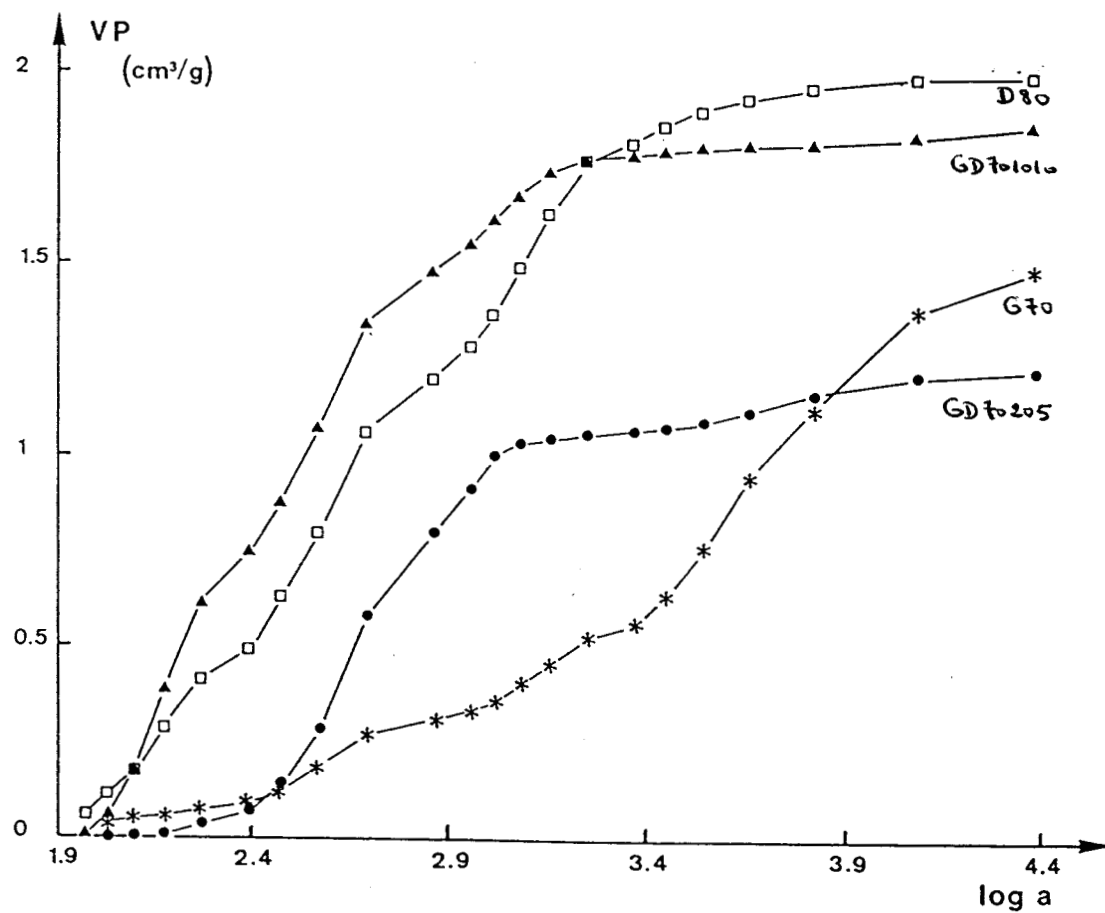
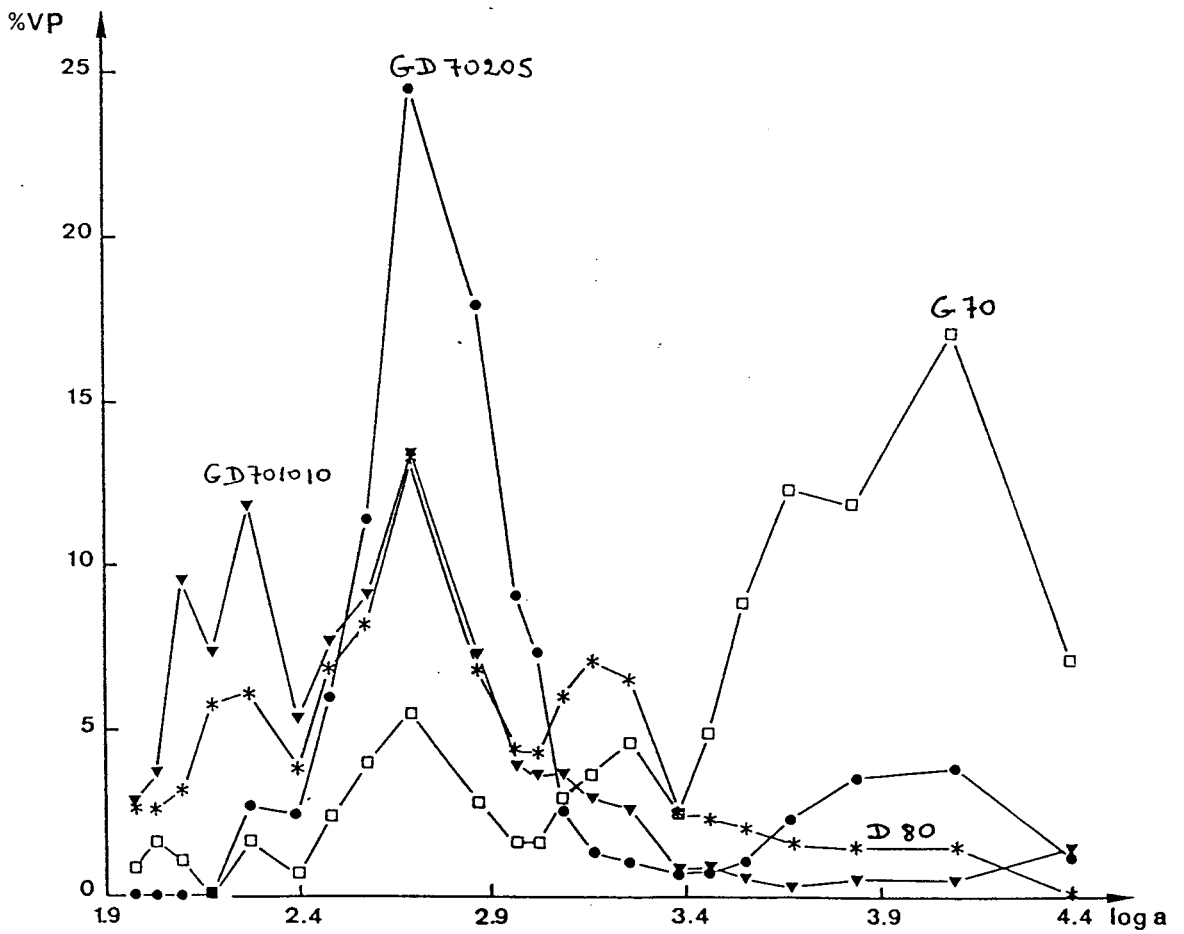


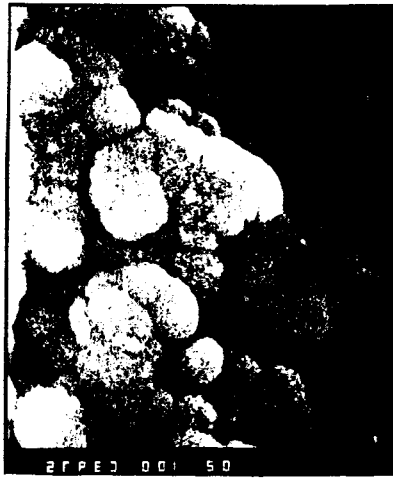
Figure III-6 : Répartition du pourcentage des volumes poreux de la série GD.
 Comparaison avec le G70 et le D80.



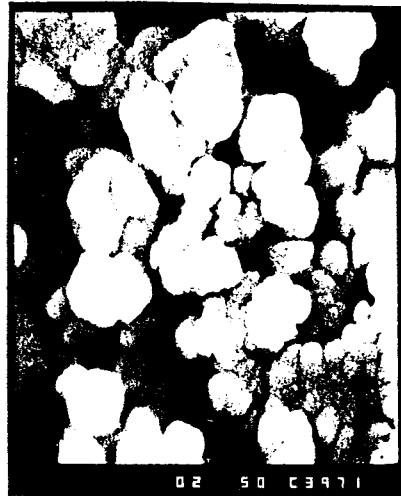
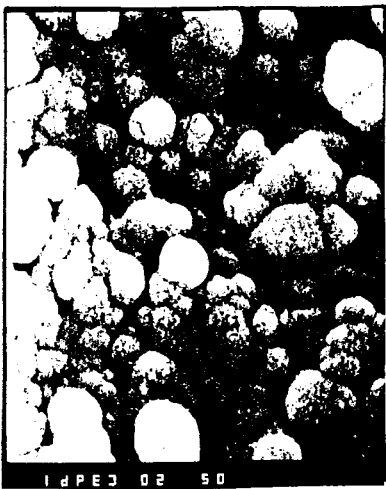
FE



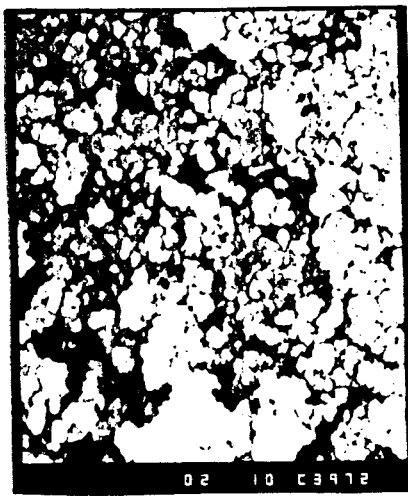
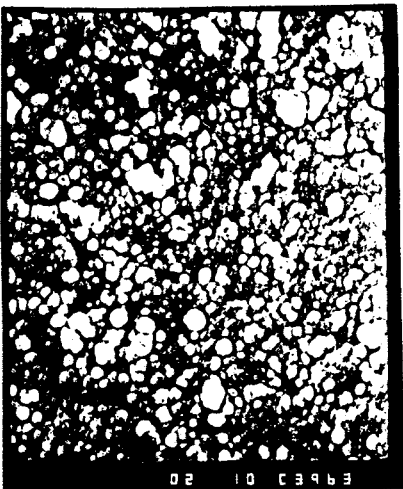
FI



0,5 μ



1 μ



5 μ

B/ INFLUENCE DU TAUX DE POROGENE ET DU TAUX DU RETICULANT

Plusieurs auteurs (8,59,61,62) ont étudié l'influence de l'agent porogène (heptane) et de l'agent réticulant (DVB) sur les copolymères réticulés par le DVB. Par contre, les influences des taux de DMG et d'heptane sur des copolymères réticulés par le DMG n'ont pas été étudiées.

Pour remédier à cela, nous avons synthétisé deux séries de copolymères, l'une avec un taux faible de NVTBC et l'autre avec un taux élevé de NVTBC pour voir l'influence de ce taux sur la texture et les caractéristiques chimiques.

Le tableau III-9 regroupe les résultats de ces deux séries.

On constate que l'incorporation du NVTBC est meilleure dans la série G60XX que dans la série G20XX. Ce résultat conforte les résultats obtenus dans les séries G et D et montre l'influence négative du styrène sur l'incorporation du NVTBC puisque le taux d'incorporation passe de 65% en moyenne dans la série G60XX à 35% dans la série G20XX.

Les caractéristiques texturales des deux séries sont regroupées dans le tableau III-10 et les figures III-7 à III-12.

En étudiant ce tableau et les figures III-7 à III-12, on constate qu'à taux de DMG constant, la diminution du taux de porogène provoque une diminution du volume poreux, du rayon moyen et du rayon maximum tandis que la surface spécifique augmente. La diminution du taux d'heptane s'accompagne de la disparition des macropores au profit des pores intermédiaires.

Si on diminue le taux de DMG en gardant constant le taux d'heptane, il y a augmentation de la surface spécifique sans que le volume poreux ne varie. La diminution du taux de DMG est accompagnée d'une diminution du rayon moyen et du rayon maximum. Cette diminution du taux de DMG s'accompagne de la formation de pores intermédiaires et de micropores au détriment des macropores (figures III-9 et III-12).

MELANGE (avant polymérisation)					BILLES (après polymérisation)				
Références	% NVTBC en poids	% STYRENE en poids	% DMG en poids	% HEPTANE en poids	%STYRENE en poids	% DMG en poids	% NVTBC en poids	meq NVTBC/g	% Incorporati du NVTBC
G6001	60	10	30	50	15,5	46,6	37,9	2,65	63
G60	60	10	30	40	19,0	47,5	33,5	2,34	56
G6002	60	10	30	30	12,1	53,0	34,9	2,44	58
G6003	60	10	30	20	13,9	44,0	42,1	3,00	70

G6004	60	20	20	40	31,0	29,5	39,5	2,76	66
G60	60	10	30	40	19,0	47,5	33,5	2,34	56
G6005	60	-	40	40	-	47,4	50,5	3,53	84

G2001	20	50	30	50	50,0	46,0	4,0	0,28	20,5
G20	20	50	30	40	56,1	33,3	10,6	0,74	53
G2002	20	50	30	30	56,7	36,7	6,6	0,46	33
G2003	20	50	30	20	55,3	37,5	7,2	0,50	35,5

G2004	20	60	20	40	58,5	31,2	10,3	0,72	51,5
G20	20	50	30	40	56,1	33,3	10,6	0,74	53
G2005	20	40	40	40	44,8	45,3	9,9	0,69	49,5

Tableau III-9 : Caractéristiques chimiques des polymères des séries G60xx et G20xx

Référence	% Heptane	% DMG	V_p (cm ³ /g)	S_{SP} (m ² /g)	\bar{r} (Å)	r_{max} (Å)
G6001	50	30	1,56	8,5	3670	>25000
G60	40	30	1,60	23	1391	12500
G6002	30	30	0,53	46	230	497
G6003	20	30	0,22	43	102	187

G6004	40	20	1,53	69	444	1471
G60	40	30	1,60	23	1391	12500
G6005	40	40	1,57	25	1256	25000

G2001	50	30	2,37	60	7900	>25000
G20	40	30	1,0	39	513	1471
G2002	30	30	0,17	42	81	187
G6003	20	30	0,04	-	-	187

G2004	40	20	0,2	55	73	>25000
G20	40	30	1,0	39	513	1471
G2005	40	40	0,94	40	470	2419

Tableau III-10 : Caractéristiques texturales des polymères des séries G60xx et G20xx.

Figure III-7 : Répartition des volumes poreux des polymères de la série G600xx

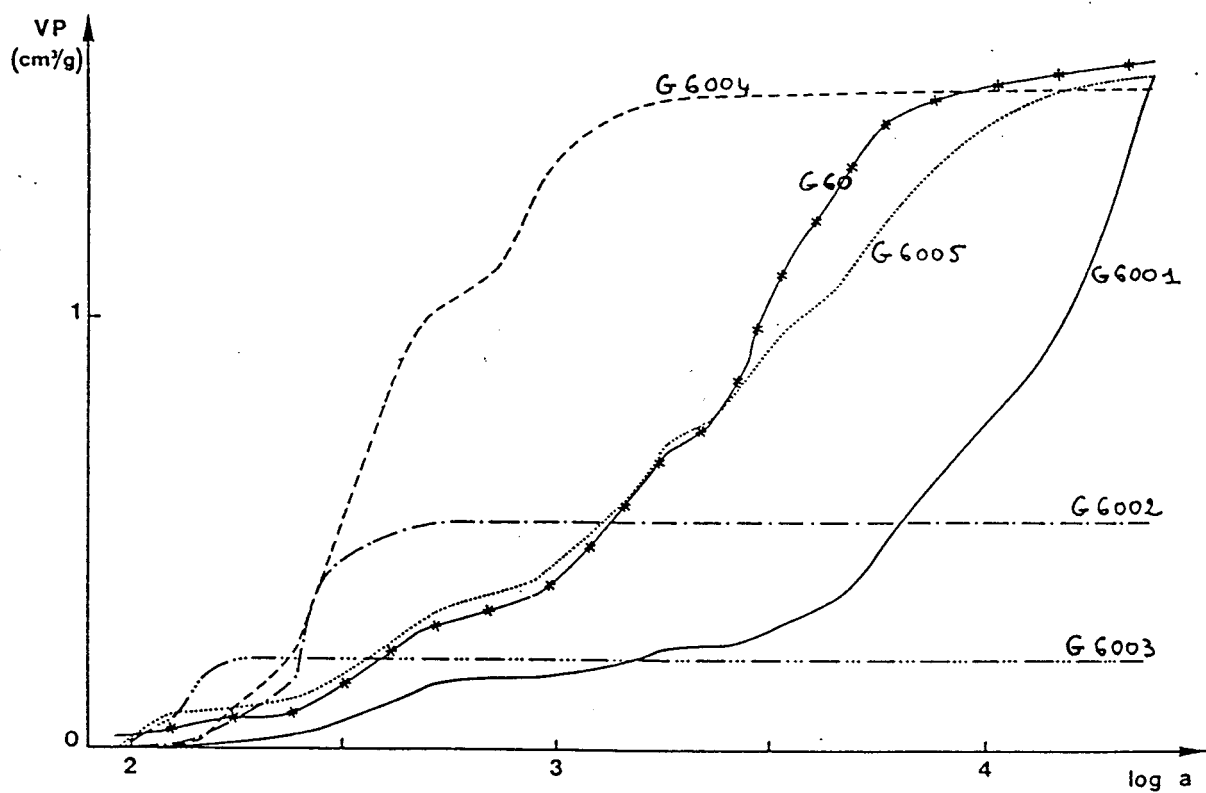


Figure III-8 : Influence du taux de porogène sur la répartition des pores des polymères de la série G60xx

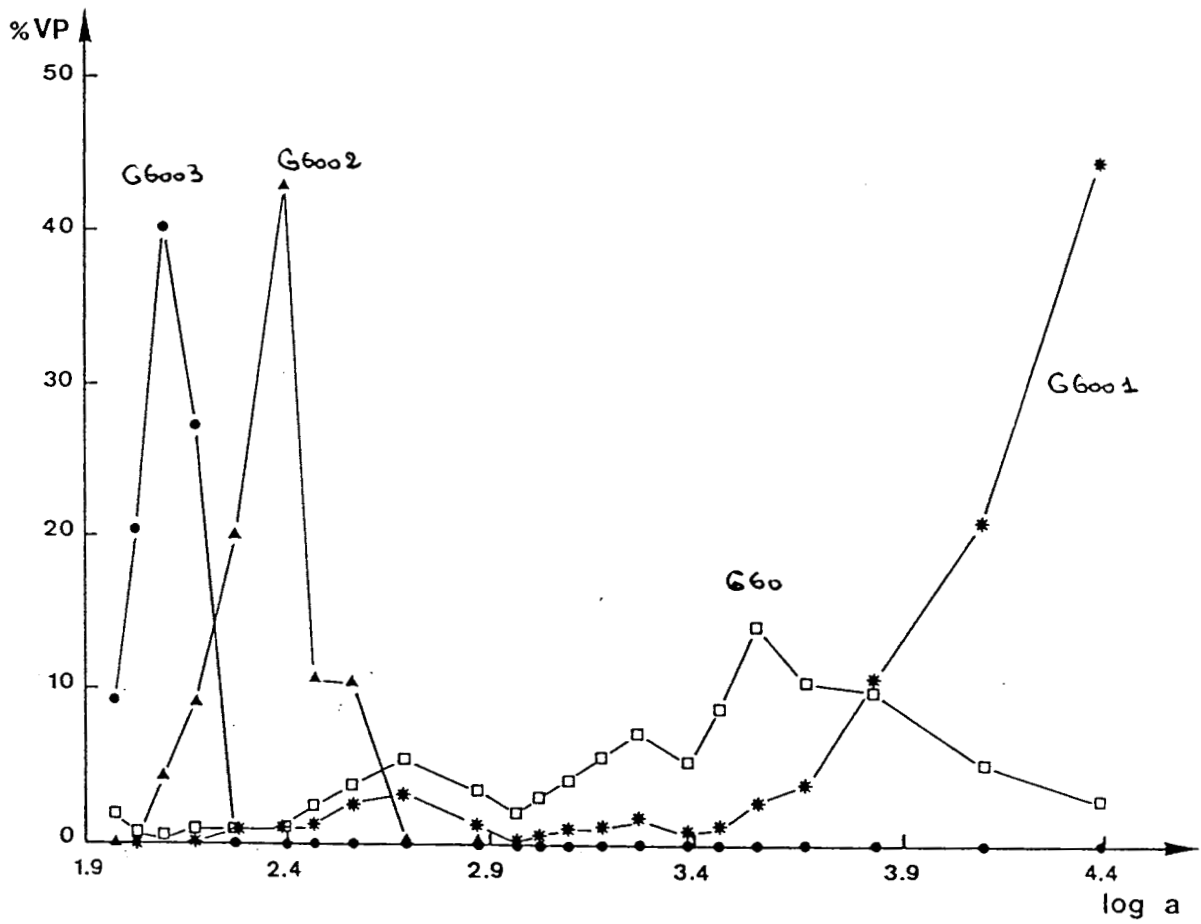


Figure III-9 : Influence du taux du réticulant sur la répartition des pores des polymères de la série G60xx.

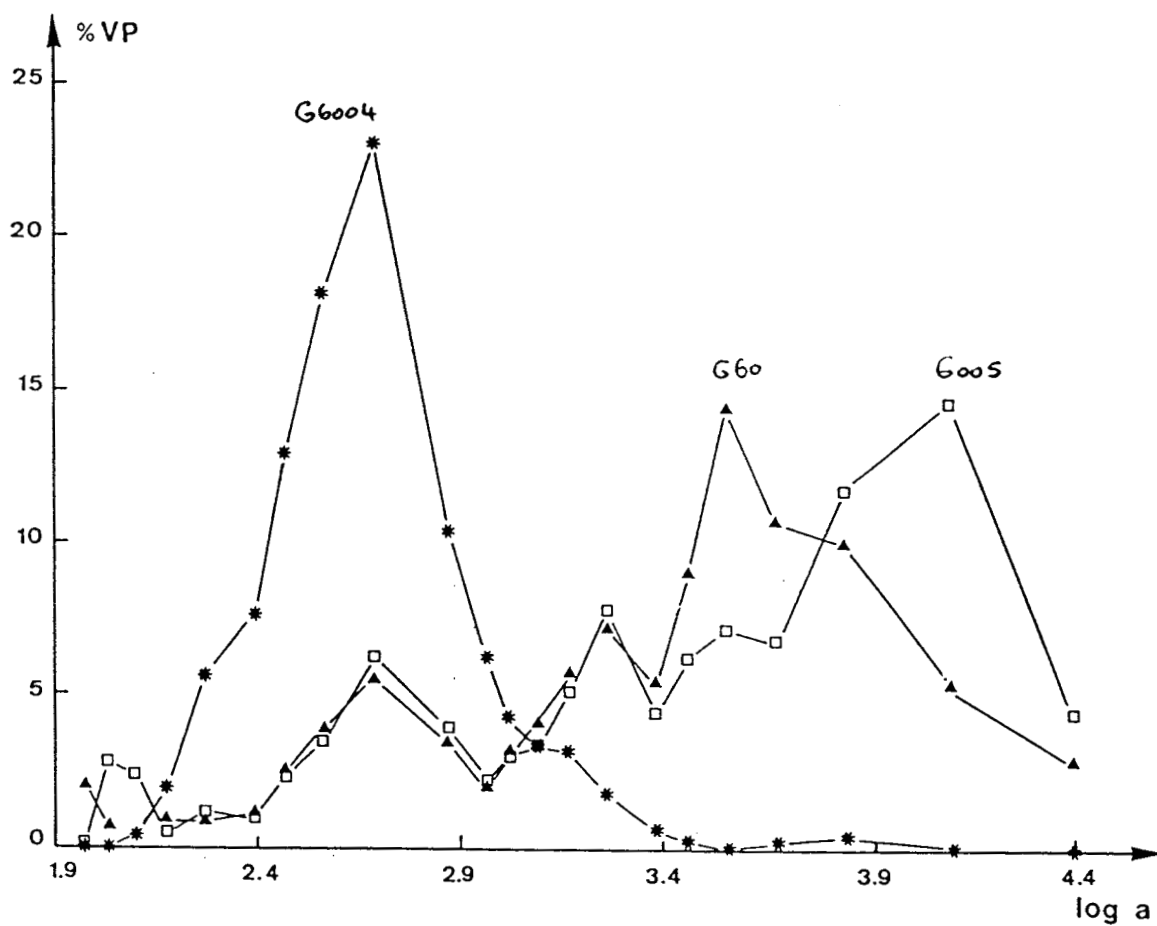


Figure III-10 : Répartition des volumes poreux des polymères de la série G20xx.

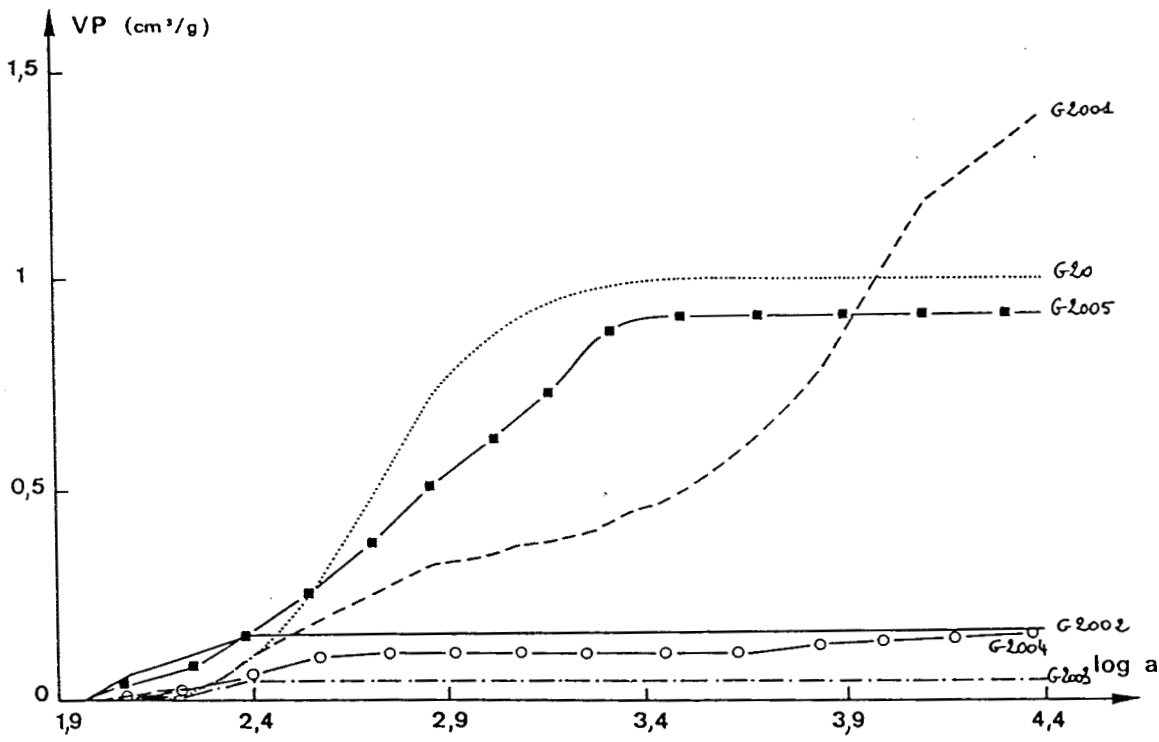


Figure III-11 : Influence du taux de porogène sur la répartition des pores des polymères de la série G20xx.

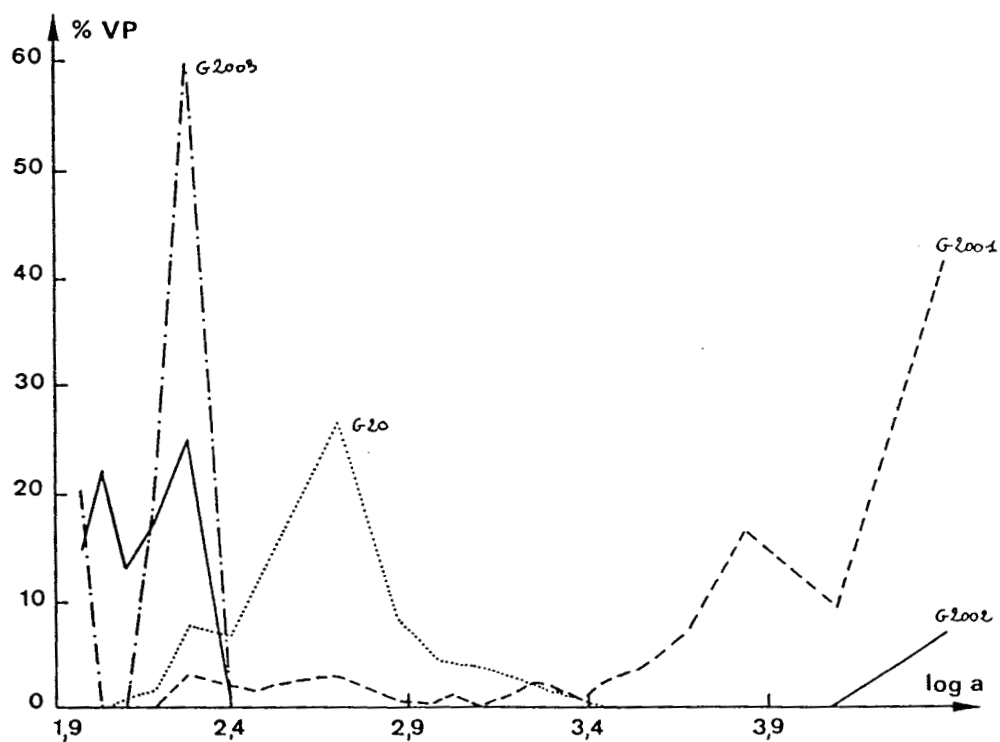
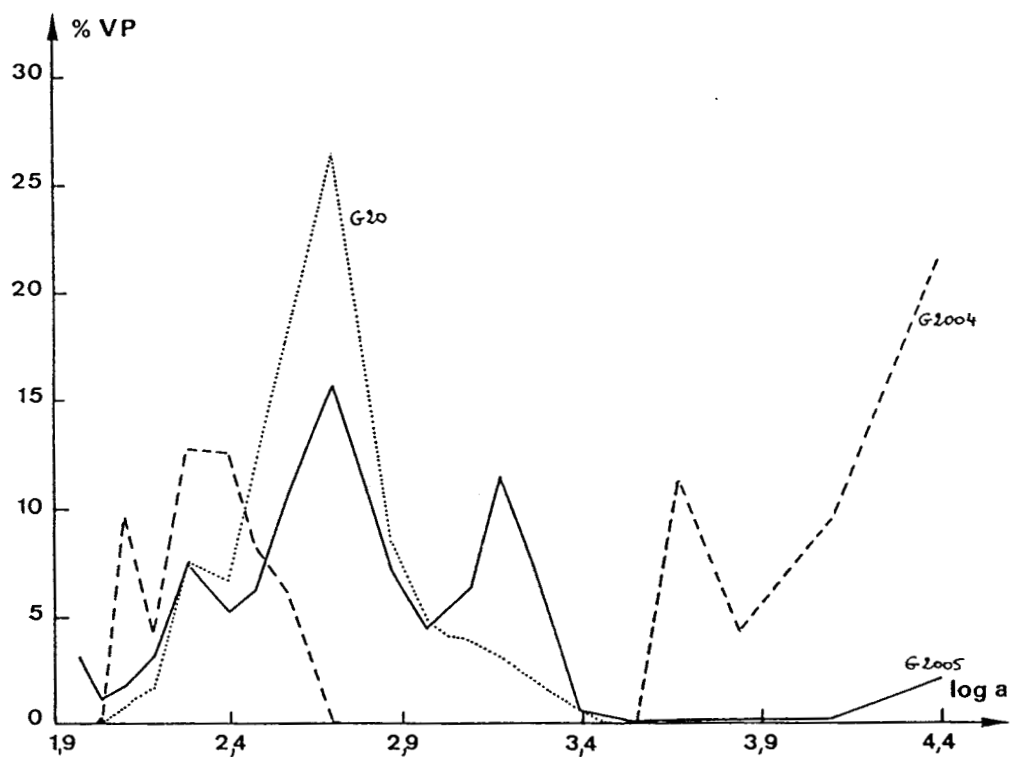


Figure III-12 : Influence du taux de réticulant sur la répartition des pores des polymères de la série G20xx.



La microscopie électronique à balayage montre l'influence des taux de porogène et de réticulant au niveau de la structure fine des polymères.

■ *Influence du taux de porogène (diminution du taux d'heptane) : Planche III-4*

Il y a diminution du nombre de pores en passant de l'extérieur à l'intérieur de la bille. La périphérie est formée d'agglomérats sans structures particulières séparés par de larges vides. Par contre, à l'intérieur de la bille, la distribution des agglomérats est plus compacte laissant peu de vides entre eux. Les microsphères ont une taille d'environ 1000 Å que ce soit à l'extérieur ou à l'intérieur de la bille.

■ *Influence du taux de réticulant (Diminution du taux de DMG) : Planche III-5*

La face externe de la bille est plus compacte que l'intérieur de la bille. Il y a peu de pores. Par contre, à l'intérieur, les agglomérats formés par fusion incomplète des microsphères sont séparés par de larges interstices. La répartition des interstices est faite de façon homogène à l'intérieur de la bille. La taille des microsphères est d'environ 1000 Å.

En conclusion, la diminution du taux d'heptane transforme la structure fine de la bille puisque, à l'intérieur, les microsphères s'agglomèrent de façon très compacte laissant très peu de vides.

Par contre, la diminution du taux de réticulant donne des résultats inverses puisque, à l'intérieur de la bille, les agglomérats sont séparés par de larges vides. Vu les faibles valeurs de surfaces spécifiques, les microsphères ne sont pas poreuses.

C/ INFLUENCE DU COMONOMERE

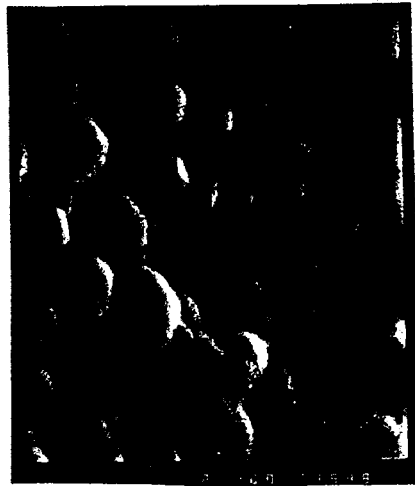
Le styrène a été utilisé comme comonomère dans les séries G, D et GD et vu les résultats obtenus dans le cas des copolymères linéaires styrène-NVTBC et MM-NVTBC, nous avons cherché à étudier l'influence du comonomère sur l'incorporation du NVTBC dans le cas où le DMG est utilisé comme agent réticulant. Pour cela, deux types de comonomères ont été utilisés : le méthacrylate de méthyle et l'acide méthacrylique.

FE



0,5 μ

FI



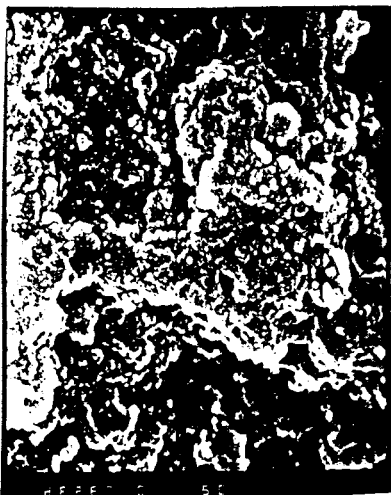
0,5 μ



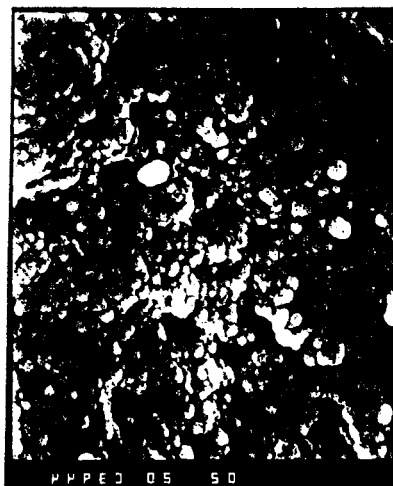
1 μ



2,5 μ



5 μ



10 μ

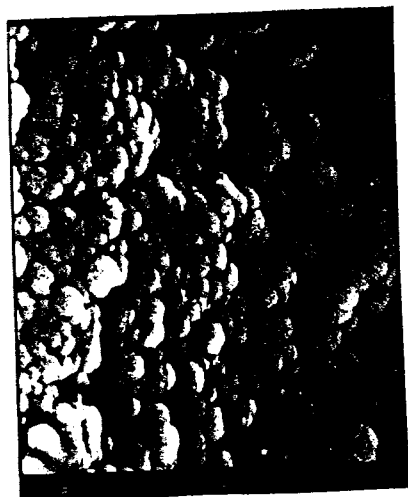
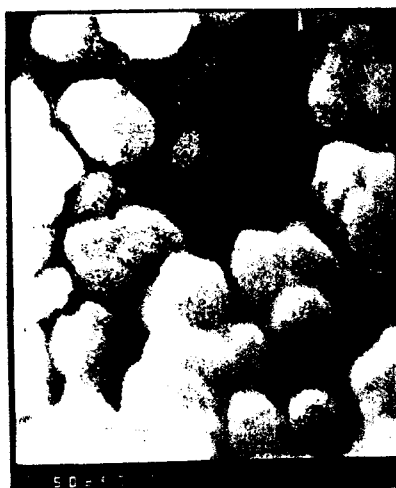
Planche III-4(G6002)

FE

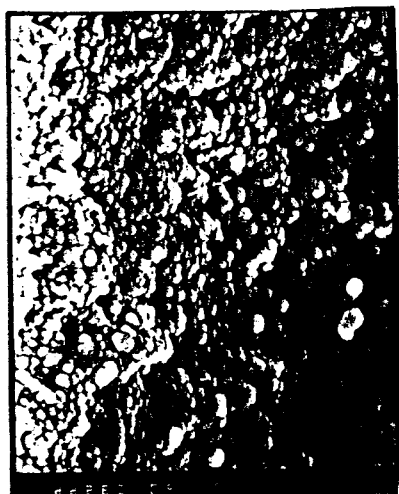
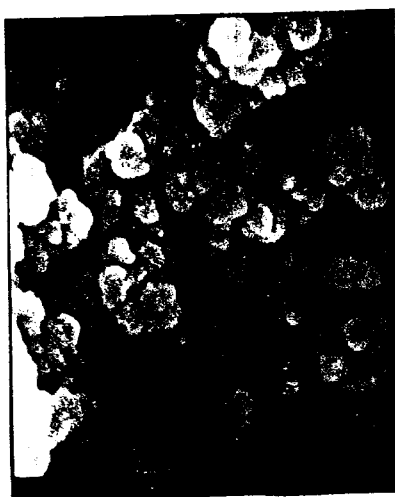


0,5 μ m

FI



1 μ m



2,5 μ m



Il faut noter que, remplaçant le styrène par le méthacrylate de méthyle ou l'acide méthacrylique, on peut espérer mettre en évidence en plus de l'influence sur le taux d'incorporation du NVTBC, l'effet du caractère plus ou moins hydrophile de ces comonomères.

Le tableau III-11 regroupe les résultats des caractéristiques chimiques des 2 séries.

Il s'avère que dans la série GM, il y a un bon taux d'incorporation du NVTBC, par contre, la série GA présente un taux faible d'incorporation du NVTBC.

Les résultats obtenus dans le cas où le méthacrylate de méthyle est utilisé comme comonomère confirment ceux obtenus dans le cas de copolymères linéaires (MM-NVTBC). L'explication retenue dans le cas de la série GM est que la solution organique est plus homogène qu'elle ne l'était dans la série G puisque le diméthacrylate d'éthylène glycol peut être assimilé au dimère du méthacrylate de méthyle.

En ce qui concerne la série GA, étant donné la solubilité de l'acide méthacrylique dans l'eau (agent de suspension de polymérisation) la suspension de la phase organique n'est plus bonne et le NVTBC peut polymériser pour donner des billes ou des copolymères linéaires. Cette hypothèse est confirmée par le faible rendement de la polymérisation (< 30%).

Les caractéristiques texturales des deux séries sont regroupées dans le tableau III-12 et les figures III-13 et III-14.

Les valeurs de surfaces spécifiques sont faibles dans les deux séries, par contre, les valeurs de volume poreux sont assez élevées.

Les figures III-13 et III-14 montrent que les pores séparant les agglomérats sont de deux types : les macropores et les pores intermédiaires.

MELANGE (avant polymérisation)						BILLES (après polymérisation)			
Références	% NVTBC en poids	% DMG en poids	% MM en poids	% AM en poids	% Heptane en poids	% NVTBC en poids	meq NVTBC/g	% Incorporation du NVTBC	
GM40	40	30	30	-	-	40	30,2	2,11	75,5
GM60	60	30	10	-	-	40	47,7	3,33	79,5

GA40	40	30	-	30	40	6,7	0,47	17,0	
GA60	60	30	10	40	16,0	1,11	26,5		

Tableau III-11 : Caractéristiques chimiques des polymères des séries GM et GA.

Référence	V_p (cm ³ /g)	S_{SP} (m ² /g)	\bar{r} (Å°)	r_{max} (Å°)
GM40	1,27	2,5	10160	>25000
GM60	1,69	19	1779	25000
GA40	1,73	6,5	5323	25000
GA60	2,28	8	5700	25000

Tableau III-12 : Caractéristiques texturales des polymères de la série GM et GA.

Figure III-13 : Répartition des volumes poreux des séries GA et GM.

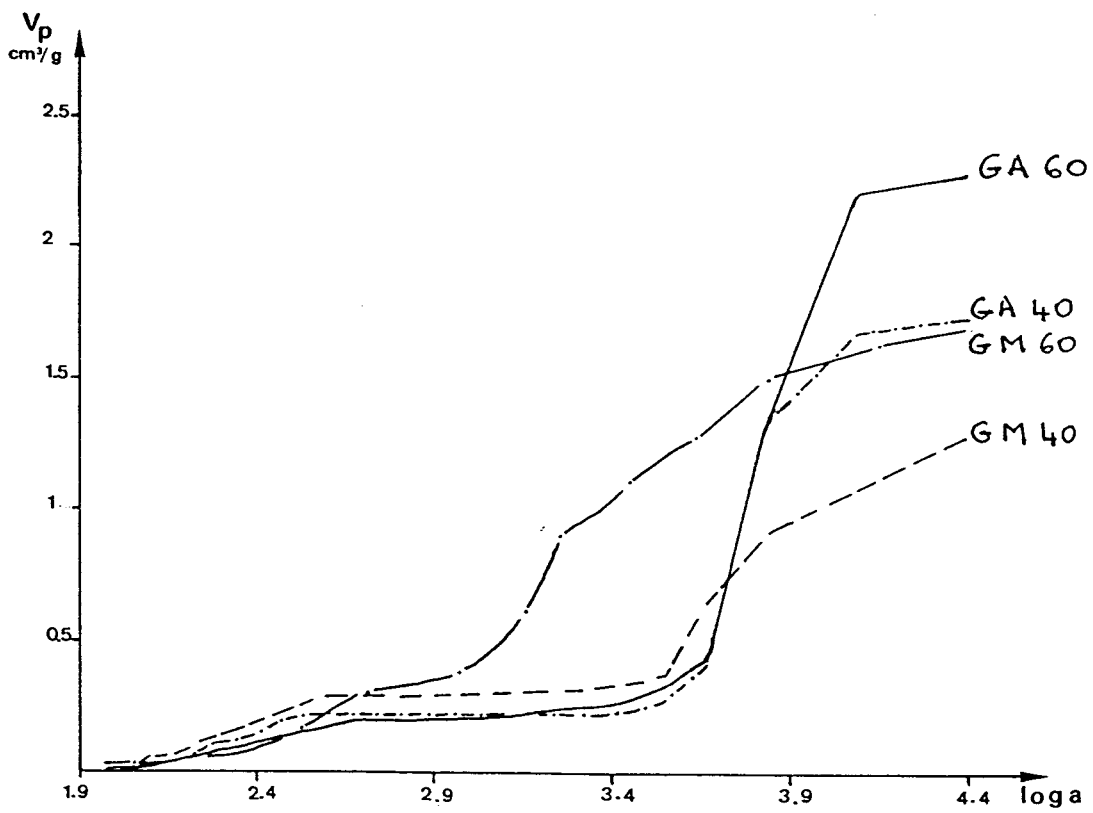
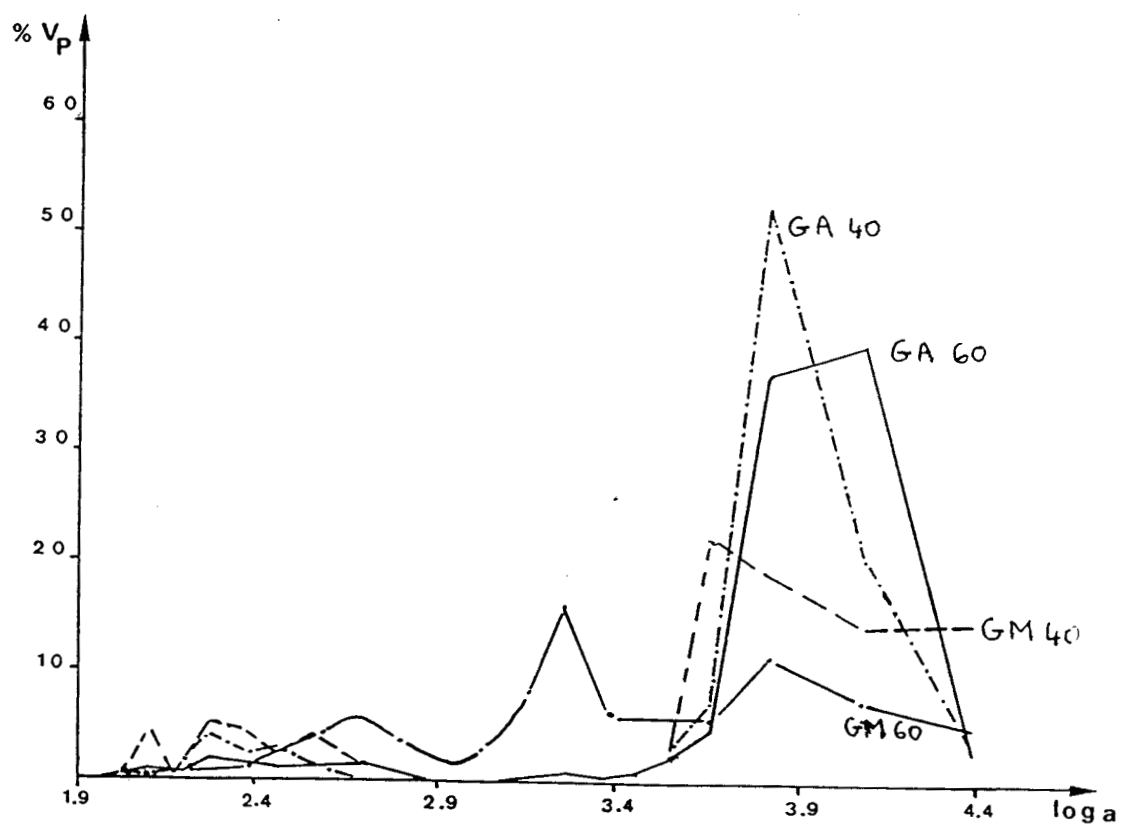


Figure III-14 : Répartition des pores des séries GA et GM.



II - SOLVOLYSE

Les polymères synthétisés ont été solvolysés par coupure de la fonction carbamate avec l'acide chlorhydrique concentré dans un solvant polaire.

Plusieurs solvants ont été utilisés avant de fixer notre choix sur le dioxanne pour la série D et l'éthanol pour les autres séries.

Série D

Des essais de solvolyse ont été effectués dans plusieurs solvants comme l'acétone, l'éthanol le tétrahydrofuranne et le dioxanne.

A l'étude du tableau III-13, il s'avère que le dioxanne est le solvant adéquat pour cette réaction. L'explication qui peut être avancée est que le dioxanne est un solvant du polystyrène linéaire donc la compatibilité du dioxanne avec les billes est bonne et le dioxanne pénètre dans les pores permettant le contact intime entre les fonctions carbamates et l'acide chlorhydrique. Par contre, l'éthanol est un précipitant du polystyrène, ce qui empêche le contact complet entre les billes et l'acide chlorhydrique.

Les études de caractérisations et de complexations vont être effectuées sur les copolymères solvolysés dans le dioxanne.

Le tableau III-14 regroupe les caractéristiques chimiques et texturales de la série D.

La solvolyse n'est jamais complète quelque soit l'échantillon étudié. Les caractéristiques texturales ne subissent pas de changements significatifs après solvolyse puisque la surface spécifique et le volume poreux sont presque inchangés. Les figures III-15 et III-16 comparées aux figures III-1 et III-2 montrent qu'il n'y a pas eu de changements de répartition des pores. On trouve toujours la répartition bimodale pour les échantillons D10-D40 et la répartition trimodale pour les échantillons D60-D80.

L'analyse des échantillons en MEB montre qu'il n'y a pas d'influence de la solvolyse sur la structure fine des billes puisque les photos prises (Planche III-6) après solvolyse sont comparables à celles avant solvolyse.

meq VA, HCl/g				
Références	Acétone	Tétrahydrofuranne	Ethanol	Dioxanne
D10	0,08	-	0,06	0,14
D30	0,40	0,09	0,40	0,41
D40	-	-	0,67	0,82
D60	-	0,5	0,22	0,61
D80	-	-	0,3	1,95

Tableau III-13 : Différents essais de solvolysé de la série D

Référence	% VA, HCl meq	VA, HCl/g	% solvolysé	V_p (cm ³ /g)	Ssp (m ² /g)	\bar{r} (Å°)	r_{max} (Å°)
D10	1,1	0,14	70	0,61	250	49	743
D30	3,3	0,41	57	0,83	325	51	743
D40	6,5	0,82	81	-	345	-	-
D60	4,9	0,61	49	2,09	401	104	6818
D80	15,5	1,95	63	2,14	216	198	3571

Tableau III-14 : Caractéristiques chimiques et texturales de la série D

Figure III-15 : Répartition des volumes poreux des polymères solvolysés de la série D.

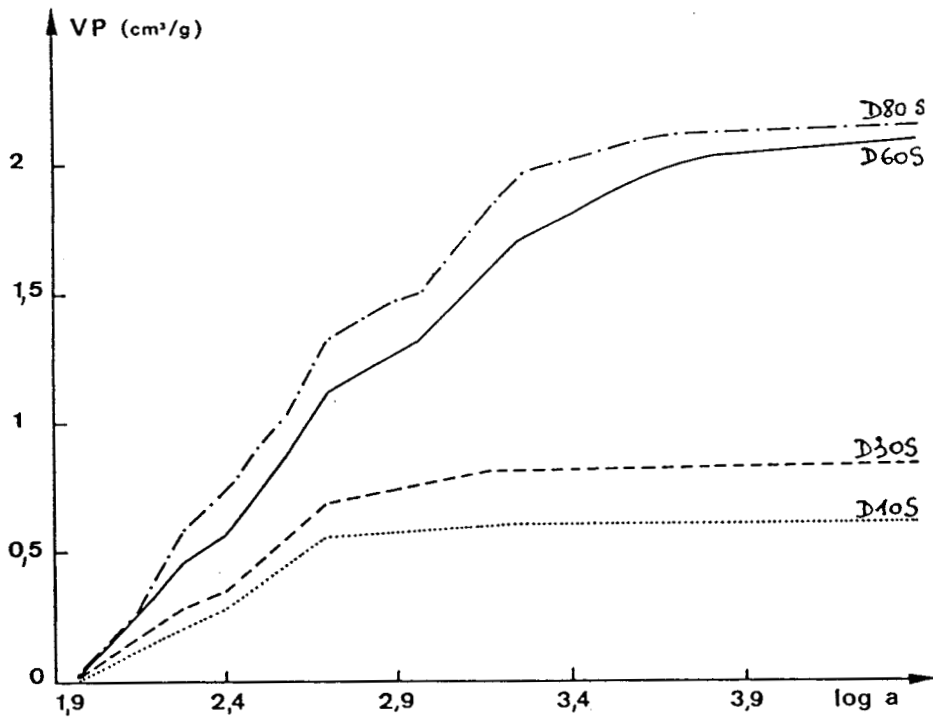
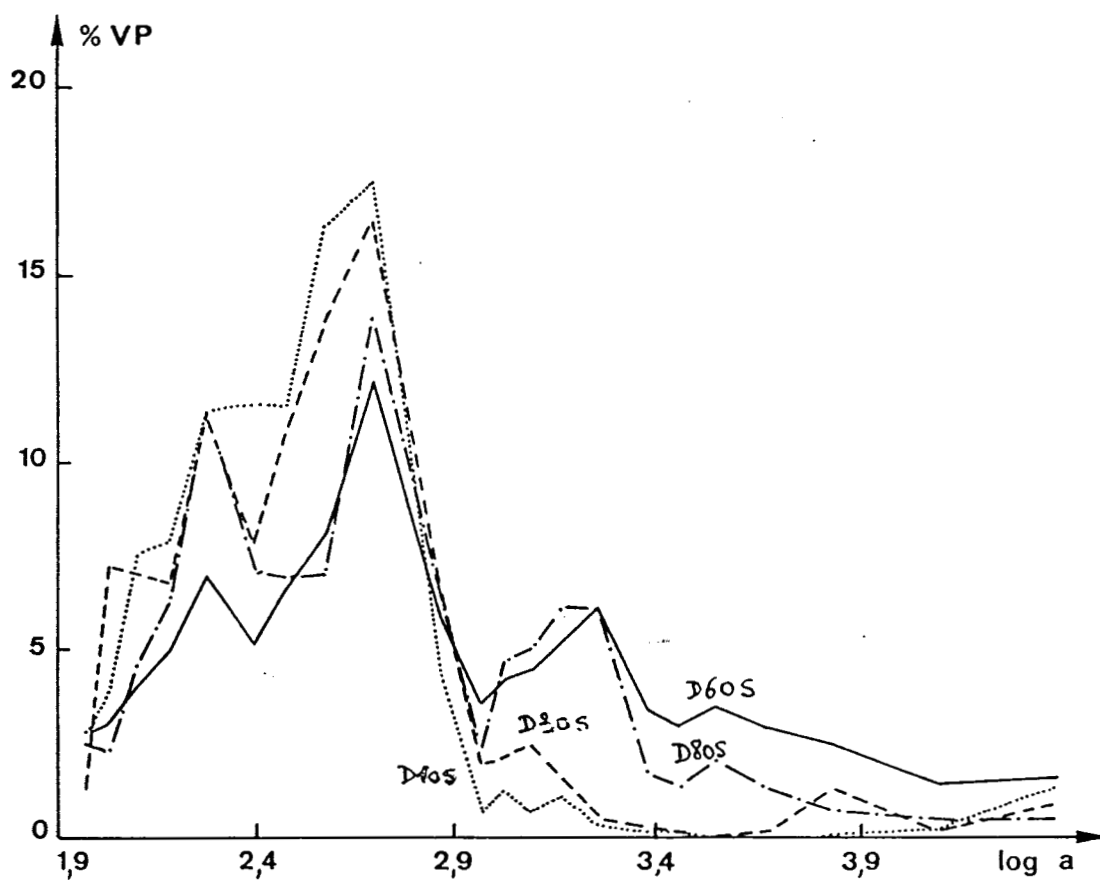


Figure III-16 : Répartition des pores des polymères solvolysés de la série D



FE

FI



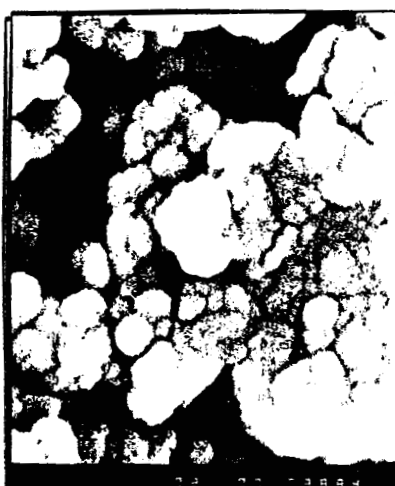
0.5 μ



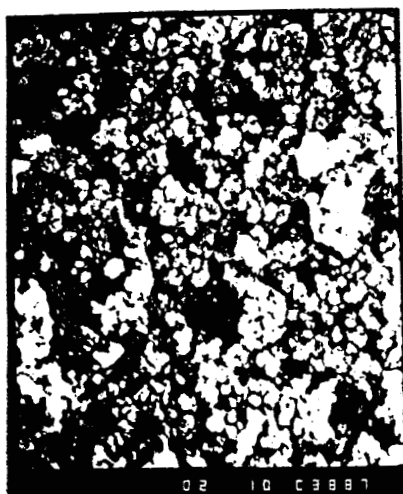
0.1 μ



1 μ



1 μ



1.0 μ

Planche III-6 - D80 solvolysé.

La planche III-6 montre la différence d'aspect entre la face externe et l'intérieur de la bille. La face externe est formée d'agglomérats compacts séparés par de faibles vides par contre, les agglomérats à l'intérieur de la bille sont séparés par de larges vides. La structure fine, que ce soit à l'intérieur de la bille ou à sa périphérie, est formée de microsphères de diamètre d'environ 1000 Å agglomérées de façon plus ou moins complète.

Série G

Le solvant utilisé pour la réaction de solvolysé est l'éthanol qui s'est avéré un bon solvant. Cet effet s'explique par le fait que l'éthanol est un solvant du diméthacrylate d'éthylène glycol.

Les caractéristiques chimiques et texturales sont regroupées dans le tableau III-15.

Le taux de solvolysé n'est jamais de 100% alors que le PNVTC linéaire est totalement transformé en 30 minutes. Le taux de solvolysé est fonction du pourcentage de fonctions carbamates se trouvant au sein des polymères. Le taux de solvolysé augmente quand il y a augmentation du taux de NVTBC dans les copolymères : il y a un effet d'autocatalyse (figure III-17) des fonctions ammonium formées qui joue le rôle de catalyseurs envers les fonctions carbamates non transformées. La seconde explication qui peut être donnée est que l'éthanol est un précipitant du polystyrène linéaire. Quand le taux du styrène - comonomère du NVTBC - diminue l'affinité entre le solvant et le polymère augmente permettant un contact plus intime entre l'acide chlorhydrique et les fonctions carbamates.

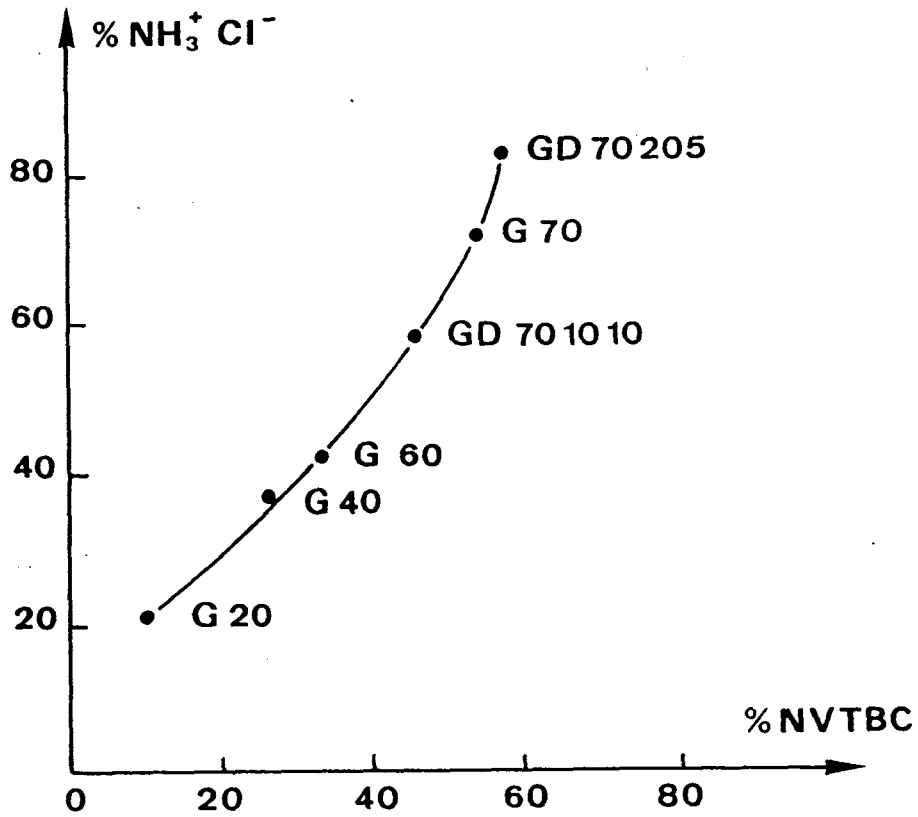
Les caractéristiques texturales sont presque inchangées si on les compare aux caractéristiques des copolymères non solvolysés. Les figures III-18 à III-22 donnant la répartition des pores et le volume poreux sont comparables à celles des copolymères non solvolysés.

Pour attester la stabilité des caractéristiques texturales à la réaction de solvolysé, nous avons mené une étude en MEB. La planche III-7 montre que les agglomérats sont formés de microsphères dont la fusion est plus ou moins complète. Ces agglomérats n'ont aucune structure particulière et sont séparés par de larges vides (interstices). Le diamètre moyen des microsphères est de

Référence	% VA, HCl	meq VA, HCl/g	% solvololyse	V _p (cm ³ /g)	S _{sp} (m ² /g)	\bar{r} (Å°)	r _{max} (Å°)
G20	1,3	0,16	21	1,15	37	622	25000
G2001	<0,5	<0,006	<20		7		
G2002	0,8	0,1	21		45		
G2003	<0,5	<0,06	<12		-		
G2004	<0,5	<0,06	<8	0,45	44	204	12500
2005	2,6	0,32	44		37		
G40	6,8	0,85	38	0,51	42	243	497
G60	9,0	1,13	42	1,38	22	1254	12500
G6001	21,9	2,75	88	1,67	21	1590	>25000
G6002	31,4	3,95	83	0,80	35	457	373
G6003	26,5	3,33	93	0,12	17	141	187
G6004	18,6	2,33	74	1,59	39	816	1471
G6005	23,2	2,95	66	1,25	16	1562	12500
G70	28,5	3,75	72	1,32	16	1650	25000

Tableau III-15 : Caractéristiques chimiques et texturales des polymères de la série G

Figure III-17 : Pourcentage de solvolyse
(fraction de groupements NVTBC convertis en Va, HCl)
en fonction de la fraction en poids de NVTBC dans les polymères.



FI

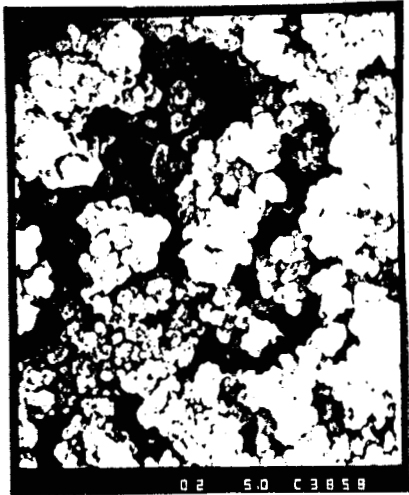


1 μ

FE



0,5 μ



10 μ



1 μ

Planche III-7 - G70 solvolysé.

Figure III-18 : Répartition des volumes poreux des polymères solvolysés de la série G.

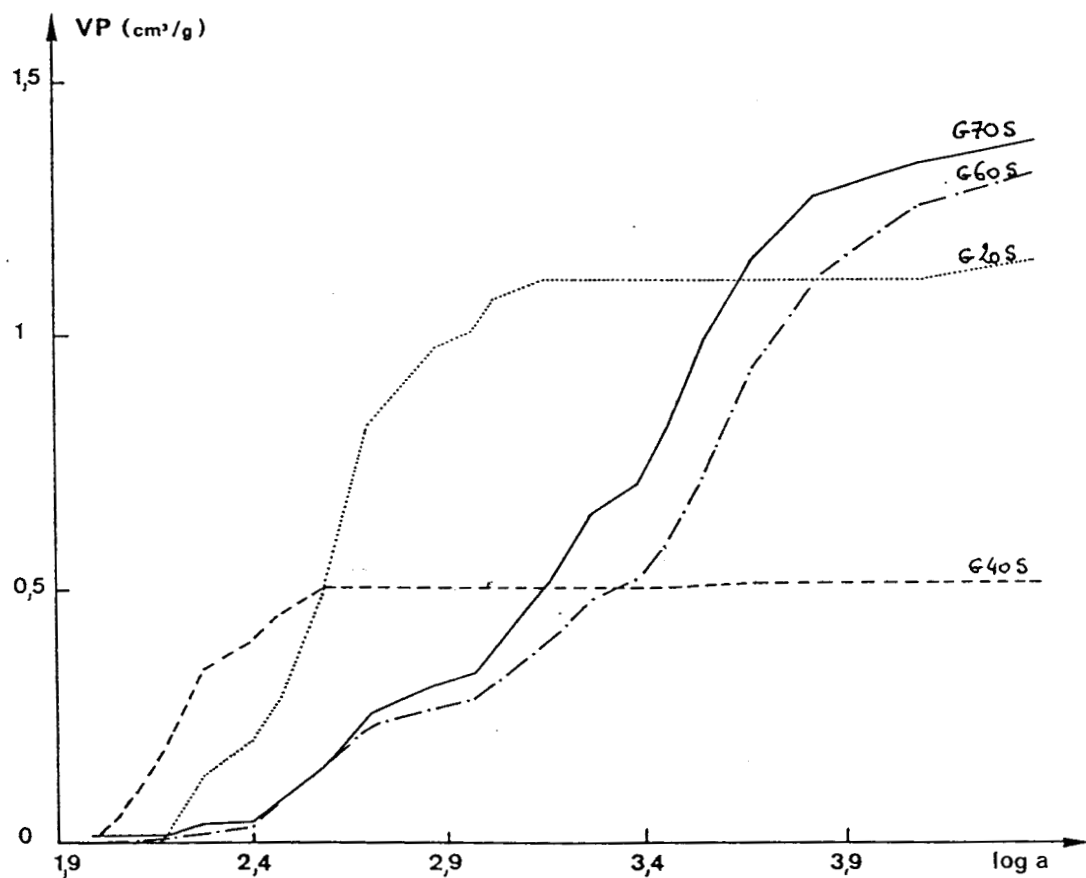


Figure III-19 : Répartition des pores des polymères solvolysés de la série G

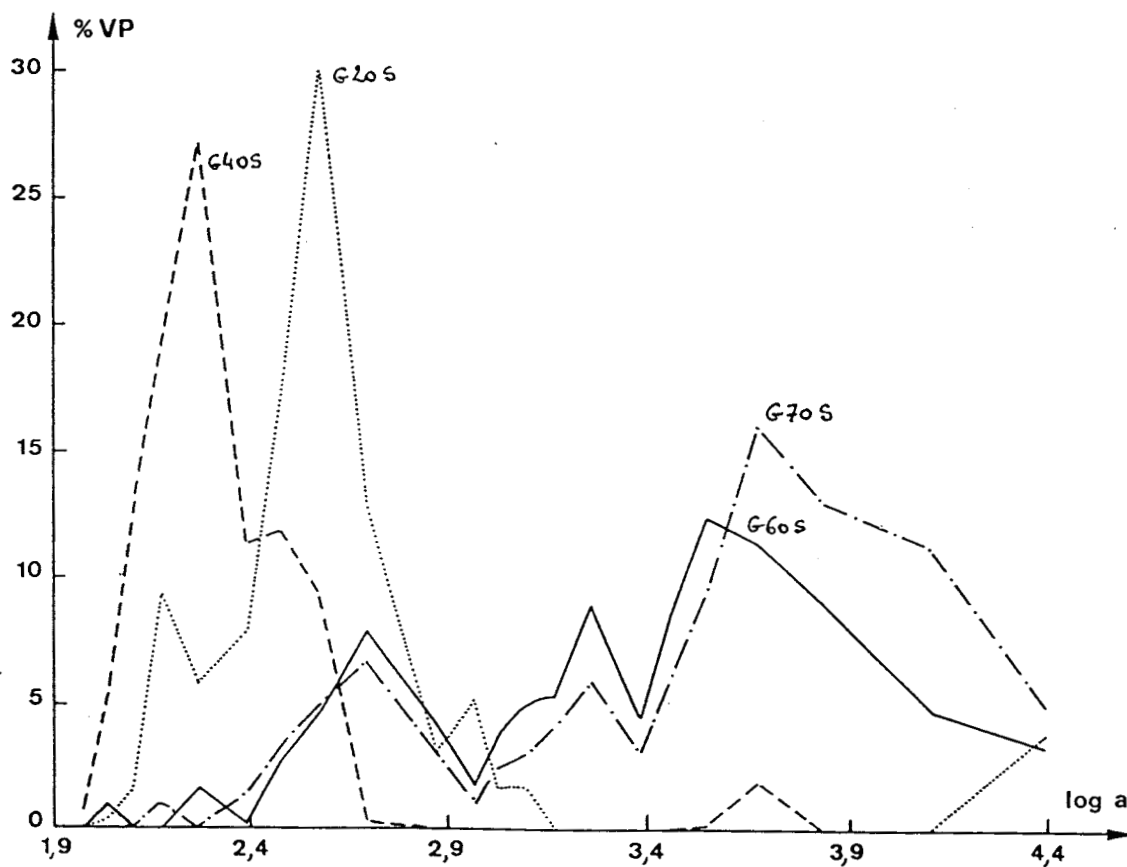


Figure III-20 : Répartition du volume poreux des polymères solvolysés de la série G60xx.

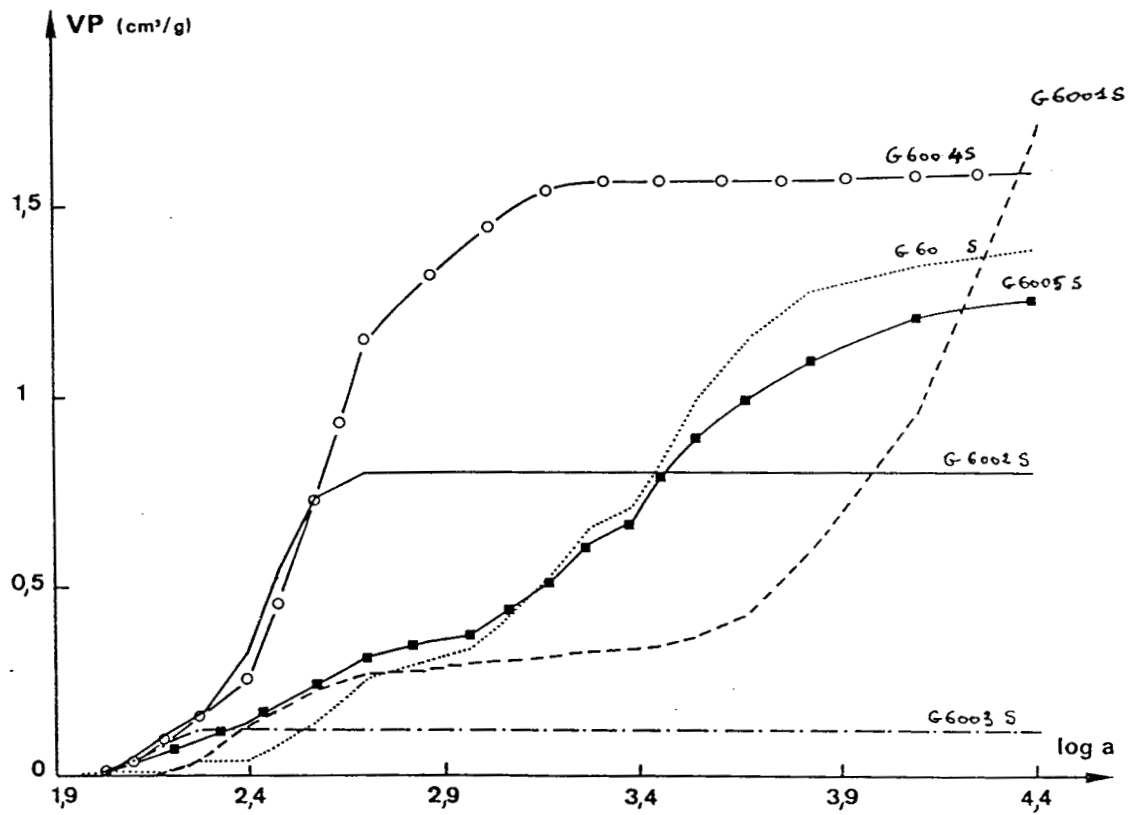


Figure III-21 : Répartition des pores des polymères solvolysés de la série G60xx
(Polymères où le taux de réticulants est variant).

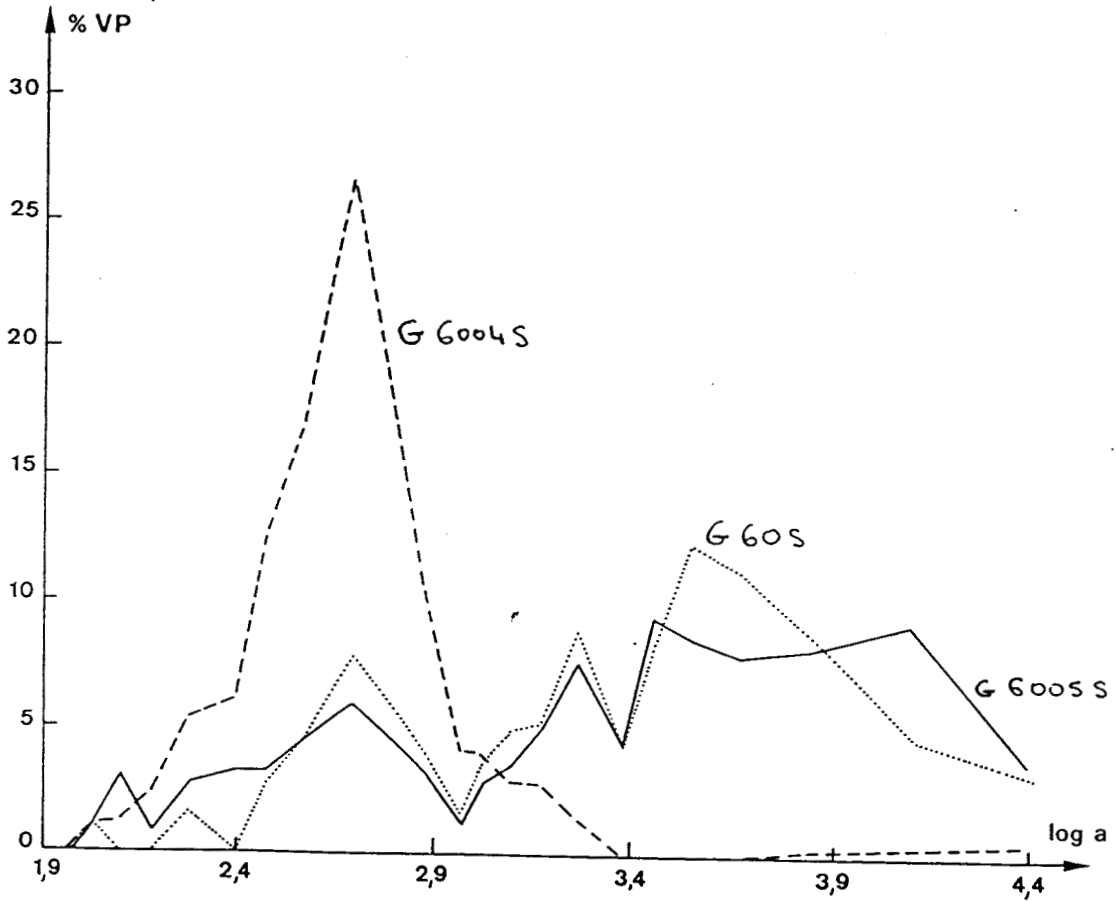
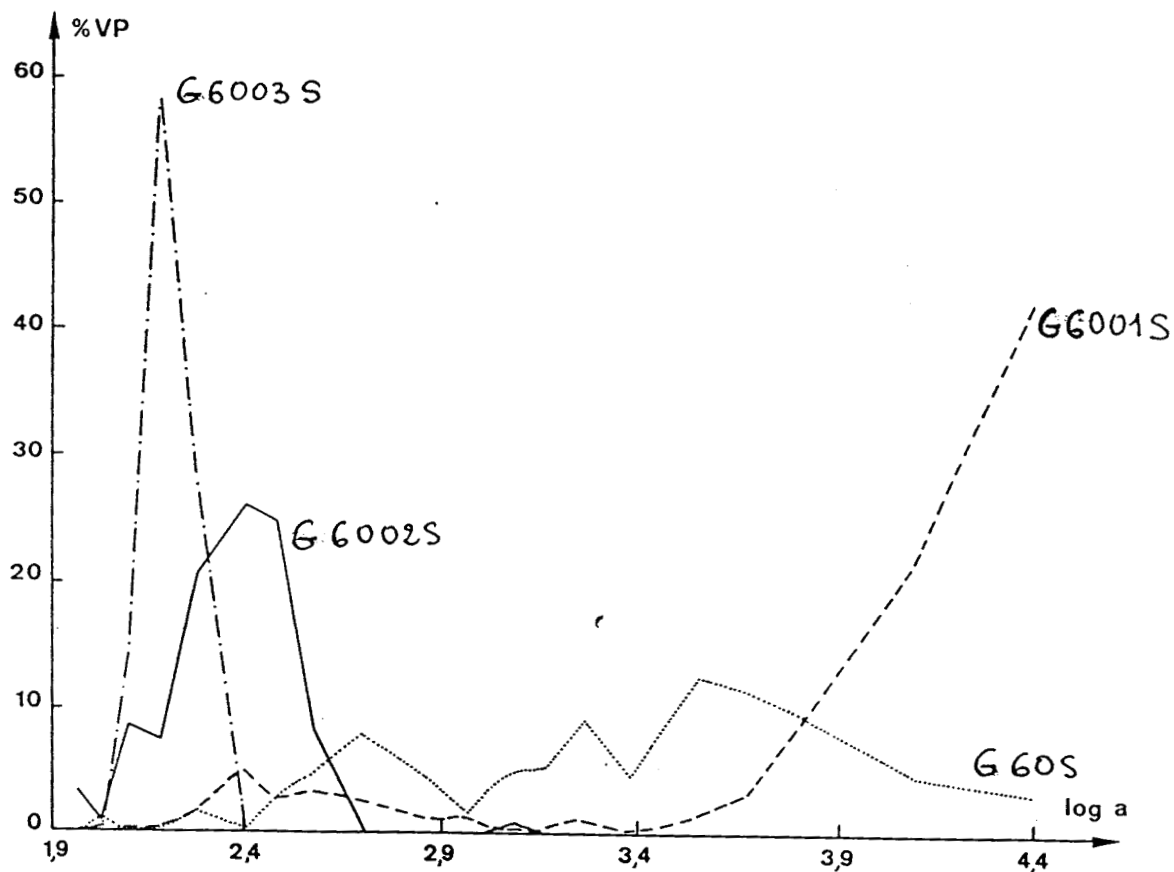


Figure III-22 : Répartition des pores des polymères solvolysés de la série G60xx
(Polymères où le taux de porogène est variant).



1500 A. Ces textures microscopiques sont identiques aux textures obtenues dans le cas des copolymères non solvolysés.

Série GD

La solvolyse a été effectuée dans l'éthanol. Le tableau III-16 regroupe les caractéristiques chimiques et texturales de cette série.

Le taux de solvolyse diminue en augmentant le taux de DVB dans le copolymère. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus dans le cas des copolymères de la série D quand ils sont solvolysés dans l'éthanol.

Les caractéristiques texturales n'ont pas changé de façon significative après que les copolymères aient été solvolysés (figures III-23 et III-24).

Le pourcentage de solvolyse reporté en fonction du taux de NVTBC dans les copolymères montre qu'il y a un effet de catalyse des fonctions ammonium formés envers les fonctions carbamates qui n'ont pas encore réagi (figure III-17).

Séries GA et GM

La solvolyse a été effectuée dans l'éthanol. Le tableau III-17 montre que la solvolyse est assez bonne dans le cas de la série GM (comonomère : méthacrylate de méthyle) et mauvaise dans la série GA (comonomère : acide méthacrylique).

La lecture du tableau montre que les volumes poreux sont élevés par contre les surfaces spécifiques sont faibles. Ces valeurs restent inchangées après solvolyse. Les figures III-25 et III-26 donnant le volume poreux et la répartition des pores montrent que la majorité des pores sont des macropores.

Etude des copolymères en spectroscopie infra-rouge.

Des études en infra-rouge ont été effectuées sur plusieurs échantillons avant solvolyse. Ces études infra-rouge ont pour but d'évaluer s'il y a des groupements vinyliques pendants qui n'ont pas réagi pendant la polymérisation.

Référence	% VA, HCl	meq VA, HCl/g	% solvolysé	V_p (cm ³ /g)	Ssp (m ² /g)	\bar{r} (Å°)	r_{max} (Å°)
GD70205	34,1	4,29	81	1,27	48	529	1471
GD701010	18,7	2,35	58	1,67	163	205	2885

Tableau III-16 : Caractéristiques chimiques et texturales des polymères de la série GD.

Figure III-23 : Répartition des volumes poreux des polymères solvolysés de la série GD

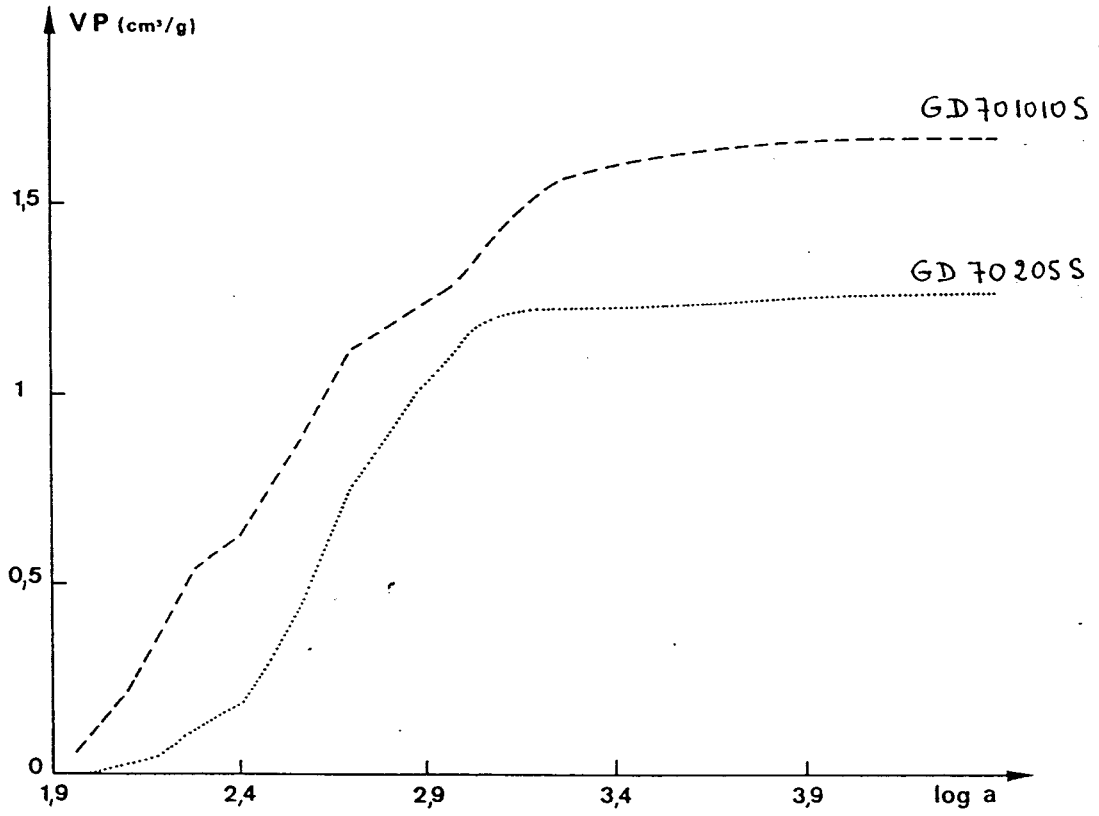
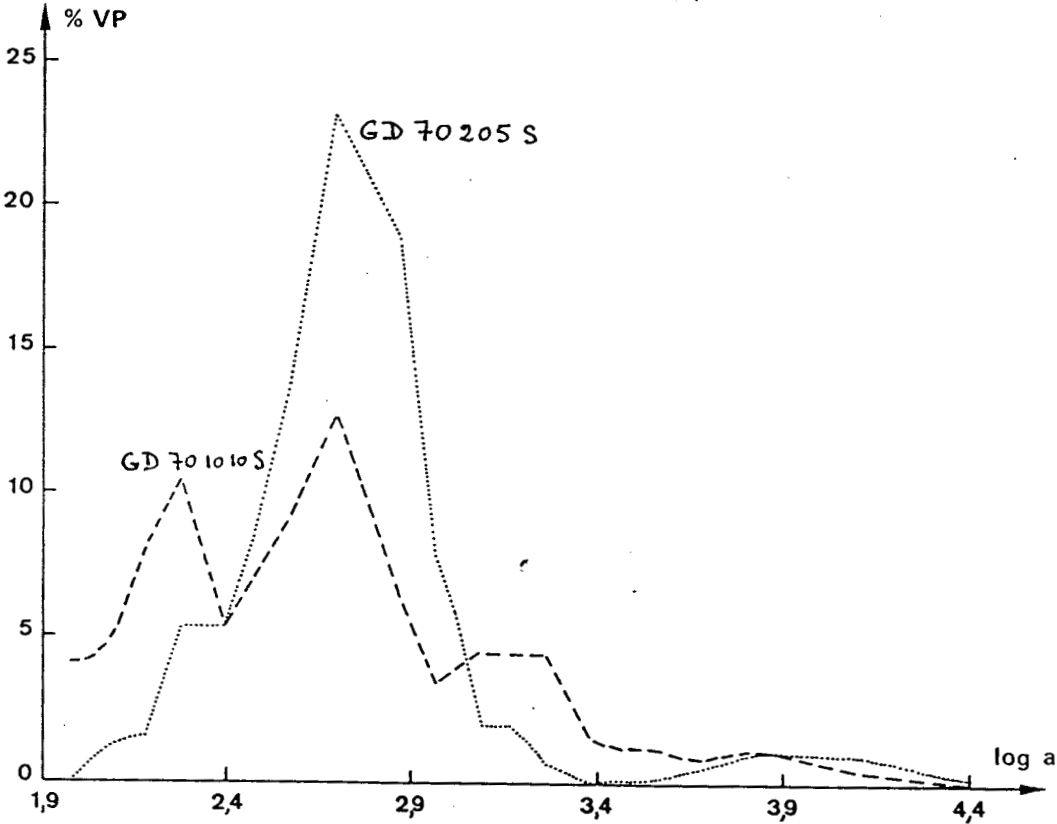


Figure III-24 : Répartition des pores des polymères solvolysés de la série GD.



Référence	% VA, HCl	meq VA, HCl/g % solvolysé	V_p (cm ³ /g)	S_{SP} (m ² /g)	\bar{r} (Å ³)	r_{max} (Å ³)
GM40	12,2	1,53	1,38	2	13800	>25000
GM60	22,3	2,80	1,71	17	2012	12500

GA40	0,9	0,12	1,92	6	6400	25000
GA60	1,30	0,17	2,05	7	5857	>25000

Tableau III-17 : Caractéristiques chimiques et texturales des polymères solvolysés des séries GA et GM

Figure III-25 : Répartition des volumes poreux des polymères solvolysés des séries GA et GM.

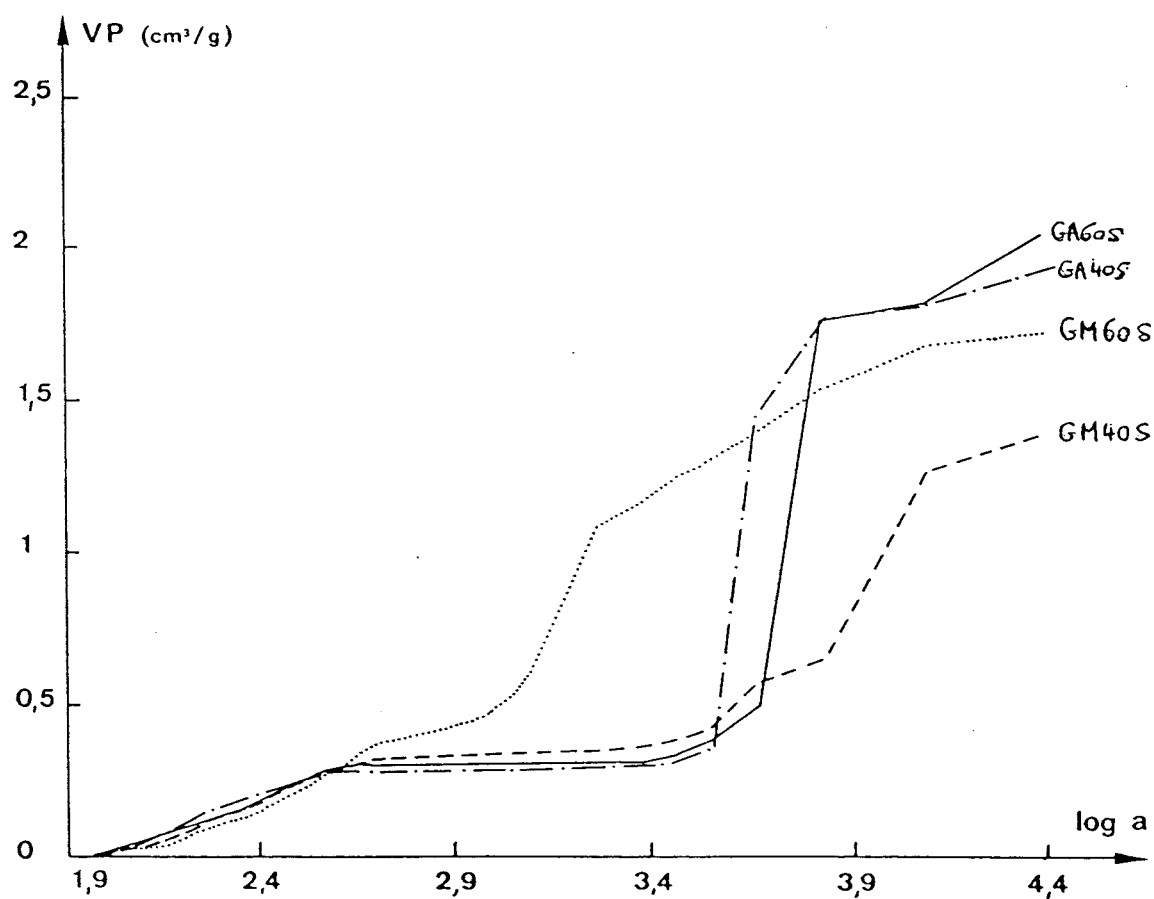
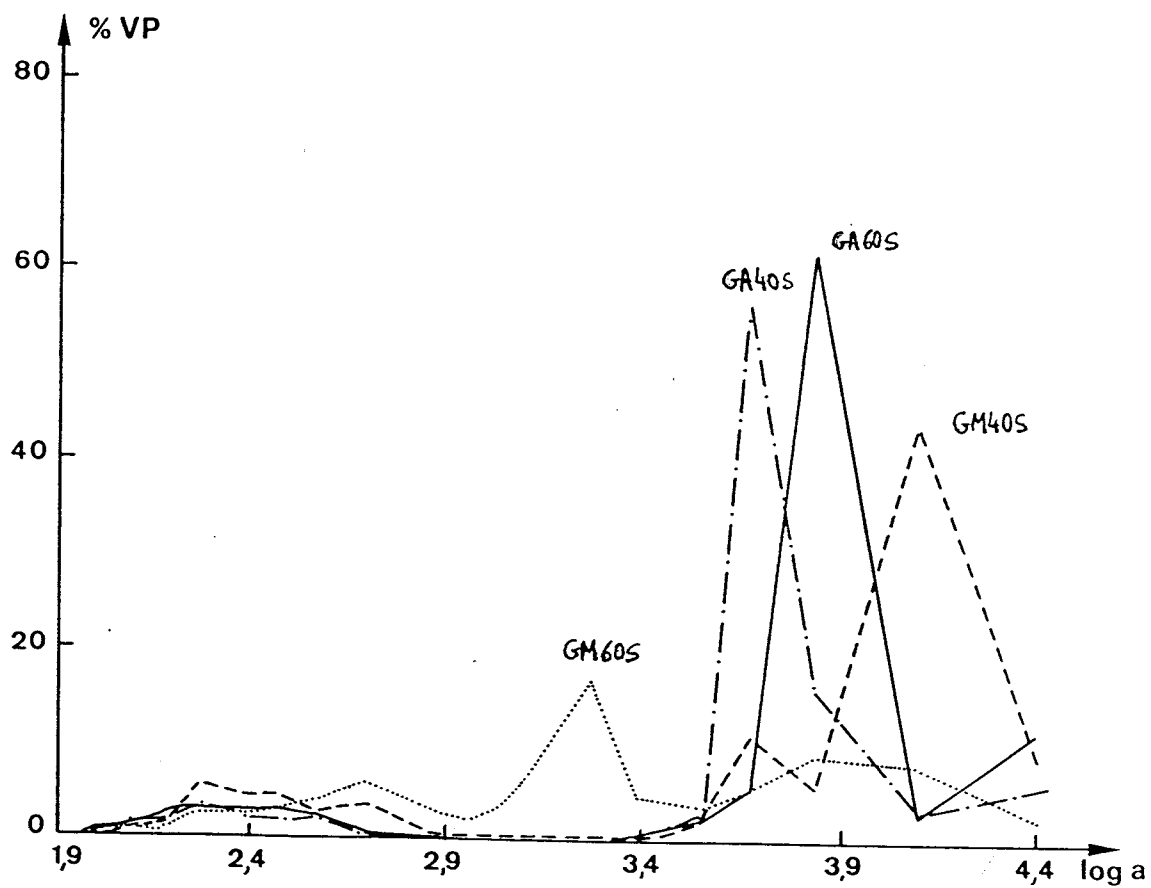


Figure III-26 : Répartition des pores des polymères solvolysés des séries GA et GM.



La figure III-27 nous donne les allures générales des spectres infra-rouge entre 2000 et 1200 cm^{-1} pour les séries G, D et GD.

Les bandes observées sont :

1630 cm^{-1} : vibration de valence due aux groupements vinyliques pendants ($\sqrt{C=C}$)

1608 cm^{-1} : bande due aux noyaux benzénique ($\sqrt{C-C}$ et δ_{C-H})

1585 cm^{-1} : vibration caractéristique des noyaux benzéniques paradisubstitués ($\sqrt{C-C}$)

1490 cm^{-1} : vibration de valence de doubles liaisons $C=C$ des noyaux benzéniques.

A la lecture des spectres avant solvolyse, nous pouvons remarquer qu'à chaque fois que le divinylbenzène est utilisé comme agent réticulant, il reste des groupements vinyliques pendants (vibration à 1630 cm^{-1}). Par contre, quand le diméthacrylate d'éthylène glycol est utilisé, il n'y a pas de groupements vinyliques restants après polymérisation. Cette différence peut s'expliquer par la rigidité des noyaux benzéniques qui rend plus difficile la réaction de la seconde double liaison avec les chaînes en croissance pendant la polymérisation. Dans le cas du diméthacrylate d'éthylène glycol, la souplesse du système entre les deux doubles liaisons est plus grande permettant la réaction de la seconde double liaison plus facilement.

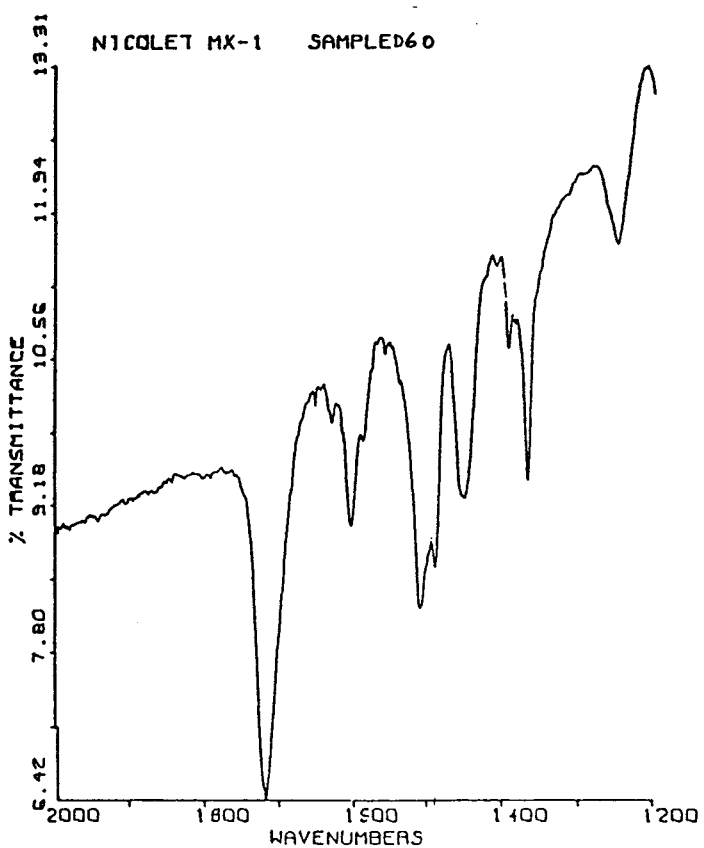
III - DECOMPOSITION THERMIQUE (THERMOGRAVIMETRIE)

Les thermogrammes obtenus sont différents selon que le gaz vecteur utilisé pendant la thermolyse est l'air ou l'azote.

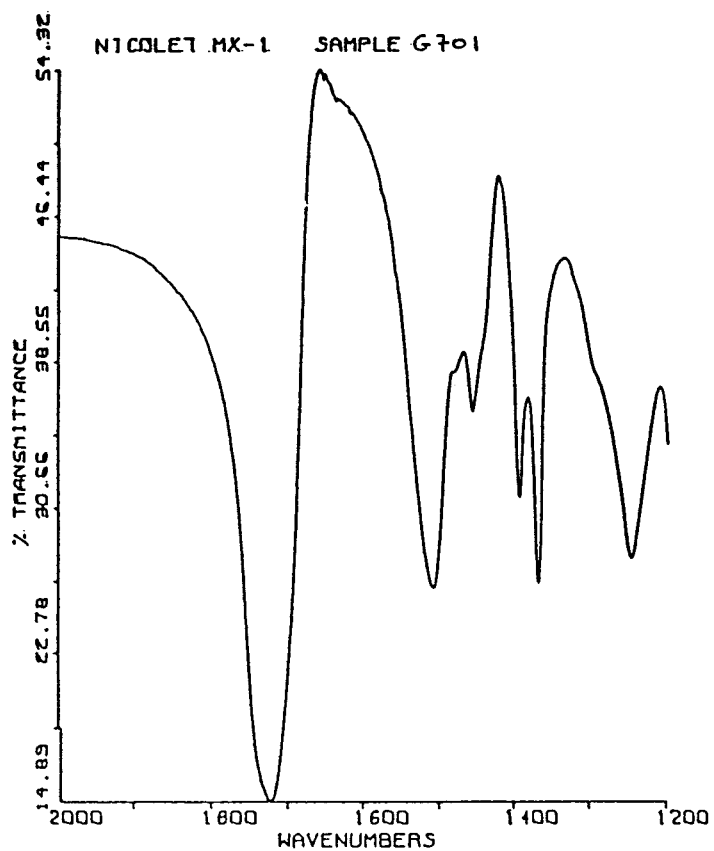
Dans le cas où on utilise l'air, le thermogramme (figure III-28) montre trois étapes de perte du poids :

■ la première étape est la décomposition de la fonction carbamate. Elle se réalise à partir de 220°C :

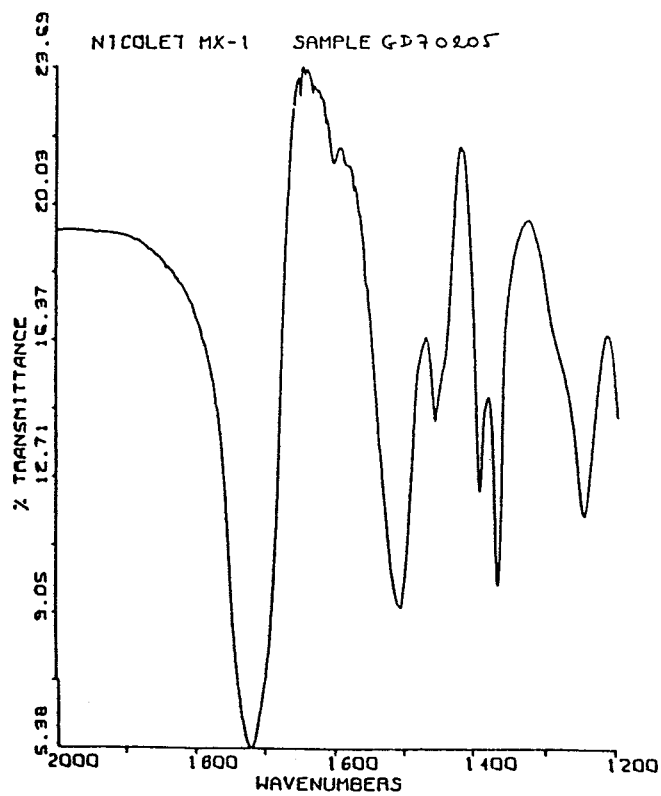
Figure III-27 : Spectres infra-rouges des polymères non solvolysés



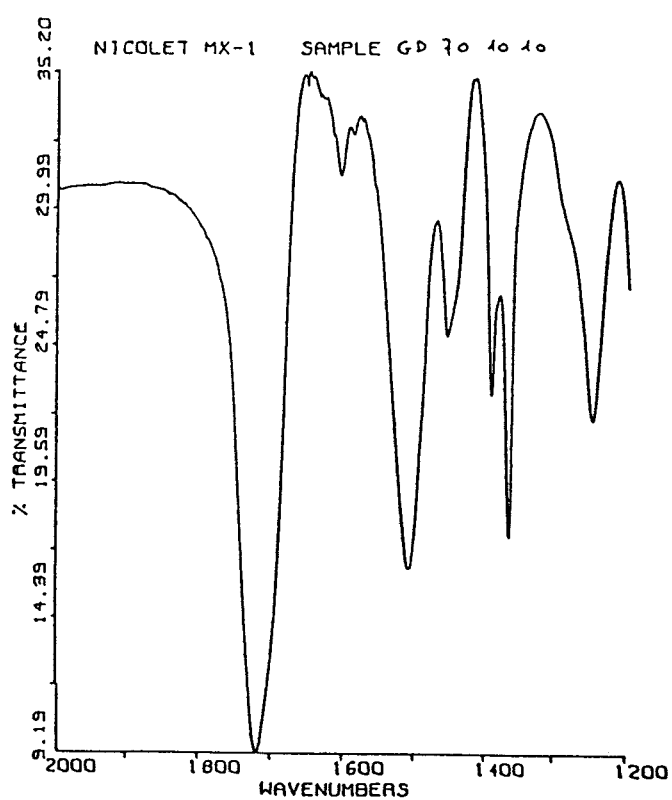
Série D



Série G



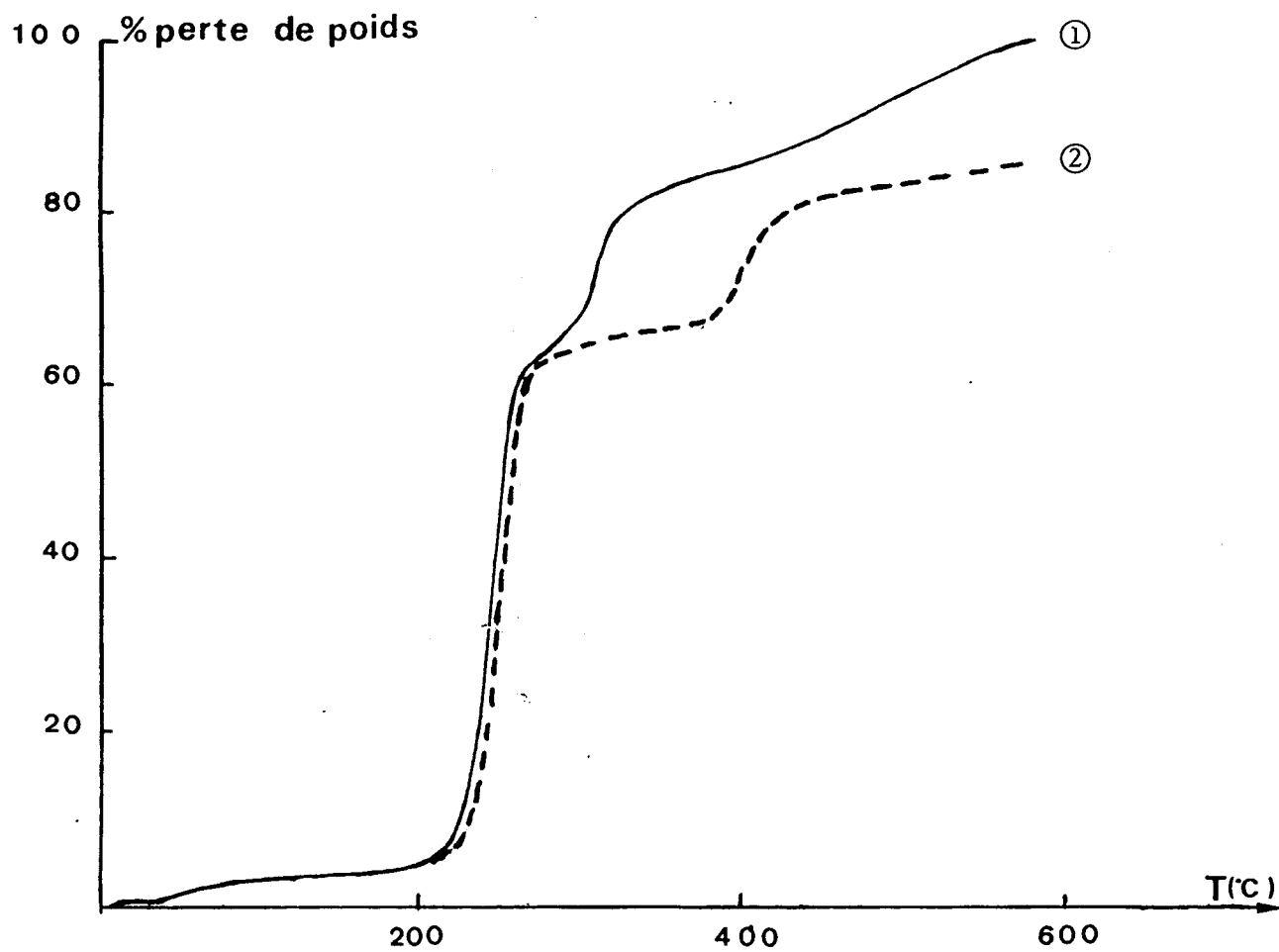
Série GD

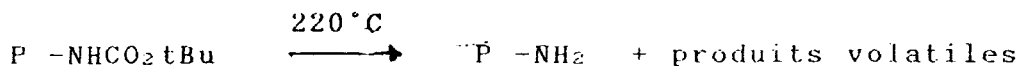


Série GD

Figure III-28 : Thermogramme du polymère linéaire PNVIBC

- ① Sous air
- ② Sous azote





■ la seconde étape qui débute à 320°C et la troisième à 400°C correspondent à la dégradation du polymère en produits volatiles.

Dans le cas où l'on utilise l'azote en tant que gaz vecteur, le thermogramme est simplifié puisqu'il ne comporte que deux étapes :

■ la première étape correspond à la déprotection de la fonction amine aux environs de 220°C

■ la seconde étape est la dégradation du polymère en produits volatiles aux environs de 380°C.

Nous remarquons une plus grande stabilité des polymères dans le cas où on utilise l'azote en tant que gaz vecteur puisque les polymères après déprotection de la fonction amine restent stables jusqu'à 380°C. Par contre, ceux étudiés dans un milieu oxydant (l'air) commencent à se dégrader à partir de 300°C. La dégradation des polymères est complète dans le cas où l'air est utilisé en tant que gaz vecteur, par contre, elle n'atteint que 80% quand l'azote est utilisé. Les figures III-29 à III-35 montrent les thermogrammes d'un échantillon par série sous azote ou air et solvolysé ou non.

Le calcul de la perte de poids théorique lors de la déprotection des fonctions amines est effectué sachant que n est le nombre de moles de NVTBC par gramme de billes, le pourcentage de perte en poids sera de $n = 10^4$, quand il y aura déprotection totale de la fonction amine.

$$\begin{array}{l} \text{1 mole NVTBC} \xrightarrow[\text{100 g}]{\text{perte de}} \text{1 mole VA} \quad \text{P\%} = n \times 100 \times 100 \\ \text{M} = 143 \text{ g} \qquad \qquad \qquad \text{M} = 43 \text{ g} \qquad \qquad \qquad = n \cdot 10^4 \end{array}$$

Les résultats sont groupés dans le tableau III-18.

Les valeurs théoriques et expérimentales sont presque identiques prouvant que la déprotection de la fonction amine est quasi totale.

Pour cerner de façon plus rigoureuse le domaine de stabilité thermique des polymères synthétisés, plusieurs isothermes avec des durées de réactions

Figure III-30 : Thermogramme du polymère D60 (Série D)

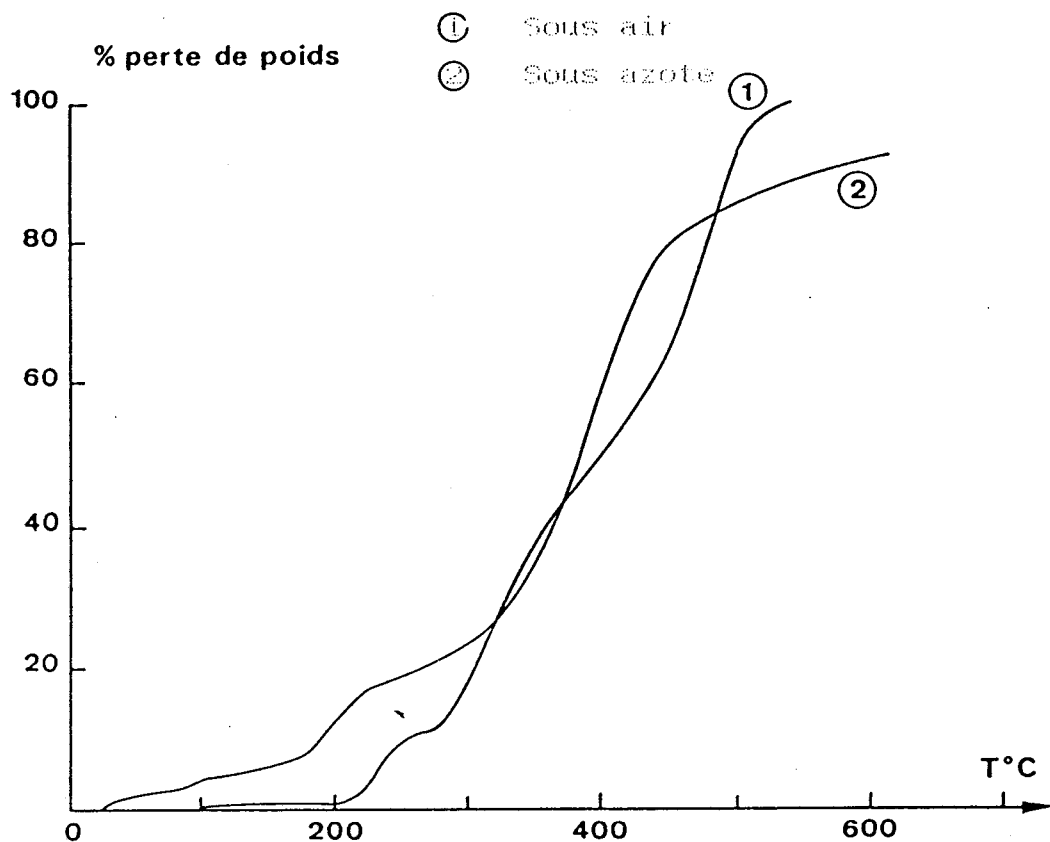


Figure III-30 : Thermogramme du polymère D60 solvolysé.

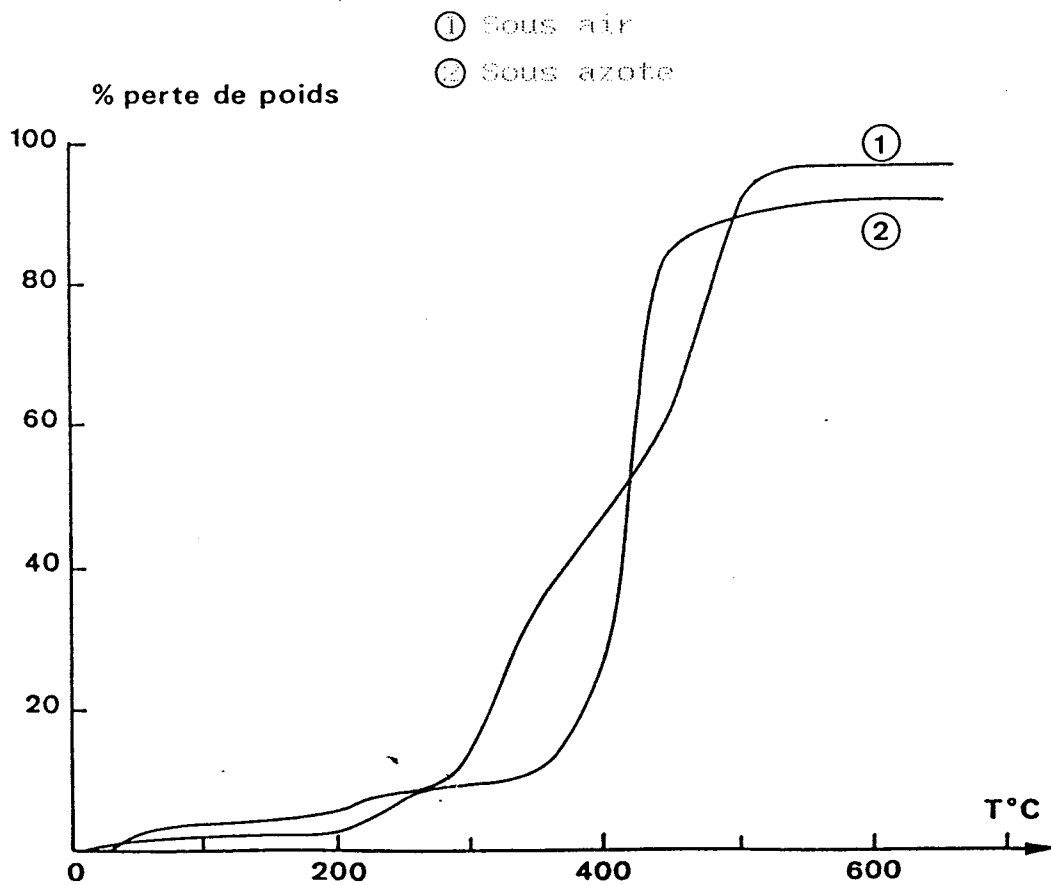


Figure III-31 : Thermogramme du polymère G70 (Série G)

- ① Sous air
- ② Sous azote

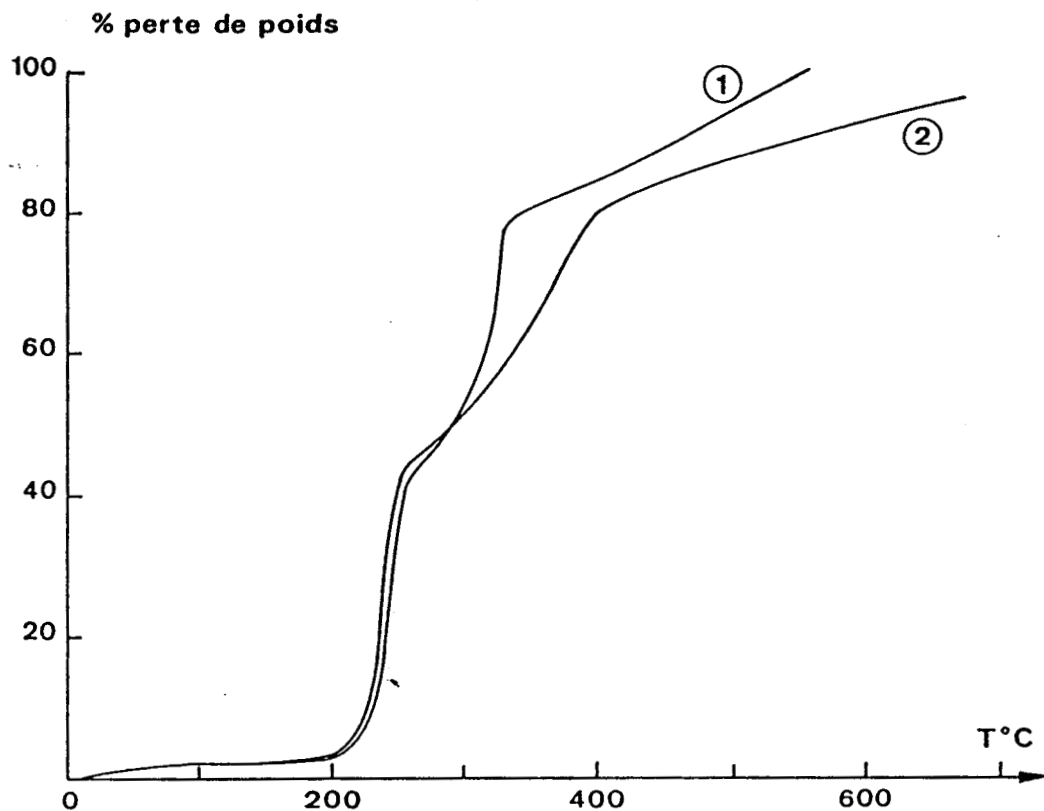


Figure III-32 : Thermogramme du polymère G70 solvolysé.

- ① Sous air
- ② Sous azote

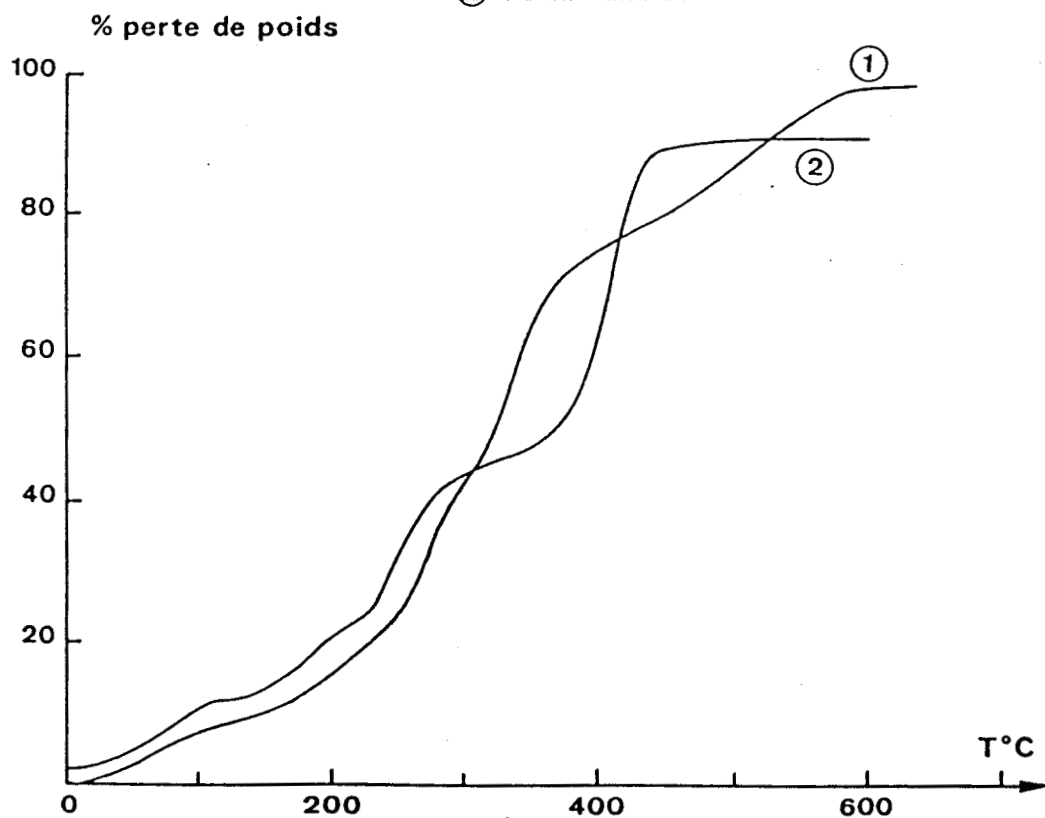


Figure III-33 : Thermogramme du polymère GD701010 (Série GD)
Solvolysé sous azote

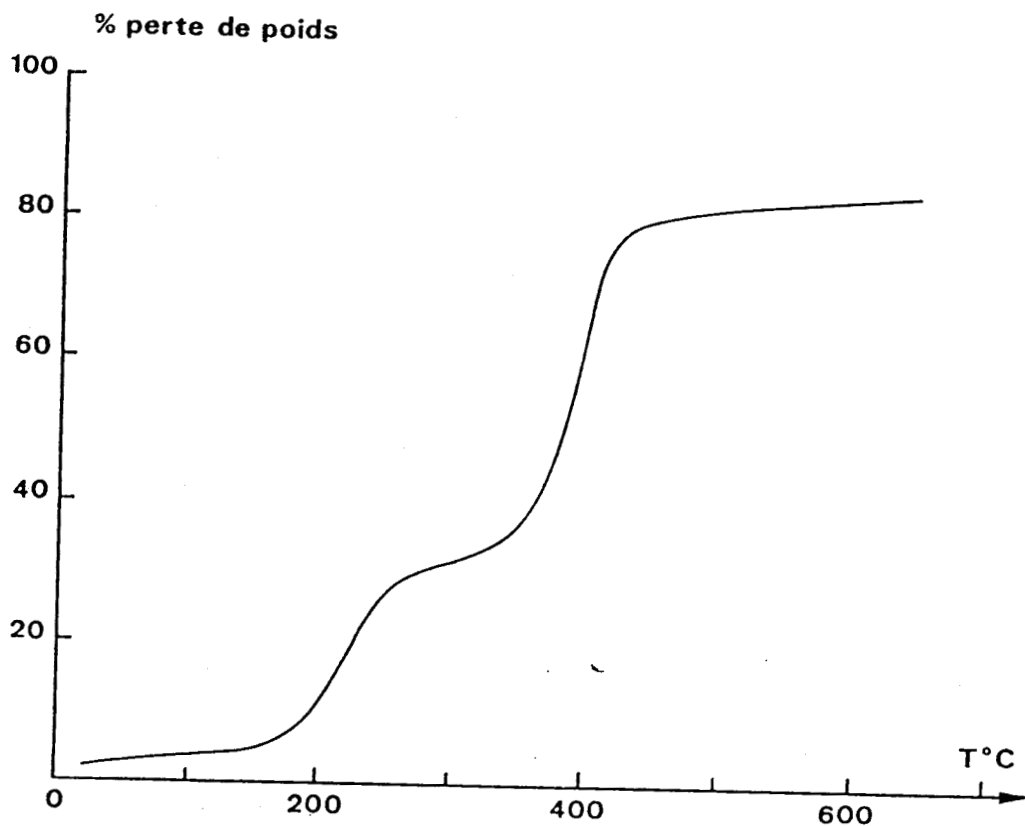


Figure III-34 : Thermogramme du polymère GD701010.

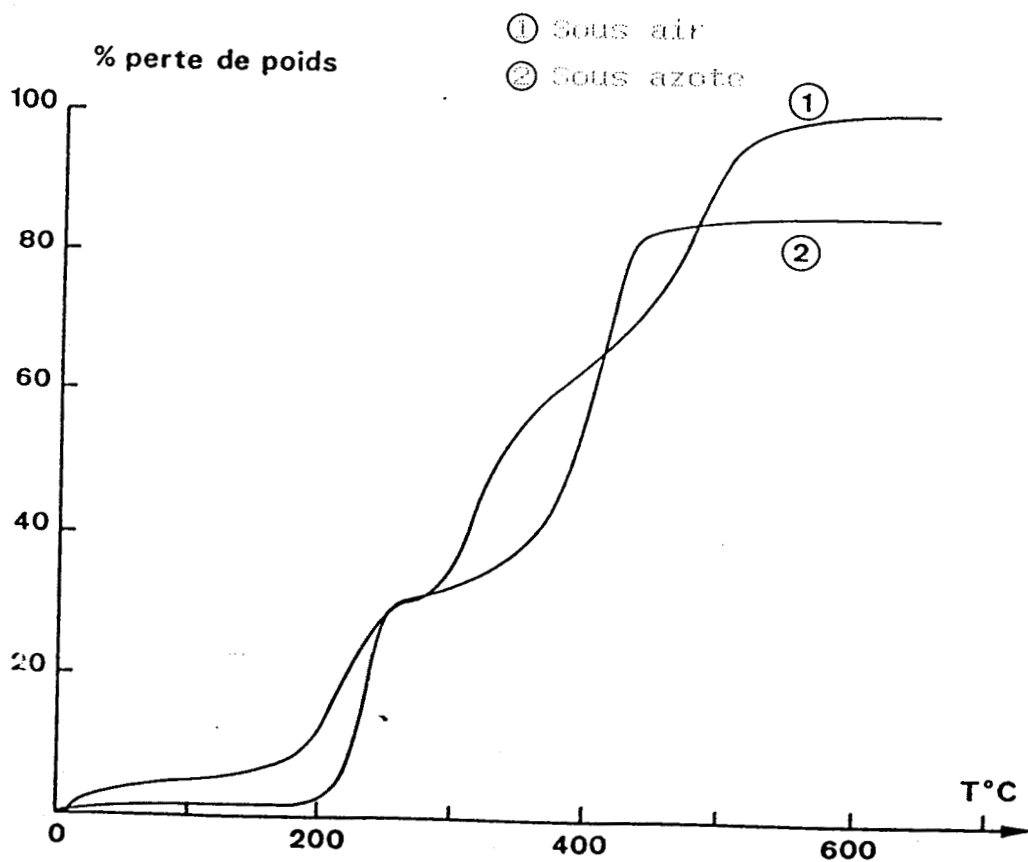
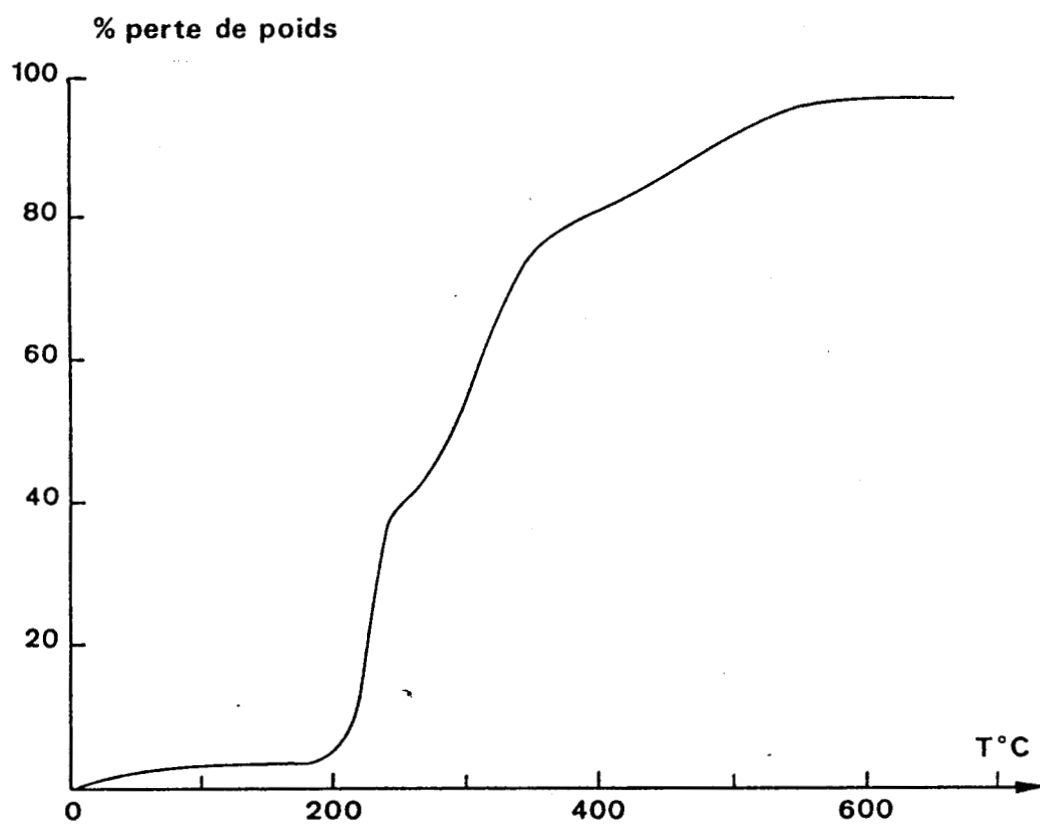


Figure III-35 : Thermogramme du polymère GMO (Série GM)
Sous air



REPERE

Références	% Perte théorique	% Perte sous azote	% Perte sous air
G60	23,9	24	27
G70	38,4	42	39
GM60	33,3	-	40
D60	11,5	10	9
D80	25,8	21	24
GD70205	40,2	37	36
GD701010	32,6	28	33

Tableau III-18 : Pourcentage de perte en poids dû à la déprotection de la fonction amine

différentes ont été effectués sur l'échantillon G70. Le tableau III-19 regroupe les résultats obtenus.

Le polymère G70 est stable jusqu'à 125°C et il commence à se décomposer à partir de 140°C par déprotection de la fonction amine. Nous constatons qu'entre 140°C et 200°C, on a presque toujours le même pourcentage de perte en poids quelque soit la durée de l'isotherme, perte qui correspond à la valeur théorique quand la déprotection est totale. Au-delà de 200°C, nous remarquons la dégradation du polymère qui est quasi totale puisqu'elle atteint 80% à 255°C au bout de 14 heures.

Afin de confirmer la déprotection de la fonction amine, nous avons passé au four l'échantillon G70 pendant 8 heures. Les billes récupérées sont analysées par thermogravimétrie sous azote. Le thermogramme (figure III-36) montre l'absence de perte de poids à 220°C. Le polymère ne commence à se dégrader qu'à partir de 280°C. L'analyse thermogravimétrique utilise très peu de produits (une dizaine de mg). Nous avons mené des essais à plus grande échelle dans un four sur des échantillons d'environ 100 mg afin de voir si on obtient les mêmes résultats en isotherme qu'en analyse thermogravimétrique (Tableau III-20).

Le pourcentage de perte de poids est presque identique à celui de la perte théorique du G70 (38,4%). Ce résultat confirme une fois de plus la déprotection, dans un premier temps, de la fonction amine.

IV - TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

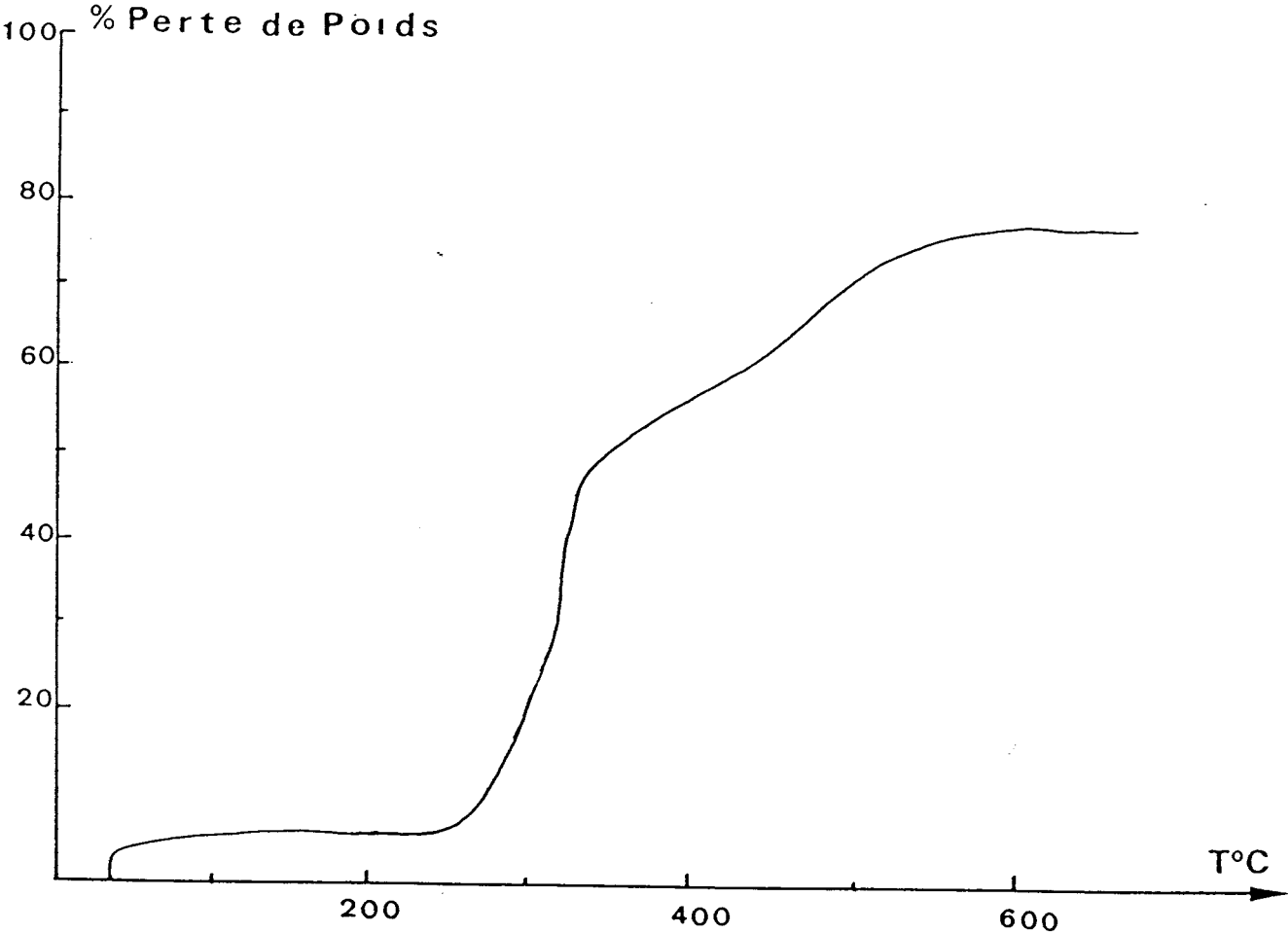
Les études de complexation des métaux menées sur les polyamines montrent leur manque de sélectivité et leur faible capacité.

Afin de remédier à ces inconvénients, nous avons effectué des transformations chimiques sur les polymères solvolysés en faisant réagir la fonction amine avec plusieurs réactifs permettant d'avoir des groupements plus sélectifs et plus complexants vis à vis des métaux de transition. Les essais de transformation menés ont été effectués sur deux polymères : un polymère linéaire, la polyvinylamine, et un polymère réticulé, le G70, pour pouvoir comparer la réactivité de ces deux types de polymères.

Température (°C)	Durée (heures) de l'isotherme	% Perte isotherme seul	% de perte avant et pendant l'isotherme
100	100	0	0
125	85	5,5	5,5
140	54	31	33
175	15	34	39
200	75	40	40
255	14	37,5	80

Tableau III-19 : Pourcentage de perte en poids en isotherme de l'échantillon G70.

Figure III-36 : Thermogramme du polymère G70 passé au four à 195°C pendant 8 heures sous azote.



Température (°C)	Durée (heures) de l'isotherme	% Perte de poids
195	2	42
	6	43
	11,5	43

Tableau III-20 : Pourcentage de perte en poids en isotherme et a durée variable du G70.

1°/ Les groupements aminophosphoniques

Plusieurs essais ont été effectués en faisant varier les taux de réactifs.

Les essais effectués sont regroupés dans le tableau III-21.

Les taux de transformation sont faibles que ce soit au niveau de la polyvinylamine ou du G70. Les analyses qualitatives et quantitatives de la répartition du phosphore et du chlore montrent une homogénéité depuis la périphérie jusqu'au coeur de la bille (Figures III-37 et III-38).

2°/ Les groupements dithiocarbamates

Les essais effectués sont regroupés dans le tableau III-22. Les taux de transformation ne dépassent guère les 25% pour les polymères linéaires (PVA). Ce taux ne dépasse pas les 12% dans le meilleur des cas pour le G70. L'augmentation du temps de la réaction (le G70S1 et le G70S2) n'apporte pas d'amélioration significative au niveau du taux de transformation. Quand le rapport molaire entre le disulfure de carbone et l'amine est multiplié par 2 (G70S2 et G70S3), nous remarquons la nette augmentation du taux de transformation puisqu'il est multiplié par trois.

L'analyse quantitative en microsonde nous donne une répartition homogène du chlore et du soufre. Nous constatons la faible teneur du chlore indiquant la présence des groupes amines libres après traitement à la soude (Figures III-39, III-40).

3°/ Les groupements thiourés

Les essais effectués sont regroupés dans le tableau III-23. Les taux de transformation ne dépassent pas les 20% et même si l'on utilise en excès le N-méthylisocyanate par rapport aux fonctions amines, le taux de transformation reste constant (PVA11 et PVA12). Les résultats obtenus dans le cas du polymère linéaire sont comparables à ceux obtenus par Bayer et coll. (28).

L'analyse qualitative et quantitative en microsonde nous montre que la répartition du soufre et du chlore est homogène (figures III-41 et III-42 et

Références	% Molaire			Temps (heures)	meq P/g	% Taux de transformatio
	Amine	H ₃ PO ₃	HCl			
PVAP1	1		2	2	24	1,97
PVAP2	1		3	3	21	2,91
G70P1	1		3	2	24	0,60
G70P2	1		3	3	20	0,85
G70P3	1		10	10	24	0,32

Tableau III-21 : Essais de transformation de la fonction amine en aminophosphonique.

Figure III-37 : Répartition massique du phosphore G70P1

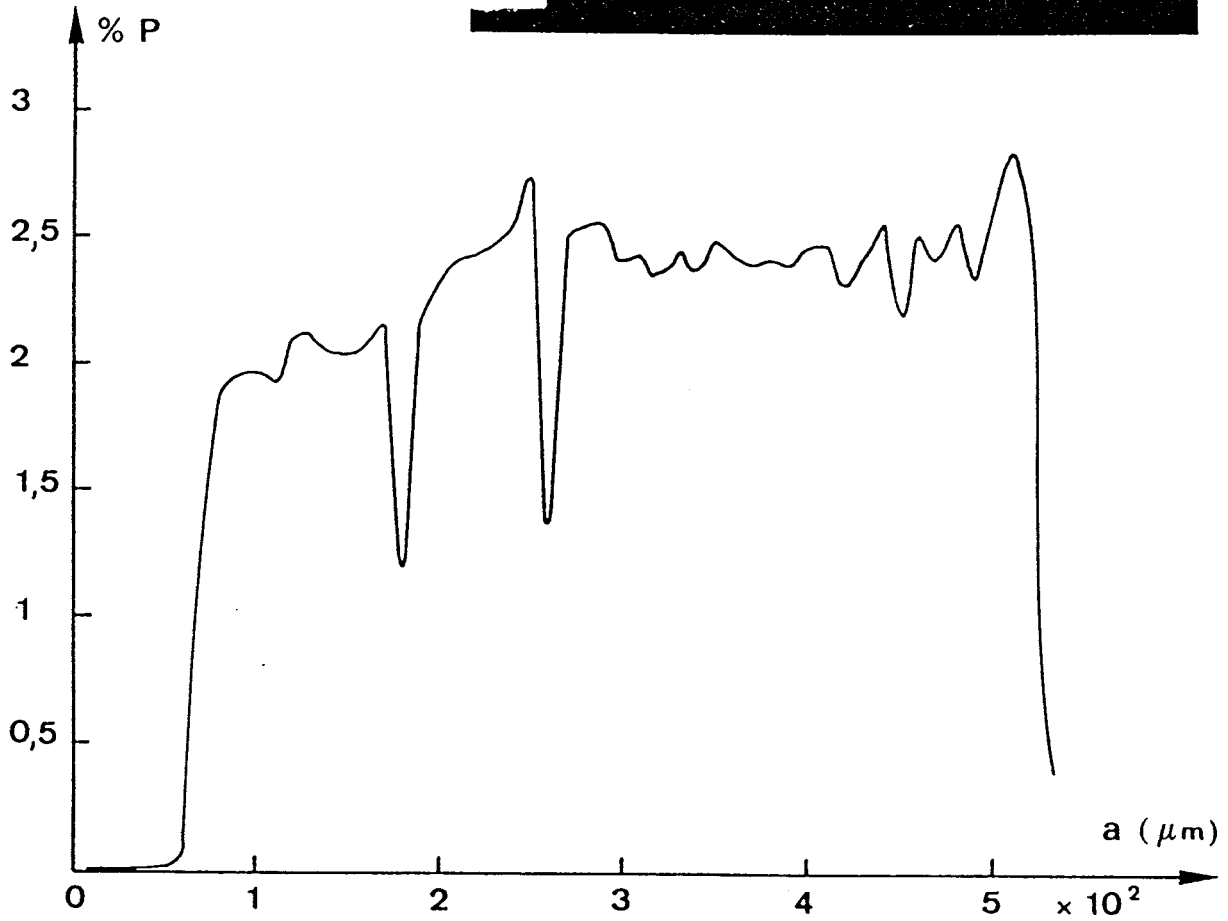
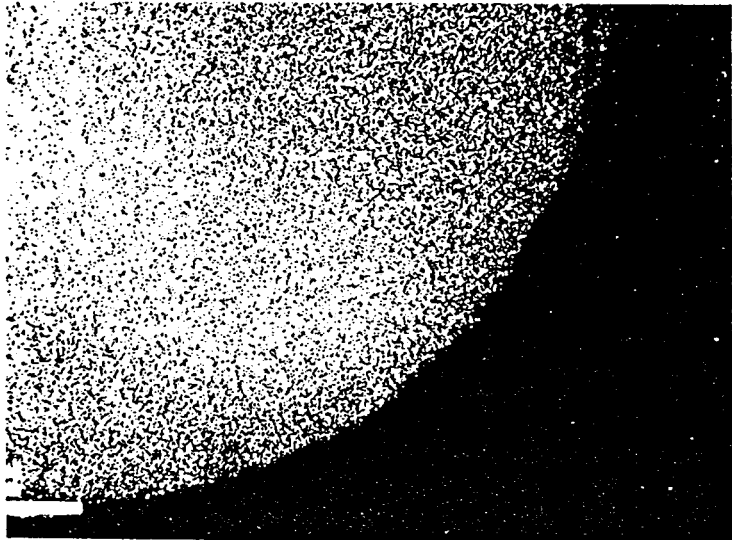
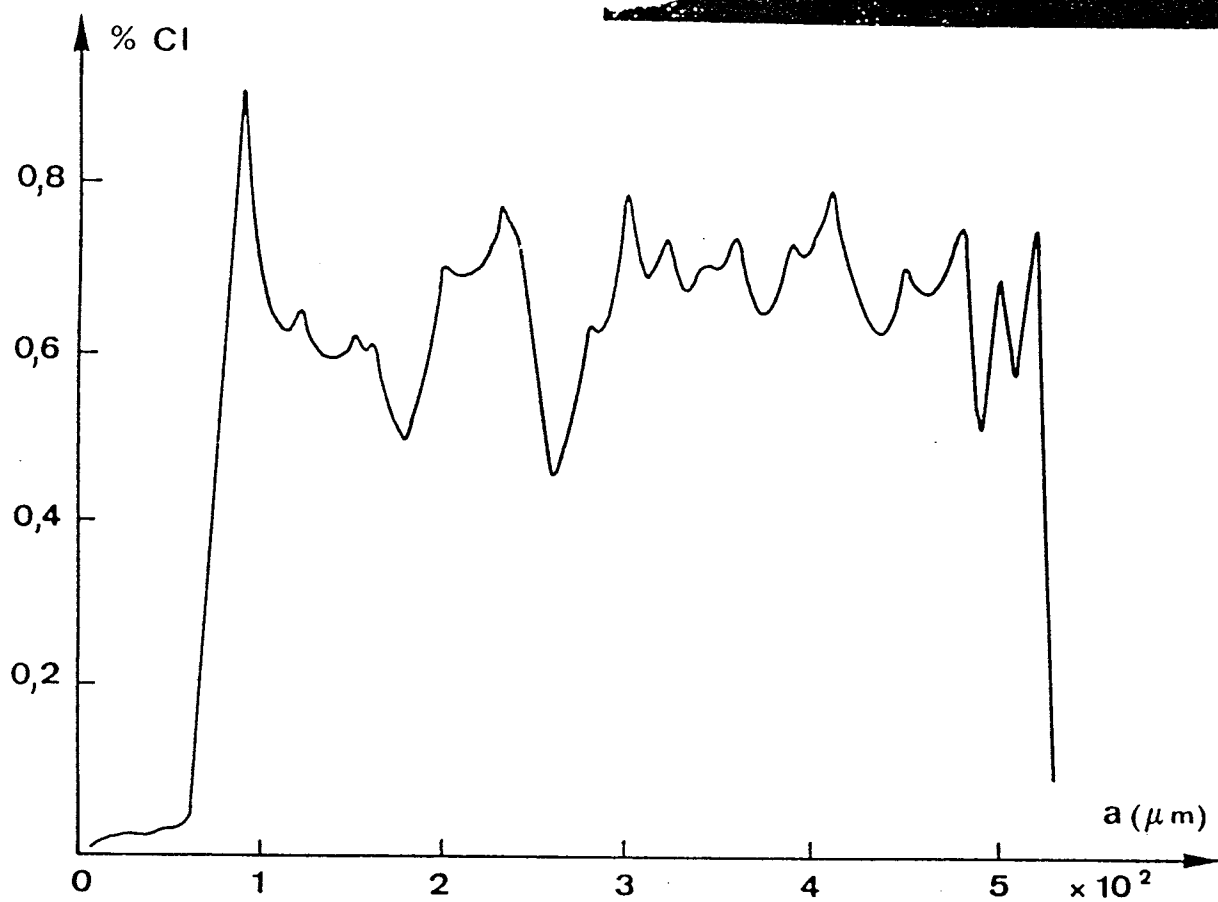
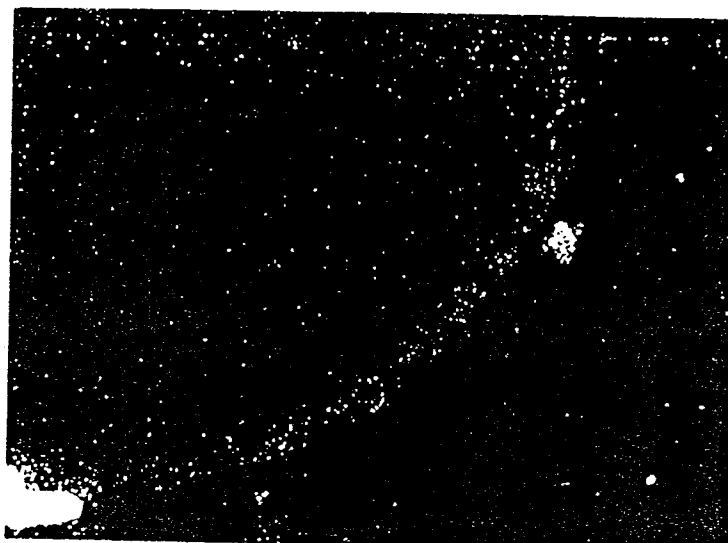


Figure III-38 : Répartition massique du chlore G70P1



Références	Rapports molaires			Temps (heures)	meq CS ₂ /g	% Taux de transformation
	Amine	NaOH	CS ₂			
PVAS1	1	2	2	20	3,24	20
PVAS2	1	2	4	20	3,78	23

G70S1	1	10	6	24	0,09	3
G70S2	1	10	6	78	0,13	4
G70S3	1	14	12	90	0,38	12

Tableau III-22 : Essai de transformation de la fonction amine en dithiocarbamate

Figure III-39 : Répartition massique du soufre G70S1

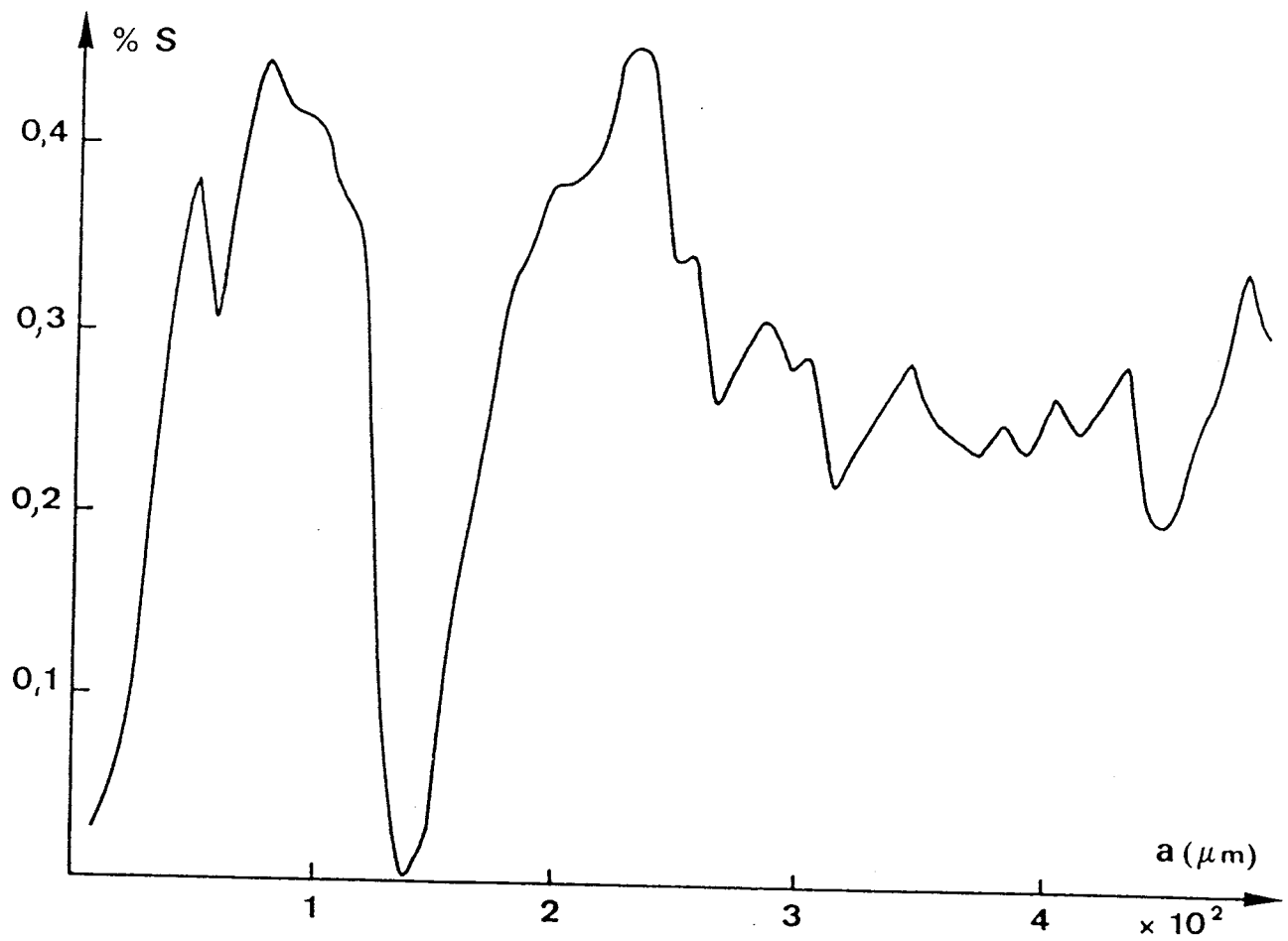
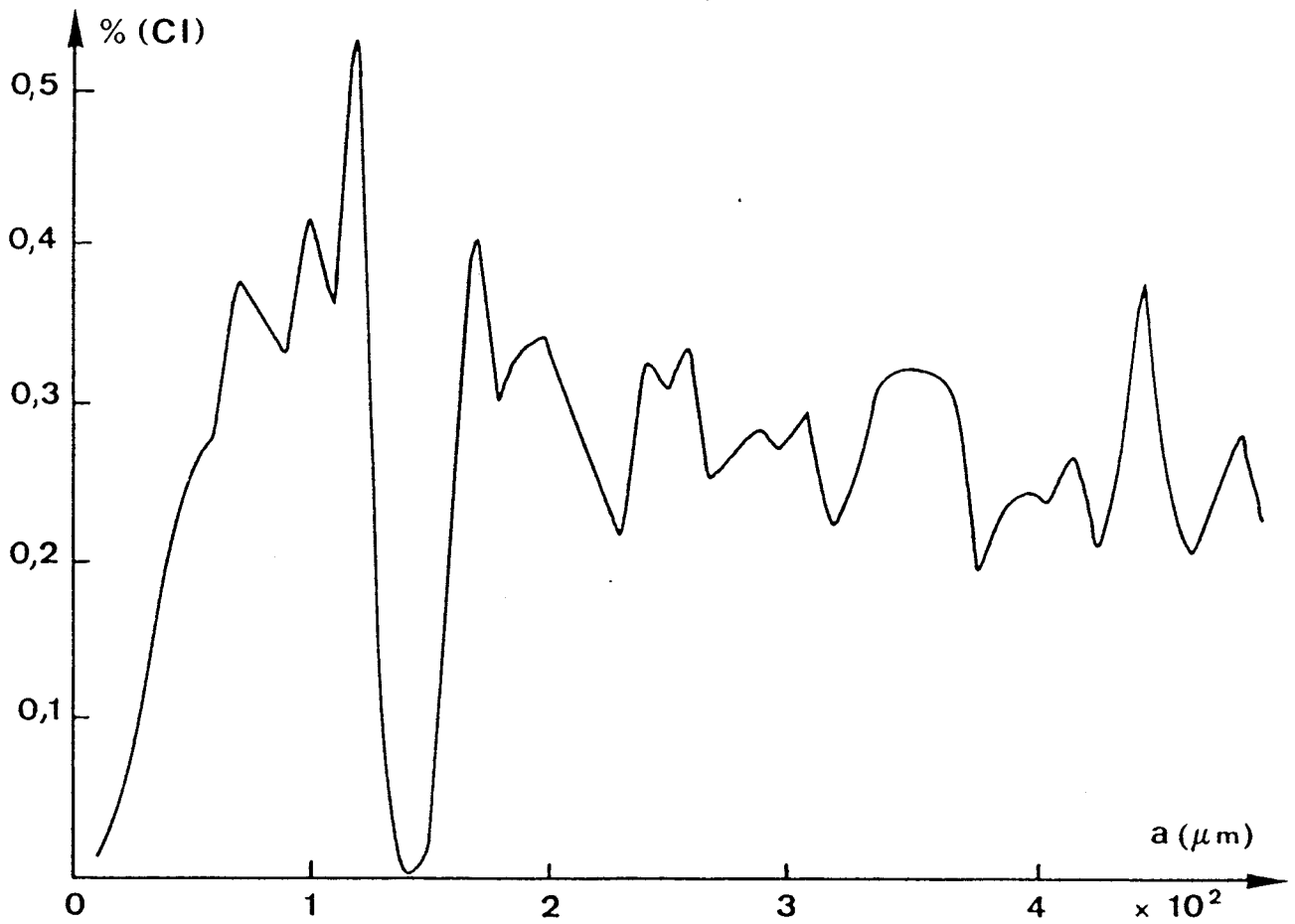


Figure III-40 : Répartition massique du chlore G70S1



Références	Rapports molaires	Temps (heures)	meq thiourée/g	% Taux de transformation
	Amine N-méthyl- isocyanate			
PVA11	1	24	2,04	19
PVA12	1	24	1,95	16

G7011	1	24	0,18	5

Tableau III-23 : Essais de transformation de la fonction amine en thiourée

Figure III-41 : Répartition massique du soufre (G70I1)

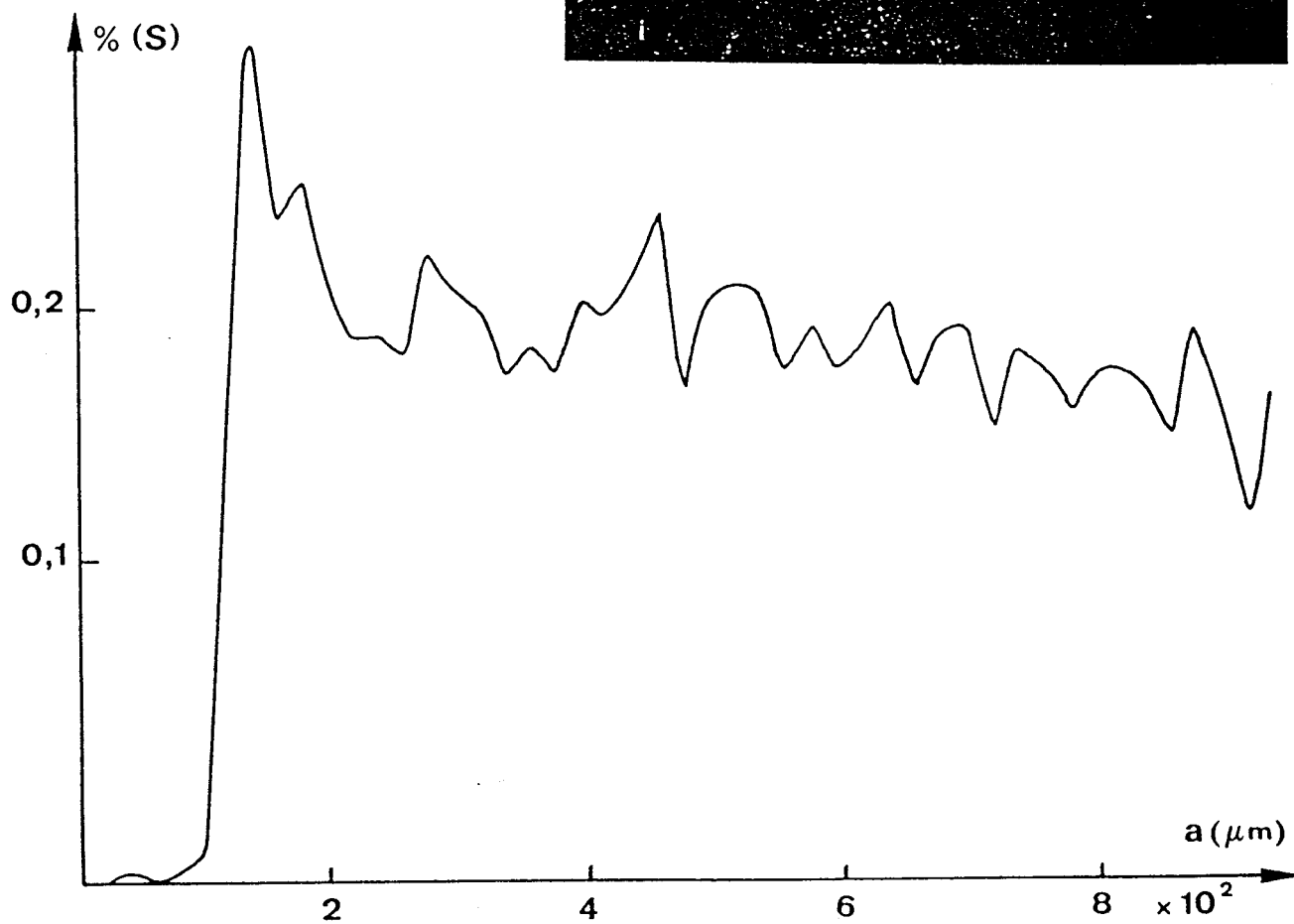
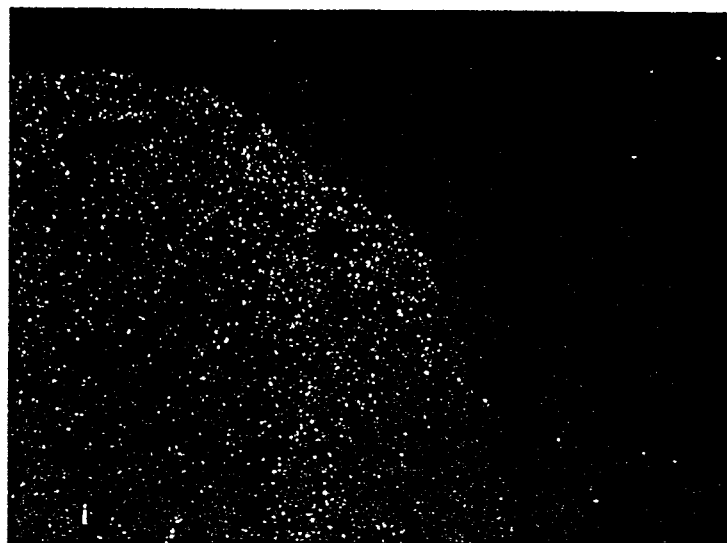
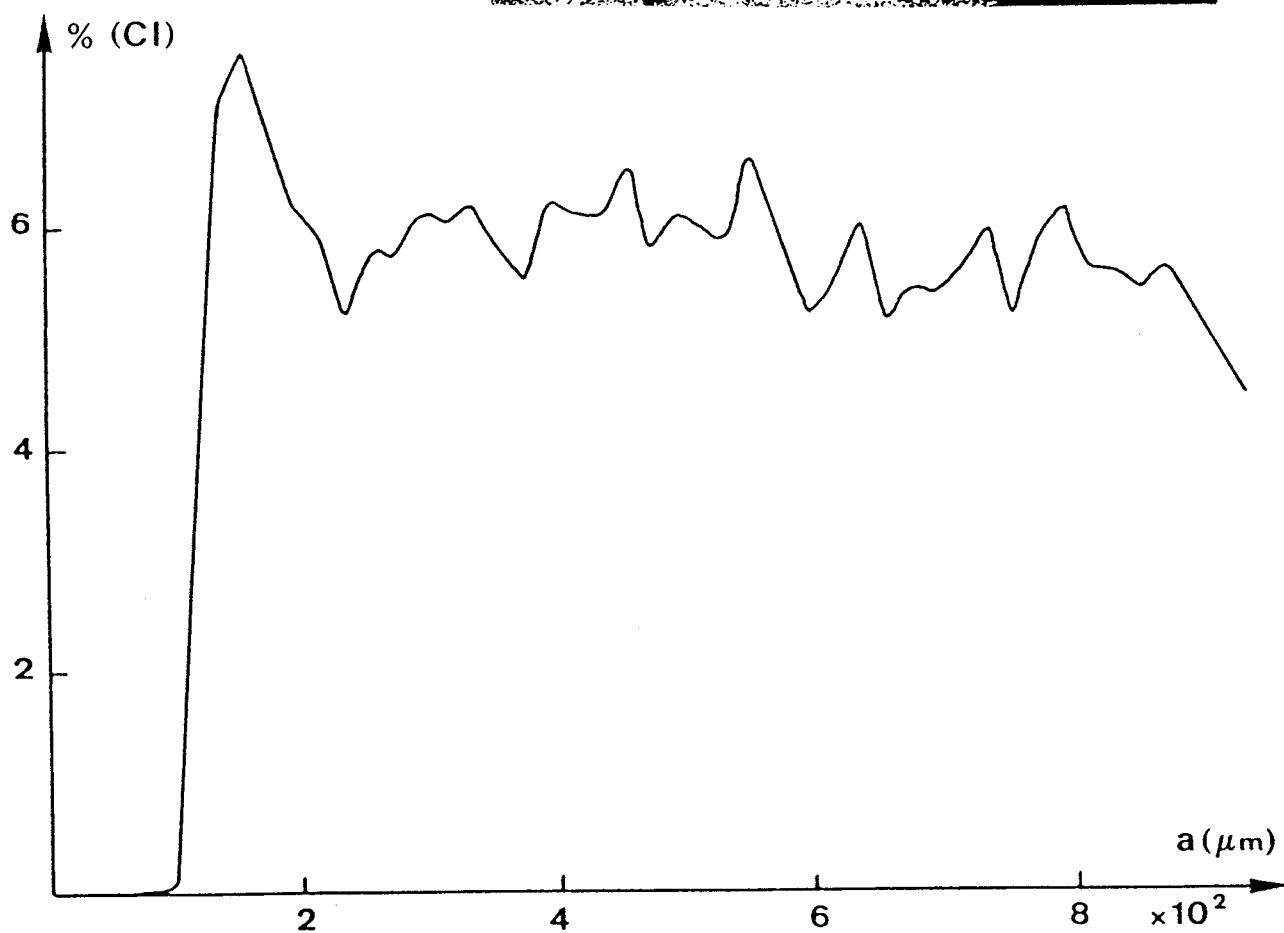


Figure III-42 : Répartition massique du chlore (G70I1)



Le taux de chlore montre que la quasitotalité des fonctions amines sont sous forme chlorhydrate.

4°/ Les groupements aminodiacétiques

Seulement deux essais ont été effectués. Ces essais sont reportés dans le tableau III-24. Les taux de transformation sont assez comparables aux autres types de transformation.

Références	Rapports molaires			Temps (heures)	meq. aminodiacétique/g	% Taux de transformation
	Amine	acide chloracétique	KOH			
PVAA1	1	2	3	25	6,67	30
G70A1	1	2	3	68	0,4	6

Tableau III-24 : Essais de transformation de la fonction amine en aminodiacétique.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX: PROPRIETES COMPLEXANTES

L'hydrométallurgie, comme son nom l'indique est la récupération des métaux à partir d'un milieu aqueux.

Le développement de l'hydrométallurgie est dû à de nombreux avantages :

- les réactions en phase liquide sont rapides et faciles à réguler,
- des liquides sont faciles à véhiculer,
- Les procédés sont sélectifs et menés au voisinage de la température ambiante permettant une économie d'énergie.

Les résines échangeuses d'ions sont particulièrement adaptées au traitement de grands volumes de solutions diluées pour lesquelles elles permettent d'obtenir des facteurs de concentration très importants (ex : eaux de rinçage de galvanoplastie, eaux résiduaires diverses, eaux de drainage des mines, etc...).

Nous nous sommes intéressés à la récupération de plusieurs métaux et plus particulièrement l'uranium se trouvant dans l'eau de mer et qui a reçu ses vingt dernières années une attention plus accrue afin d'anticiper la diminution des réserves uranifères terrestres (63-77).

Dans l'eau de mer, l'uranium se trouve sous forme stable de complexe anionique tricarbonatouranyle $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ et à une très faible concentration qui varie entre 2,7 et 3,3 mg/m³ (78-80), ce qui représente une quantité totale de 4 billions de tonnes d'uranium. Cette quantité d'uranium est plus de mille fois supérieure à celle des réserves terrestres. Puisque la concentration d'uranium est très faible, l'extraction d'une quantité économiquement significative nécessite la manipulation d'un énorme volume d'eau (10 millions de m³ pour 1 tonne d'uranium) impliquant le travail dans des conditions assez strictes (pH et salinité de l'eau de mer). Plusieurs méthodes de récupération ont été étudiées parmi lesquelles la coprécipitation, l'extraction par solvants, la flottation, l'accumulation biologique par microorganismes et substances biologiques (74) mais ces méthodes ont été abandonnées soit pour leur coût excessif ou les risques de pollution qu'elles peuvent produire.

L'adsorption parait la meilleure méthode trouvée pour récupérer l'uranium soit par des composés inorganiques (65,74,81,82) ou organiques (65,74,83-85).

Le meilleur composé inorganique est le dioxyde de titane mais le grand inconvénient de ce produit est sa faible résistance mécanique à l'attrition.

Les meilleurs composés organiques utilisés sont des polymères réticulés qui sont physiquement et chimiquement plus stables que les composés inorganiques et qui peuvent être modifiés chimiquement pour rendre les composés obtenus plus sélectifs envers l'uranium.

Le choix de la résine est fonction de la nature ionique du métal et de sa possibilité de régénération. Sur le plan chimique, la résine est choisie en fonction de :

- sa sélectivité
- sa régénération
- sa cinétique
- sa résistance à l'oxydation
- sa stabilité thermique.

Sur le plan physique, la résistance de la résine devra être considérée en fonction du mode d'utilisation (effet de granulométrie, porosité et taille des pores, résistance à l'attrition). La résistance à l'attrition est l'un des importants critères en ce qui concerne la complexation de l'uranium puisqu'il y a formation de couronne à la périphérie de la bille (86) signifiant que la plus petite perte due à l'attrition représente une grande perte d'uranium diminuant ainsi la capacité de la résine et présentant des effets néfastes de point de vue écologique.

Plusieurs essais de complexation ont été effectués avec l'uranium, le cuivre, le plomb et le cadmium.

Mode opératoire

A 25 ml de solution métallique 10^{-2} M ($8,4 \cdot 10^{-4}$ M pour l'uranium) est ajouté 50 mg de billes. Le pH est ajusté à la valeur voulue au fur et à mesure que la complexation avance. Cet ajustement se fait avec HCl M ou NaOH M. Quand le pH est stabilisé, on filtre les billes et on les lave à l'eau plusieurs fois. Les billes sont ensuite mises au contact d'une solution d'acide chlorydrique M (10 ml)

qui permet de libérer le métal qui a été fixé. Filtrées, les billes sont ensuite stockées dans une solution de HCl M pour les régénérer et la solution de filtration est dosée en spectroscopie UV-visible dans le cas de l'uranium et le cuivre ou en absorption atomique dans le cas du plomb et du cadmium.

A/ POLYMERES NON MODIFIES

Cette partie concerne les polymères solvolysés qui n'ont subi aucune transformation chimique.

1°/ Série D

Les polymères à faible taux de vinylamine (D10 à D40) ont été testés en complexation. Nous constatons la faible capacité de ces échantillons puisqu'ils ne dépassent guère dans le meilleur des cas 10 milligrammes de métal par gramme de résine.

Les échantillons qui renferment un taux de vinylamine assez élevé (D60 à D80) ont été mis au contact de solutions contenant des métaux de transition tels que l'uranium, le cuivre, le plomb et le cadmium. En faisant varier le pH de ces solutions (entre 2 et 7), nous avons mesuré la capacité de ces résines. Les figures IV-1 et IV-2 donnent les profils capacité-pH de ces quatre métaux.

Il s'avère que ces résines sont sélectives dans le domaine de pH étudié à l'uranium et au cuivre puisque la capacité maximale pour le plomb ne dépasse guère les 3 mg/g et moins de 1 mg/g pour le cadmium.

Nous constatons que le cuivre est complexé à pH plus faible que l'uranium. Ceci a pour conséquence la facilité de séparer à partir d'une solution contenant ces deux métaux de cuivre et d'uranium en se mettant à pH = 4. La solution sera enrichie en uranium par contre la résine aura complexé le cuivre. Les capacités maximales pour les quatre métaux étudiés sont regroupés dans le tableau IV-1.

L'affinité de ces résines envers les métaux étudiés suit l'ordre suivant $Cu > U \gg Pb > Cd$. L'analyse qualitative et quantitative de la répartition de certains métaux, essentiellement le cuivre, et l'uranium ainsi que celle des sites

Figure IV-1

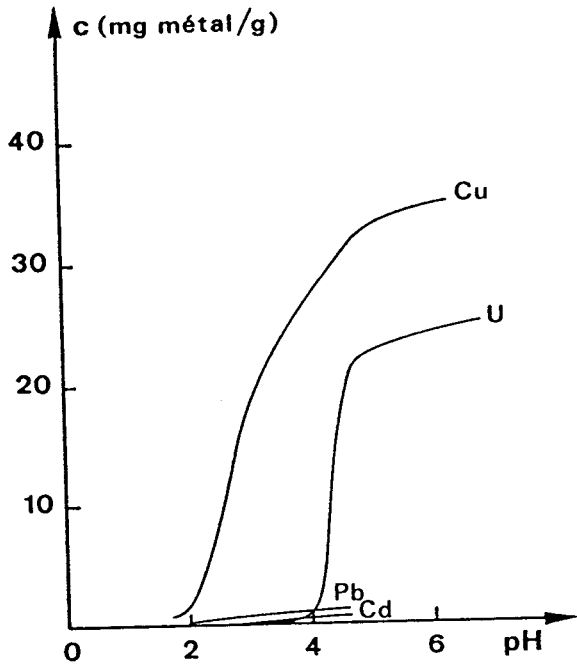
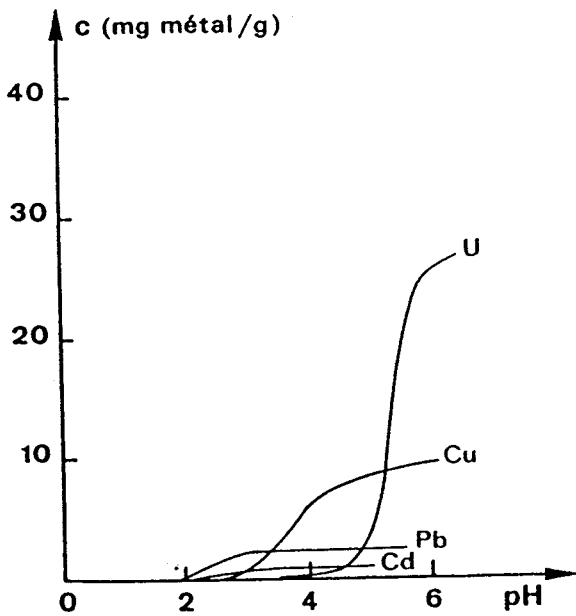


Figure IV-2



Echantillon	D60		D80					
Métal	Cd	Pb	Cu	U	CD	Pb	Cu	U
pH	5	5	5,2	6	5	5	5	6
Capacité mg/g	1	2,5	9	25,5	1	1,5	32,5	24

Tableau IV-1 : Capacités maximales de la série D

qui n'ont pas participé à la complexation, montrent que le cuivre est réparti de façon homogène tandis que l'uranium forme une couronne à la périphérie de la bille. La répartition des sites qui n'ont pas réagi suit la répartition inverse des métaux complexés : elle est homogène dans le cas du cuivre, par contre, elle forme une couronne à l'intérieur de la bille dans le cas de l'uranium.

Les photos IV-A à D ainsi que les figures IV-3 à IV-6 montrent ces répartitions dans le cas du D80.

Nous nous sommes intéressés par la suite au comportement de ces résines lors de cycles successifs de fixation/libération du cuivre et de l'uranium. La figure IV-7 montre que les capacités de ces résines sont très peu altérées par le nombre de cycles de complexation.

2/ Série G

Seuls les échantillons qui ont un taux de vinylamine important ont été testés de façon systématique puisque la série (G20) donne des capacités très faibles pour les quatre métaux étudiés. Les profils capacités - pH (figures IV-8 à IV-15) des échantillons testés, montrent une affinité pour le cuivre et l'uranium : $\text{Cu-U} \gg \text{Pb} > \text{Cd}$.

L'analyse de la série G60xx montre une influence du volume poreux sur le profil de capacité de ces résines vis à vis de l'uranium. Nous constatons que plus le volume poreux diminue, le plus le domaine de pH de complexation est étroit. Il suffit de comparer la série G60 à G6003. La complexation de l'uranium démarre à pH moins acide au fur et à mesure que le volume poreux diminue.

Le tableau IV-2 regroupe le pH minimal de complexation pour cette série.

Dans le cas où le taux de DMG varie, G60, G6004 et G6005, les volumes poreux sont presque identiques donnant des profils identiques de complexation de l'uranium.

Les analyses qualitatives et quantitatives montrent les mêmes répartitions que celles de la série D (figures IV-16 à IV-19 et photos IV-E à H).

Les capacités maximales pour cette série sont regroupées dans le tableau IV-3.

Figure IV-3 : Répartition massique du chlore dans le polymère
D80/Cu

Photo A

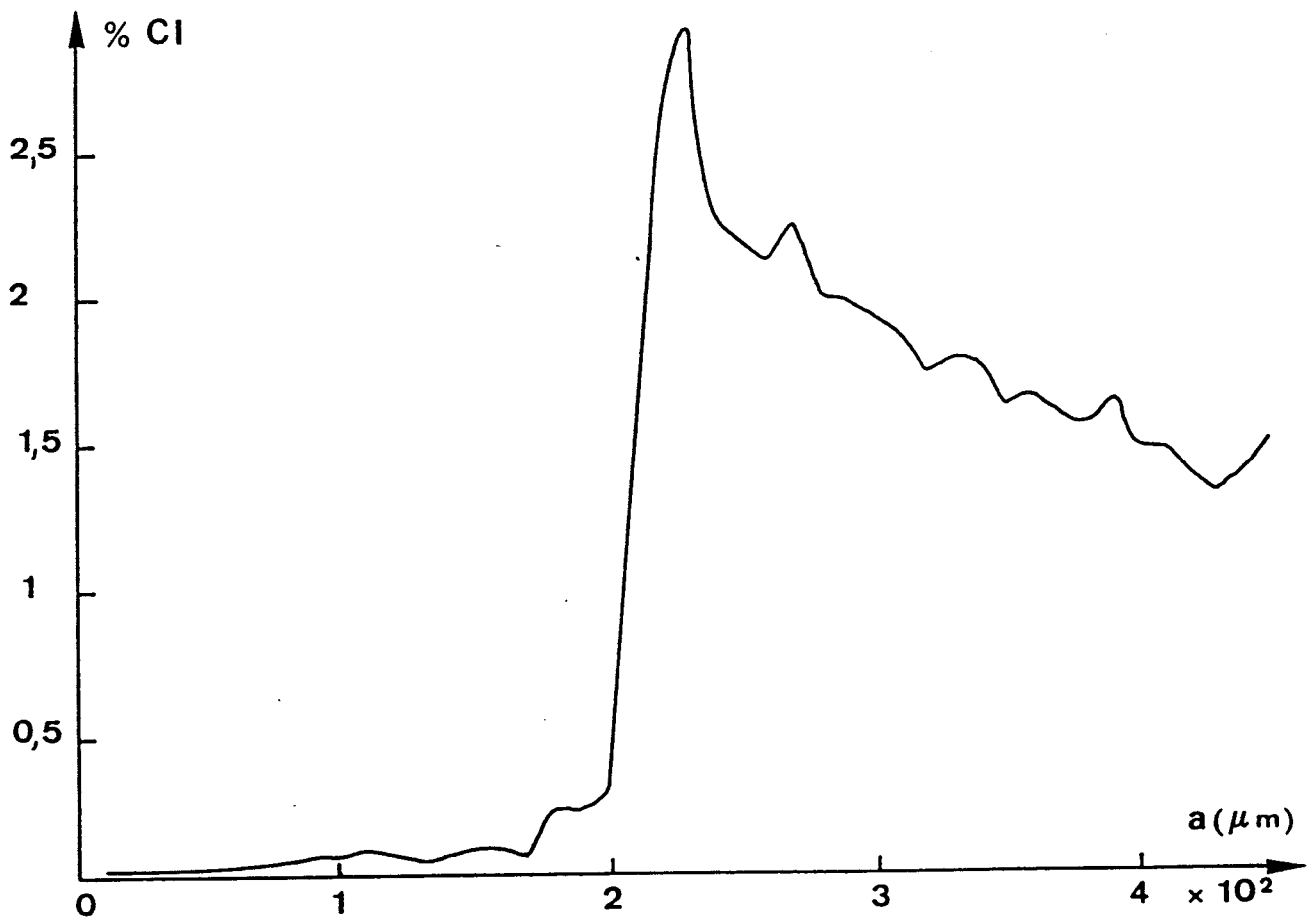
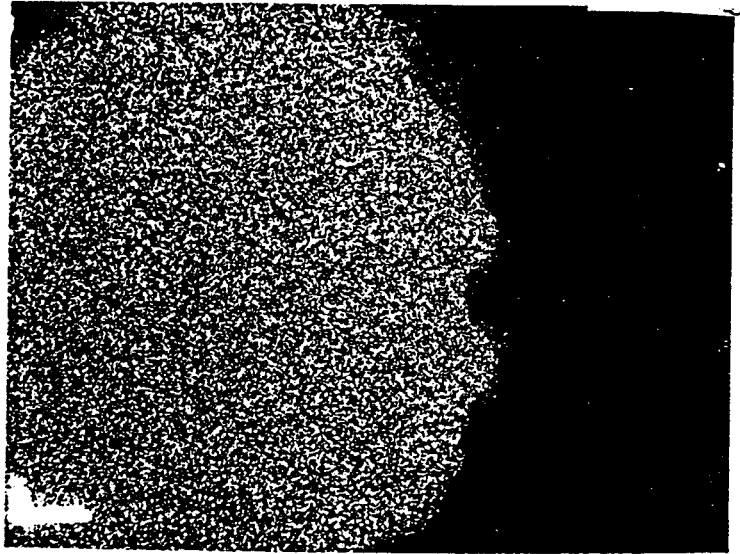


Figure IV-4 : Répartition massique du cuivre dans le polymère
D80/Cu

Photo B

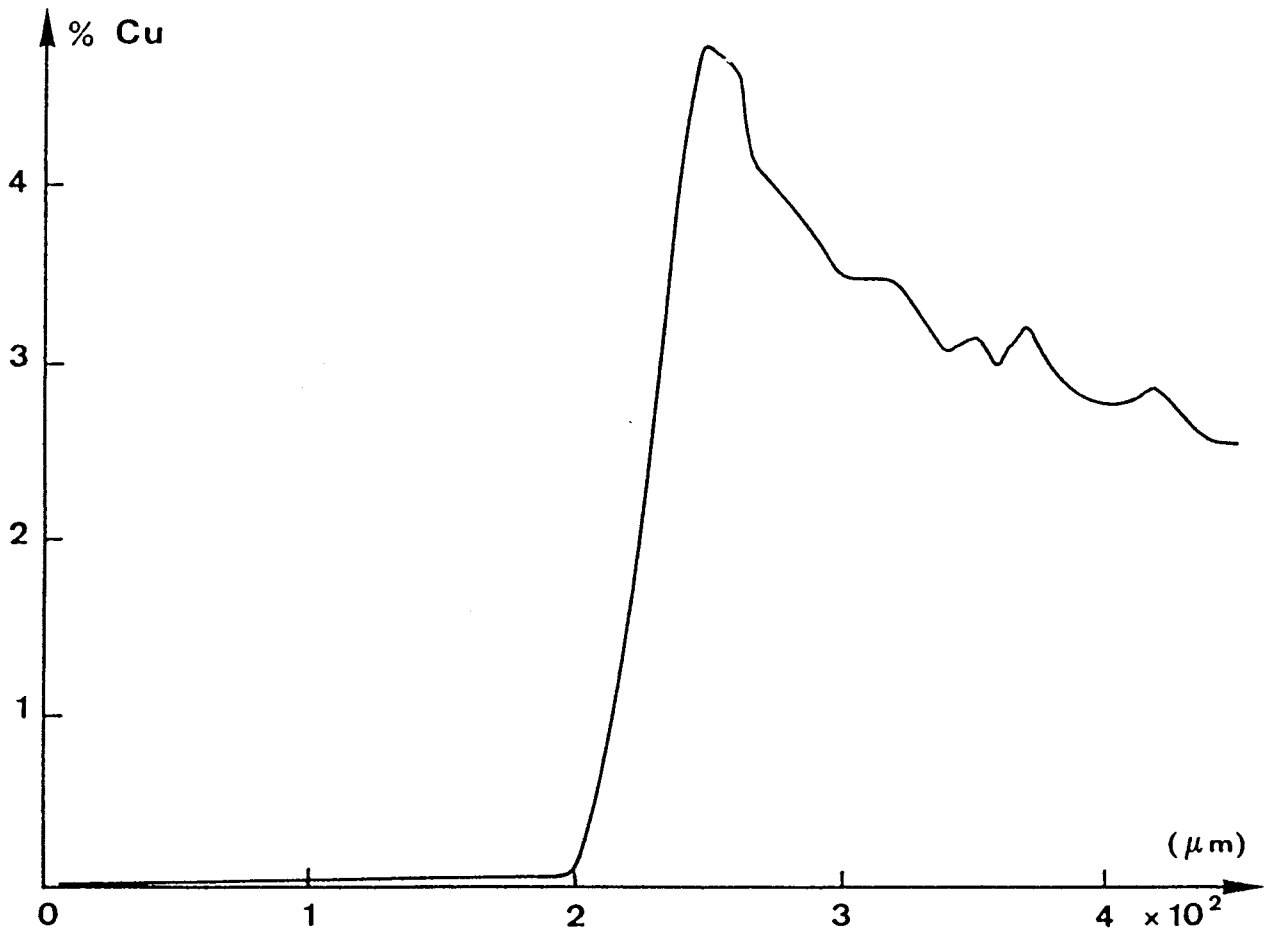
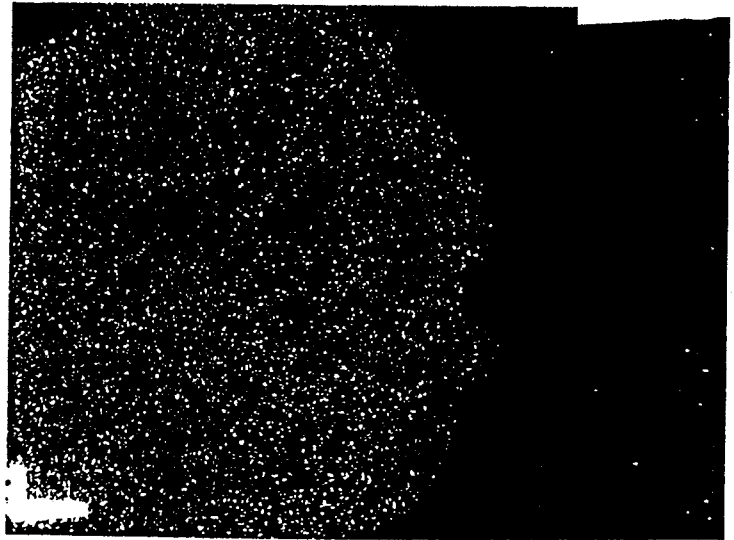


Figure IV-5 : Répartition massique de l'uranium dans le polymère
D80/U

Photo C

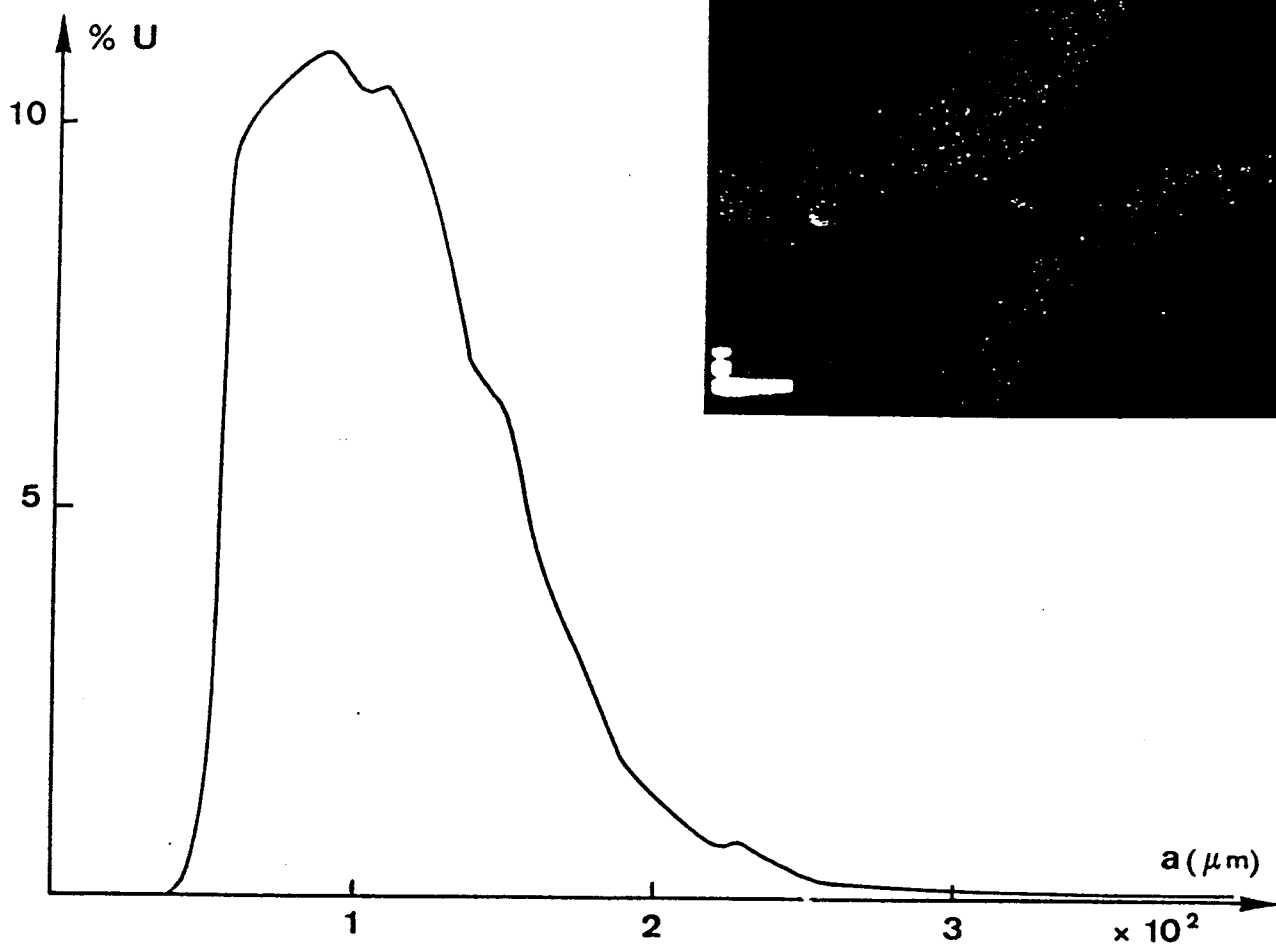


Figure IV-6 : Répartition massique du chlore dans le polymère

D80/U

Photo D

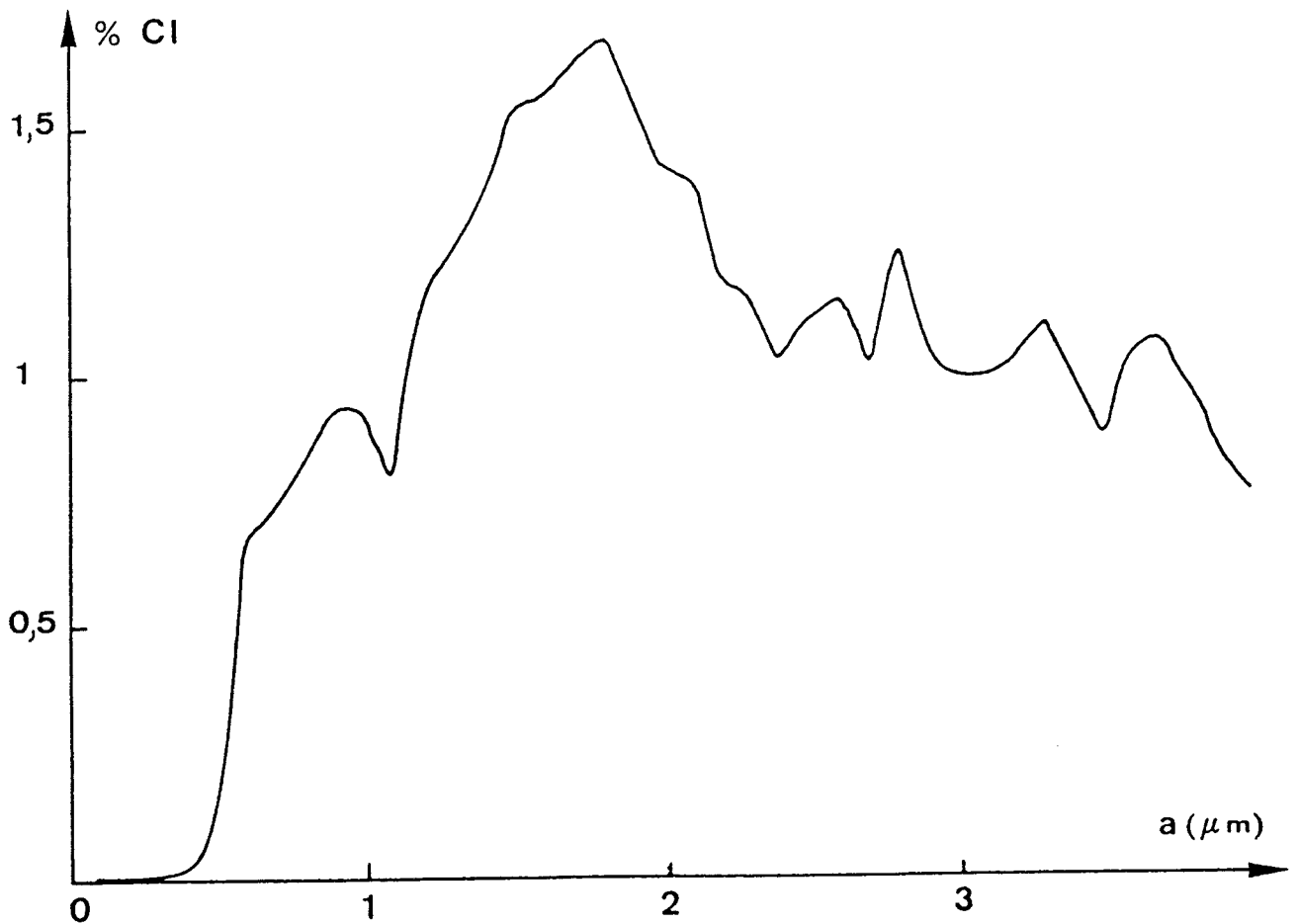
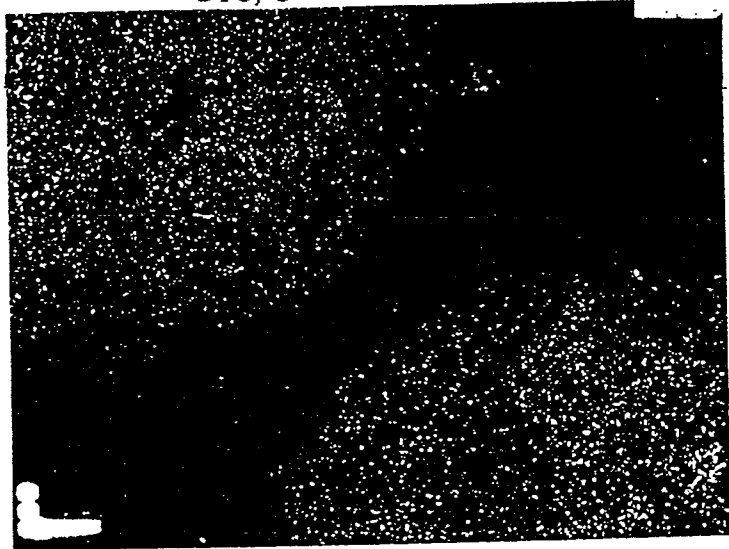


Figure IV-7 : Capacités des résines en fonction du nombre de cycles (fixation/libération)

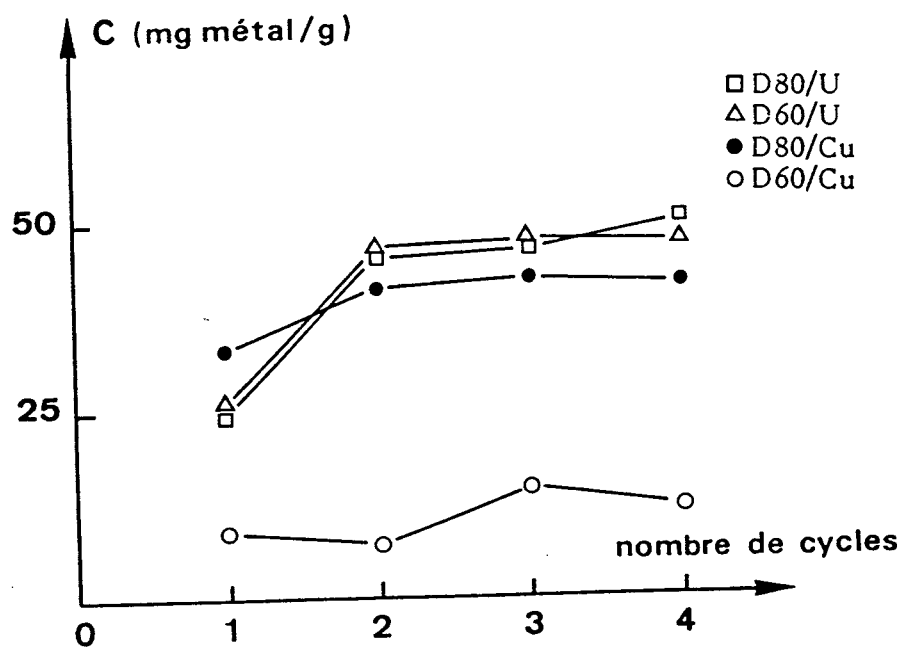
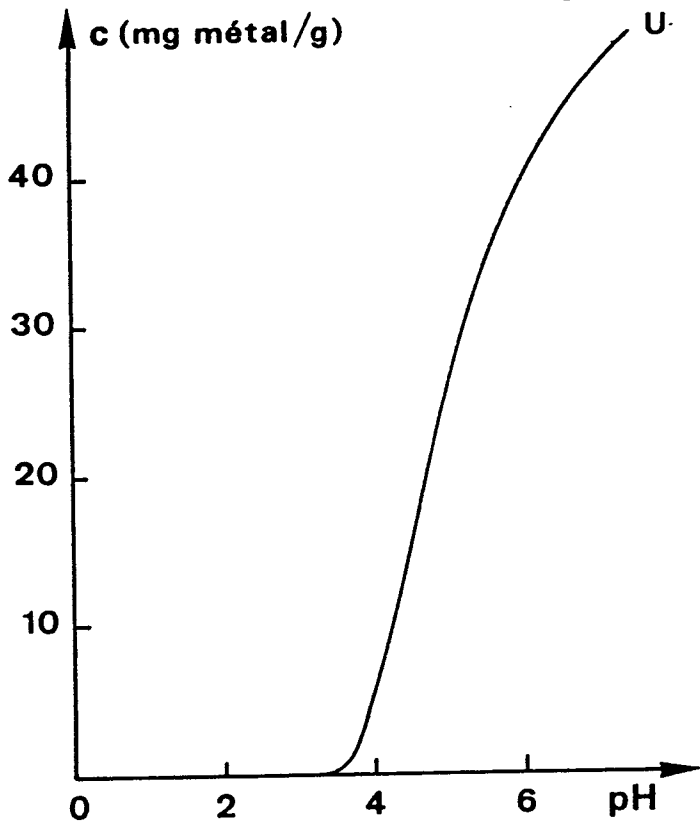
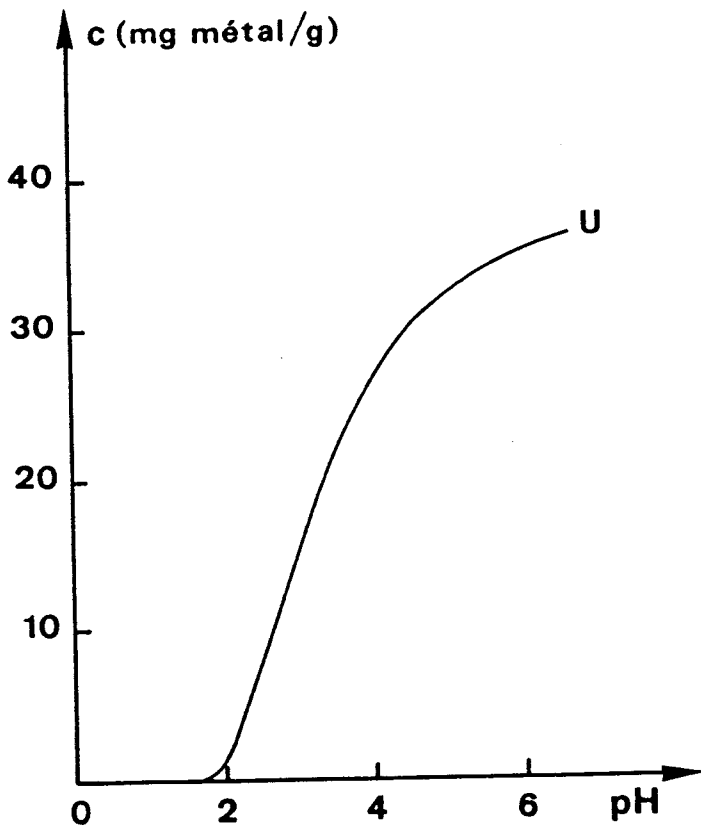


Figure IV-8



G60

Figure IV-9



G6001

Figure IV-10

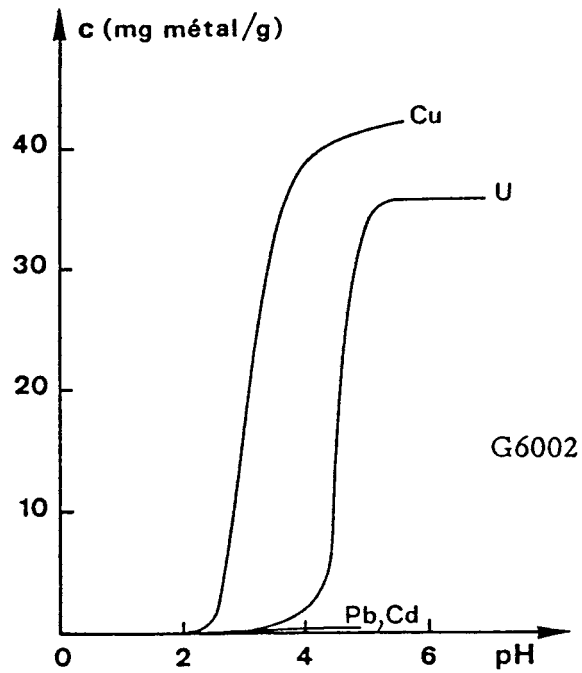


Figure IV-11

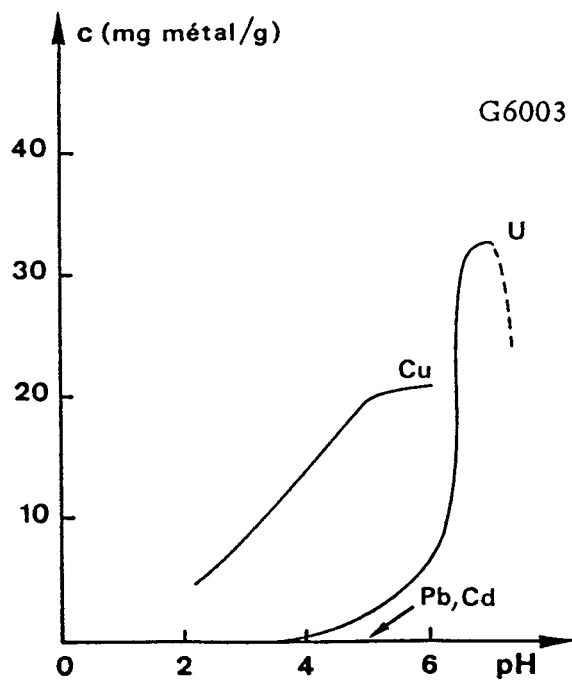


Figure IV-12

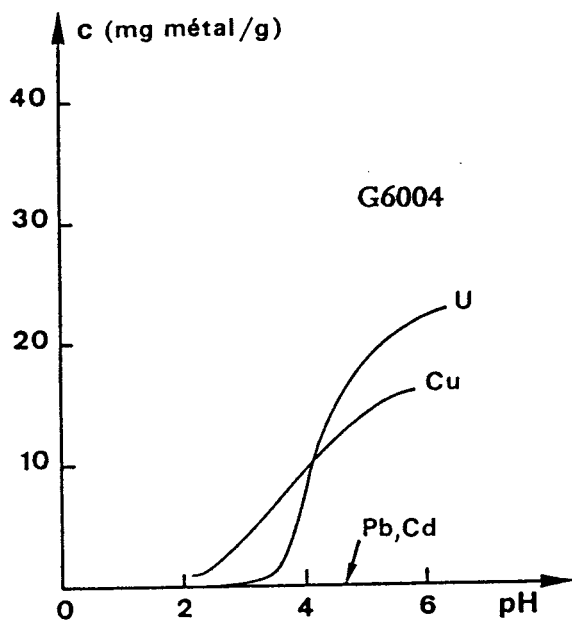


Figure IV-13

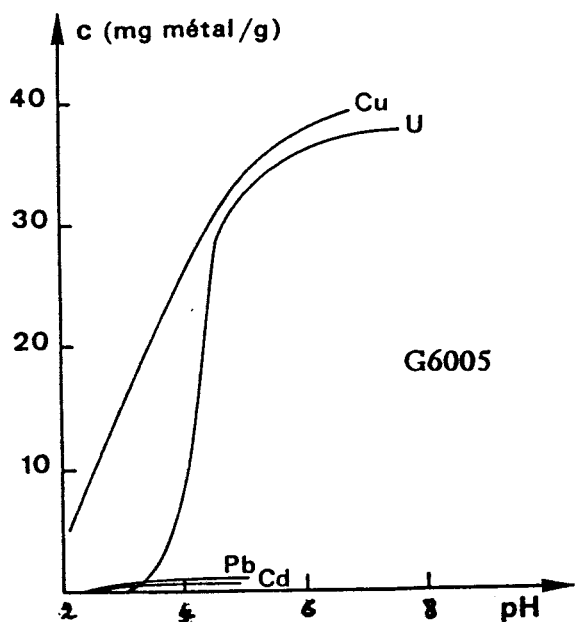


Figure IV-14

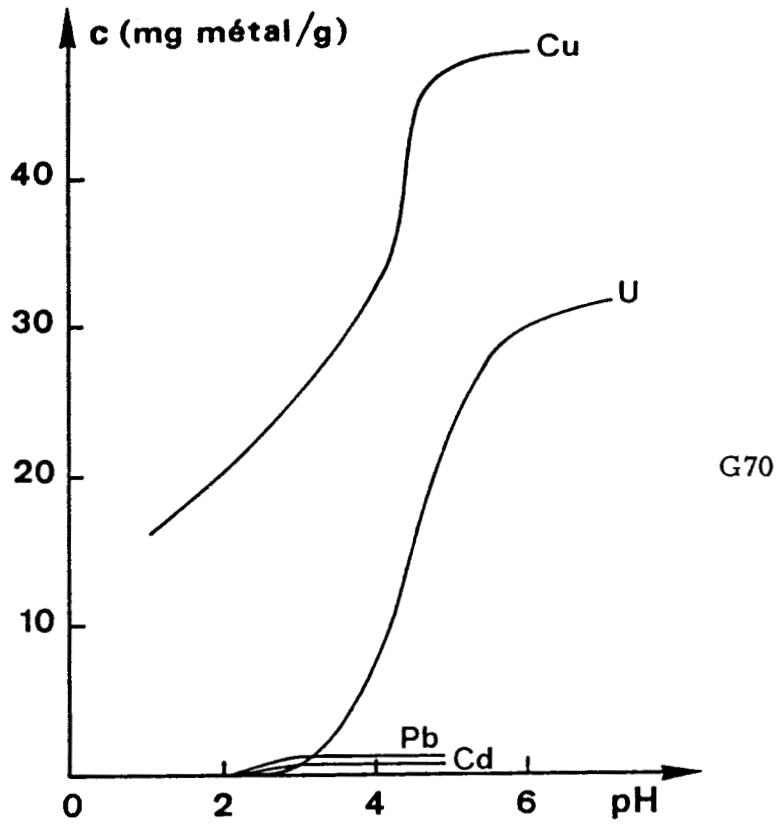
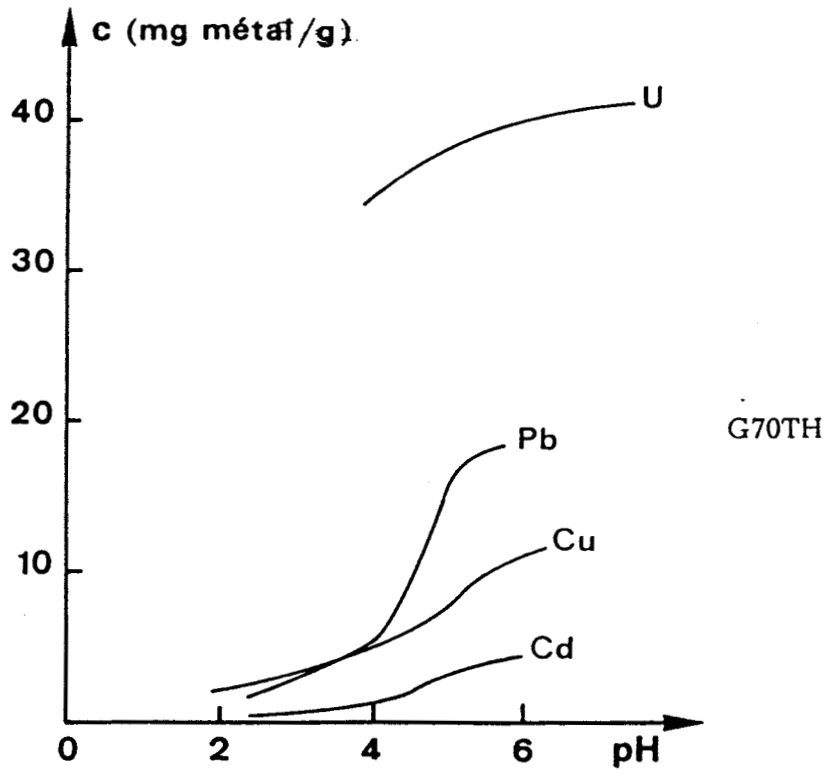


Figure IV-15



Références	Volume poreux	pH minimal
G6001	1,67	2,5
G60	1,38	3,5
G6002	0,8	4
G6003	0,12	5

Tableau IV-2 : pH-minima de complexation de l'uranium dans la série G60xx (% heptane variant)

Figure IV-16 : Répartition massique du chlore (G70/U)

Photo E

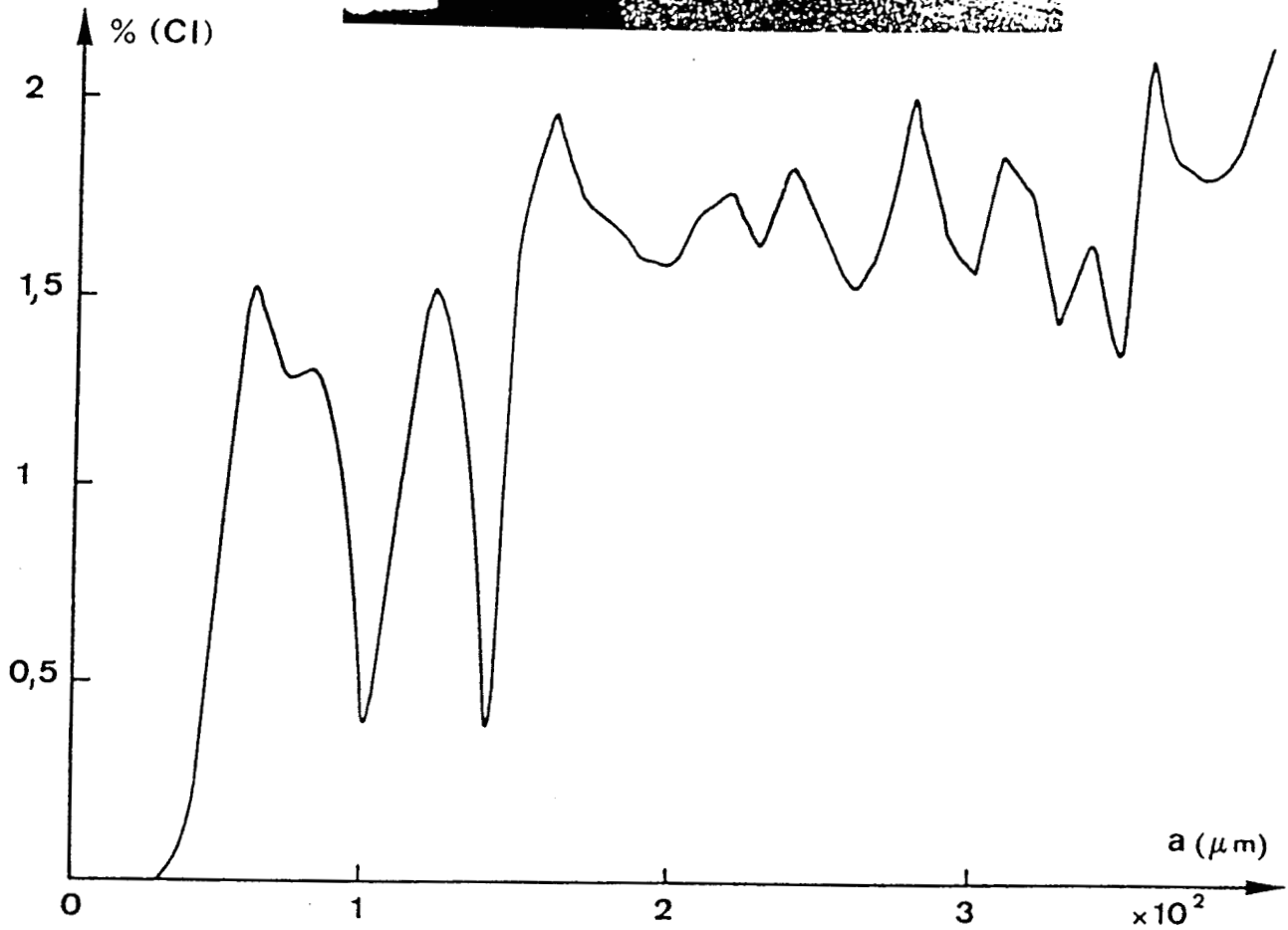
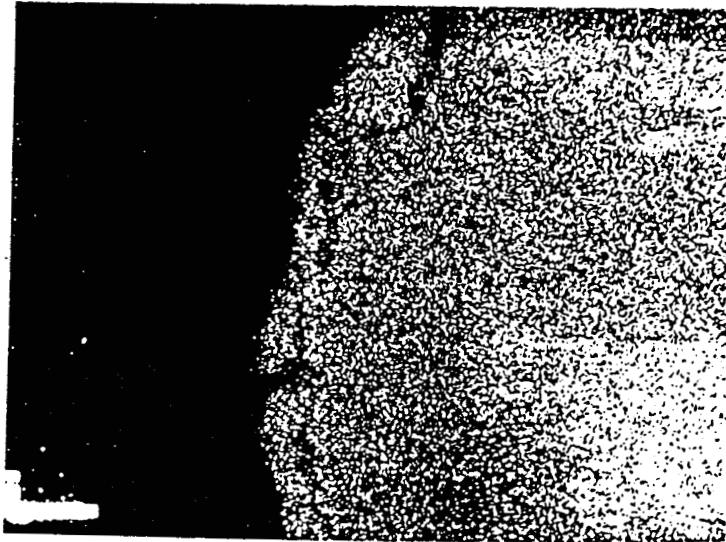


Figure IV-17 : Répartition massique de l'uranium (G70/U)

Photo F

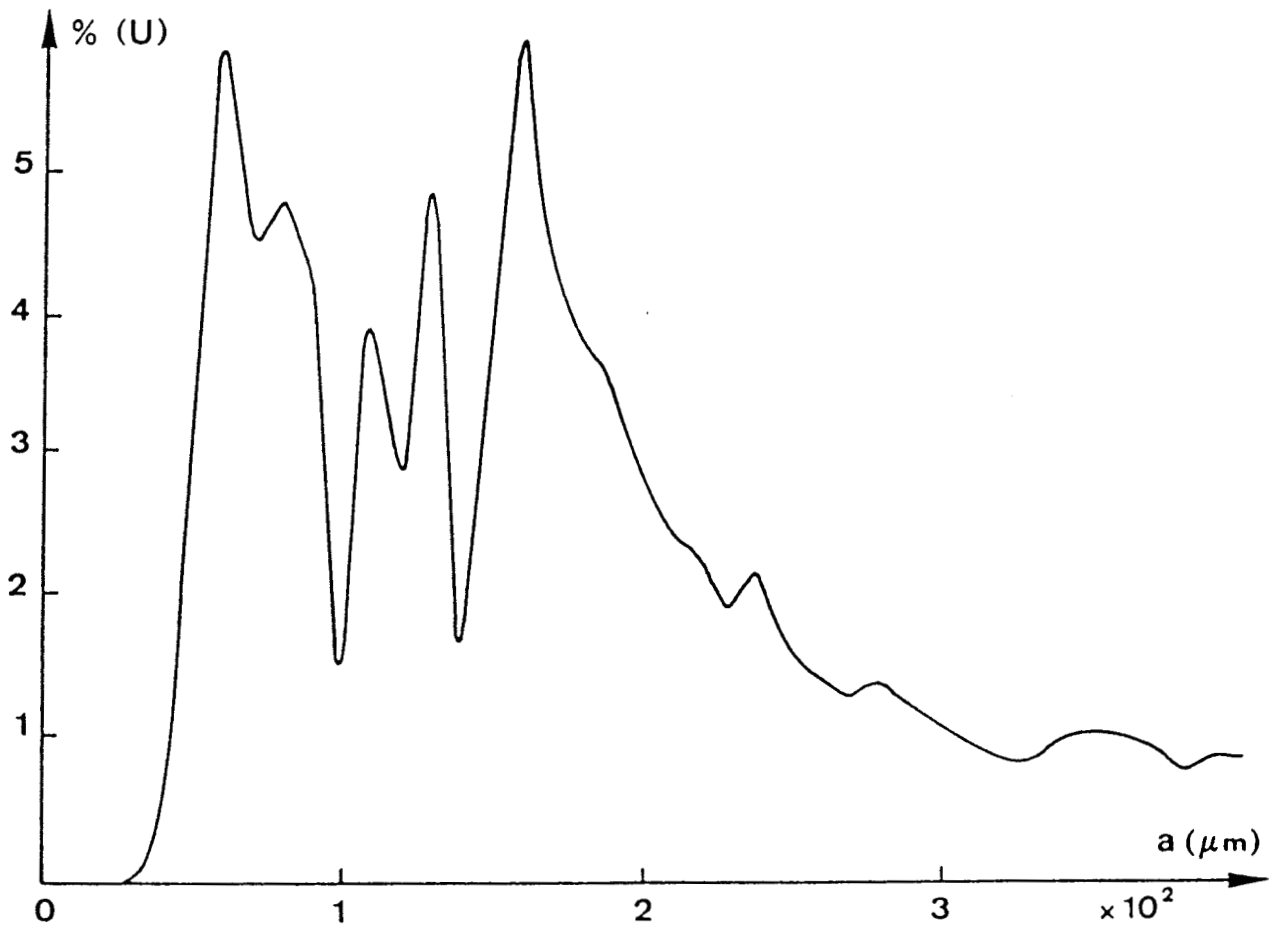


Figure IV-18 : Répartition massique du cuivre (G70/Cu)

Photo G

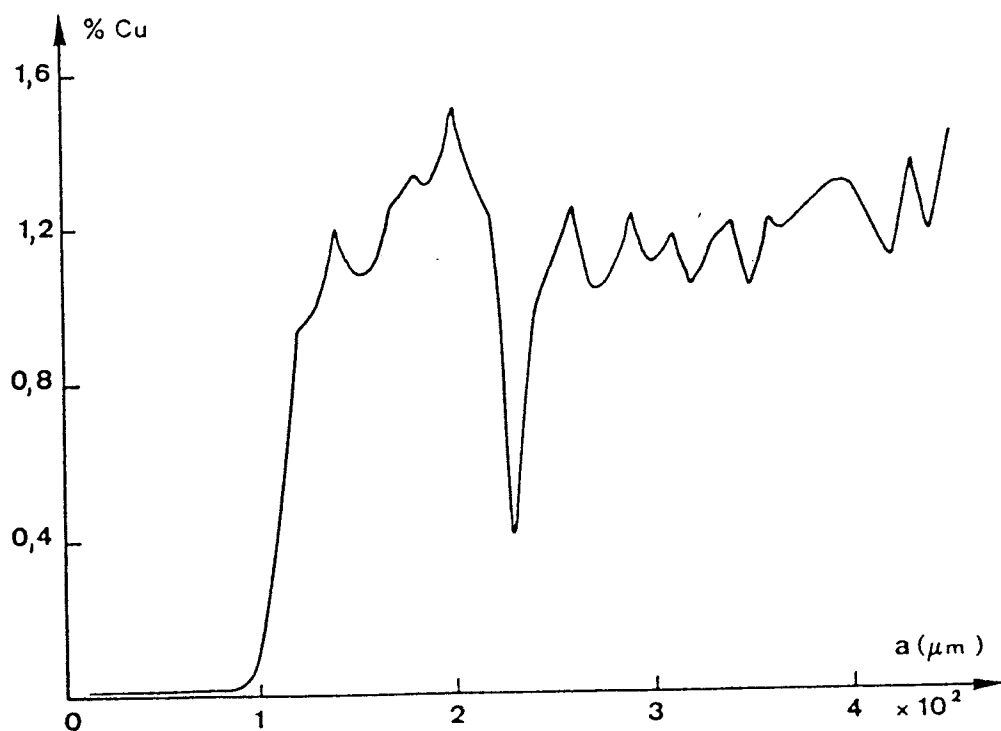
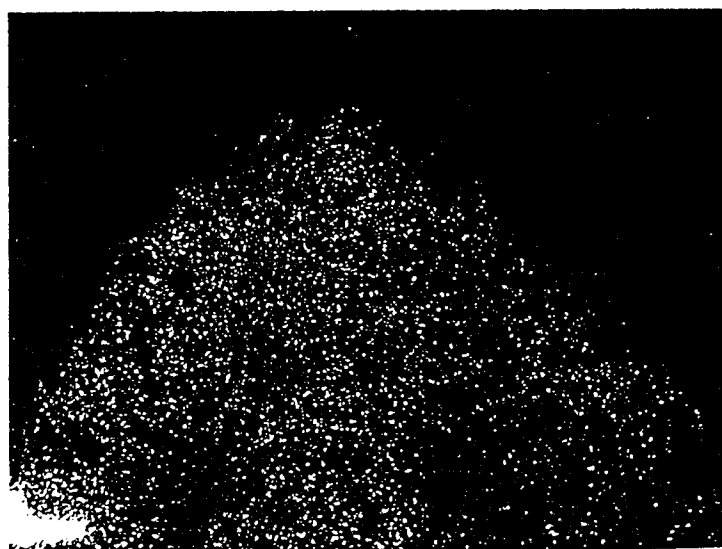
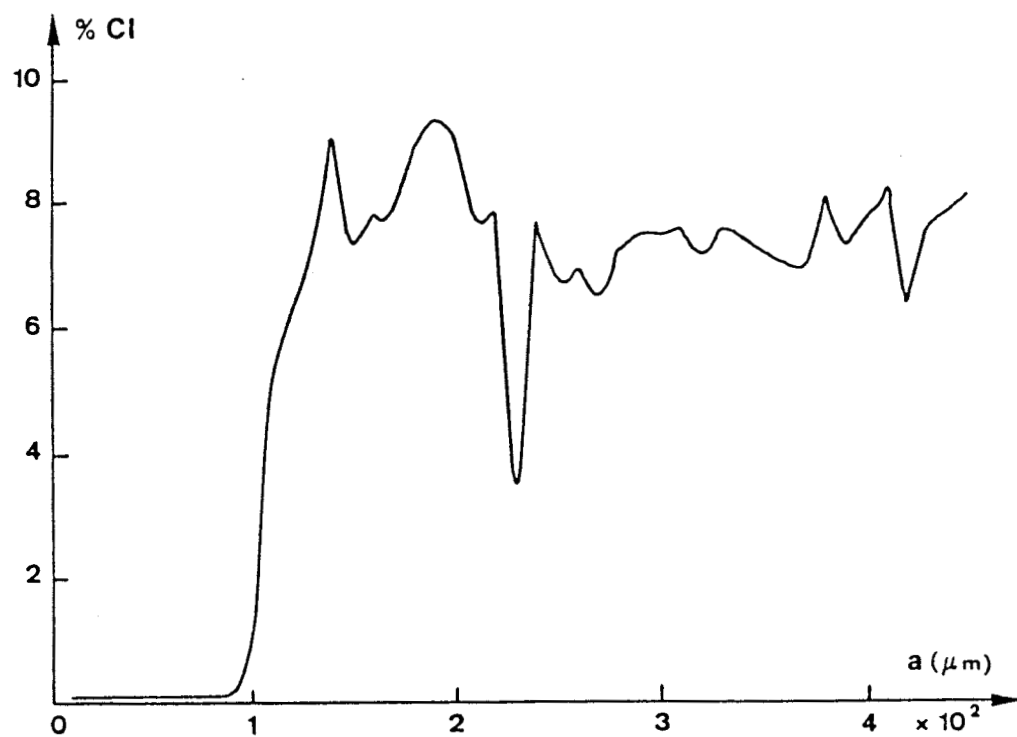
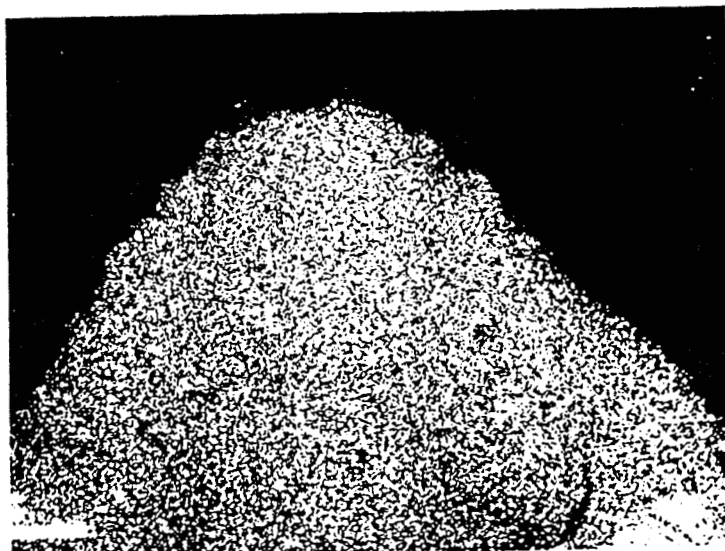


Figure IV-19 : Répartition massique du chlore (G70/Cu)

Photo H



Métal	Cd	Pb	Cu	U
Echantillon	pH	c(mg/g)	pH	c(mg/g)
G60	5	0	5	0
G6001	5	0	5	0
G6002	5	0	5	0
G6003	5	0	5	0
G6004	5	0	5	0
G6005	5	0,5	5	1
G70	5	1	5	0,5
G70TH*	6	4,5	5,5	17,5
			6	11
			6	40
			6	35
			6	35
			7	32
			6	21
			6	36
			7	31
			6	40

*G70 thermolysé sous azote à 195°C pendant 2 heures
 Tableau IV-3 : Capacités maximales des polymères de la série G.

La comparaison du G70 solvolysé et thermolysé donne une sélectivité plus accrue vis à vis de l'uranium pour le produit thermolysé.

Pour apprécier la durée de vie de ces résines plusieurs cycles de complexation - libération ont été effectués sur certains échantillons. Les figures IV-20-IV-26 donnant la capacité en fonction du nombre de cycles de complexation montrent la stabilité des capacités de ces résines.

L'étude du G70 thermolysé montre que la décomposition thermique permet une bonne sélectivité pour l'uranium.

3°/ La série GD

La complexation des quatre métaux étudiés donne les profils capacité -pH suivants (figures IV-27 et IV-28). Nous remarquons l'affinité de ces résines vis à vis de l'uranium, du cuivre tandis qu'elles sont inactives envers le plomb et le cadmium : $Cu-U \gg Pb, Cd$. Les capacités maximales des résines de cette série sont regroupées dans le tableau IV-4.

Les analyses quantitatives (figures IV-29 à IV-32) de la répartition des métaux d'une part et des sites qui n'ont pas réagi d'autre part montrent que le cuivre est chélaté de façon homogène au sein de la bille. Par contre, l'uranium forme une couronne à la périphérie de la bille. La répartition du chlore est homogène dans le cas où le cuivre est complexé tandis qu'elle forme une couronne à l'intérieur de la bille quand l'uranium est complexé.

L'étude de la durée de vie de ces résines (figure IV-33) montre une bonne stabilité en ce qui concerne l'uranium par contre, il y a plus de fluctuation dans le cas où le cuivre est complexé.

4°/ Les séries GM et GA

L'étude de ces deux séries a été effectuée pour voir l'influence du comonomère - l'acide méthacrylique ou le méthacrylate de méthyle par rapport au styrène - sur la capacité de la résine et son affinité vis à vis des métaux étudiés.

Nous constatons pour la série GM que plus il y a de méthacrylate de méthyle au sein des billes, plus l'affinité envers l'uranium est accrue par

Figure IV-20 : Capacités de la résine en fonction du nombre de cycles (fixation/libération)

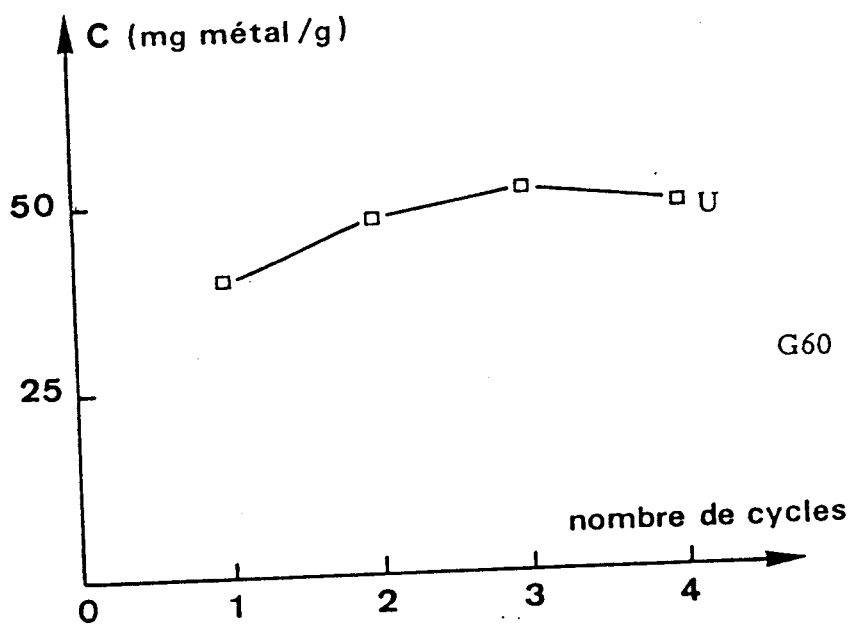


Figure IV-21 : Capacités de la résine en fonction du nombre de cycles
(fixation/libération)

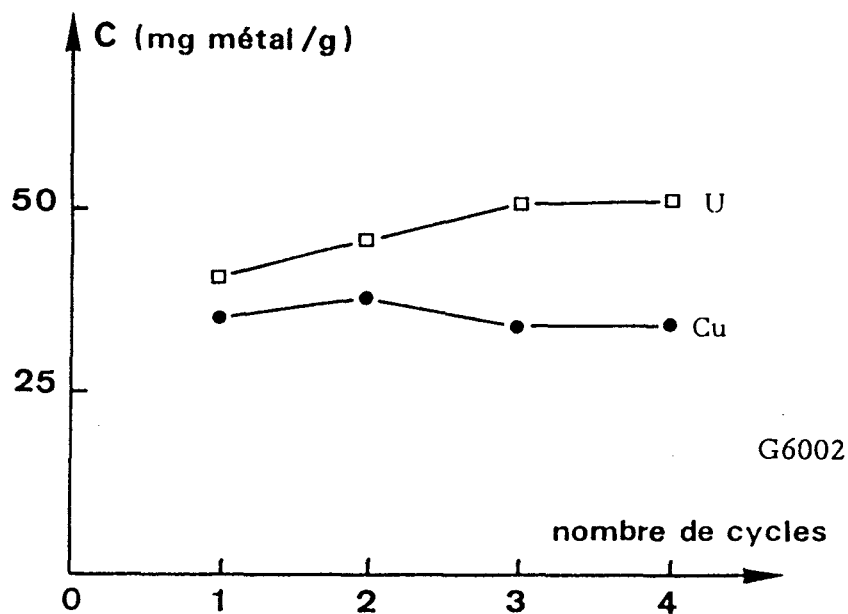


Figure IV-22 : Capacités de la résine en fonction du nombre de cycles
(fixation/libération)

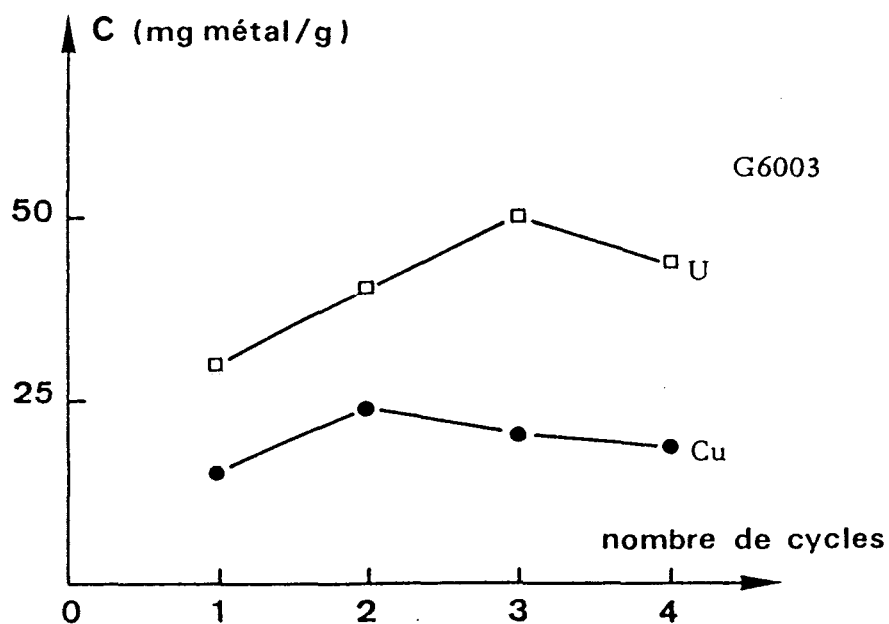


Figure IV-23 : Capacités de la résine en fonction du nombre de cycles
(fixation/libération)

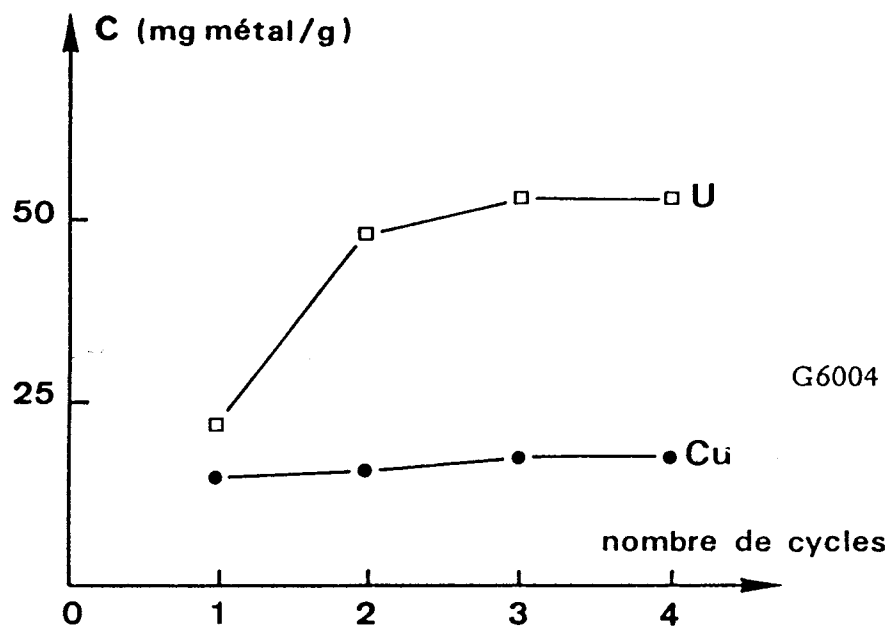


Figure IV-24 : Capacités de la résine en fonction du nombre de cycles
(fixation/libération)

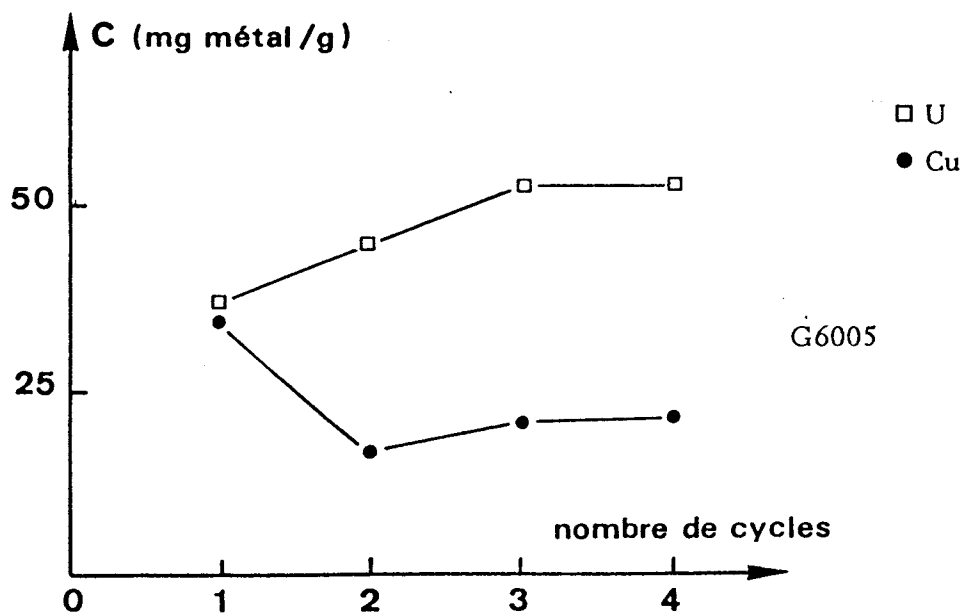


Figure IV-25 : Capacités de la résine en fonction du nombre de cycles
(fixation/libération)

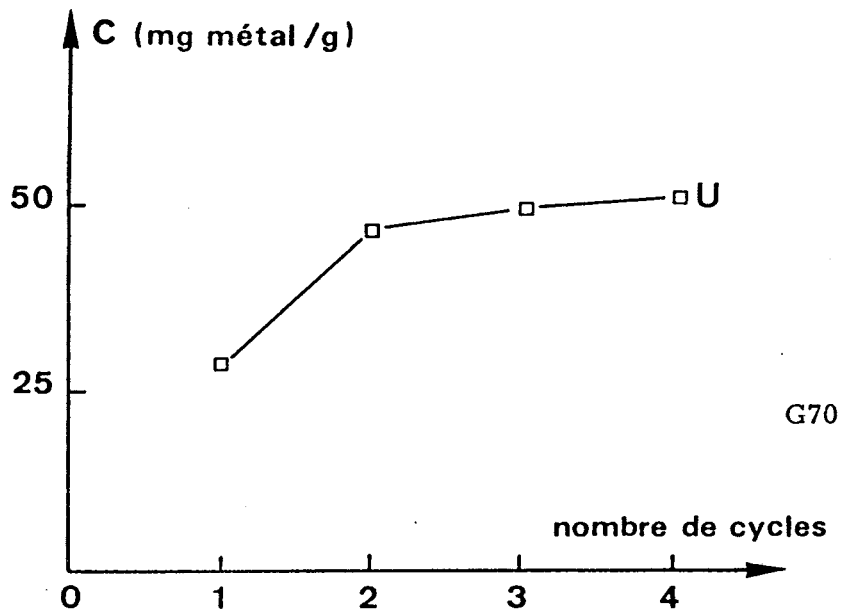


Figure IV-26 : Capacités de la résine en fonction du nombre de cycles
(fixation/libération)

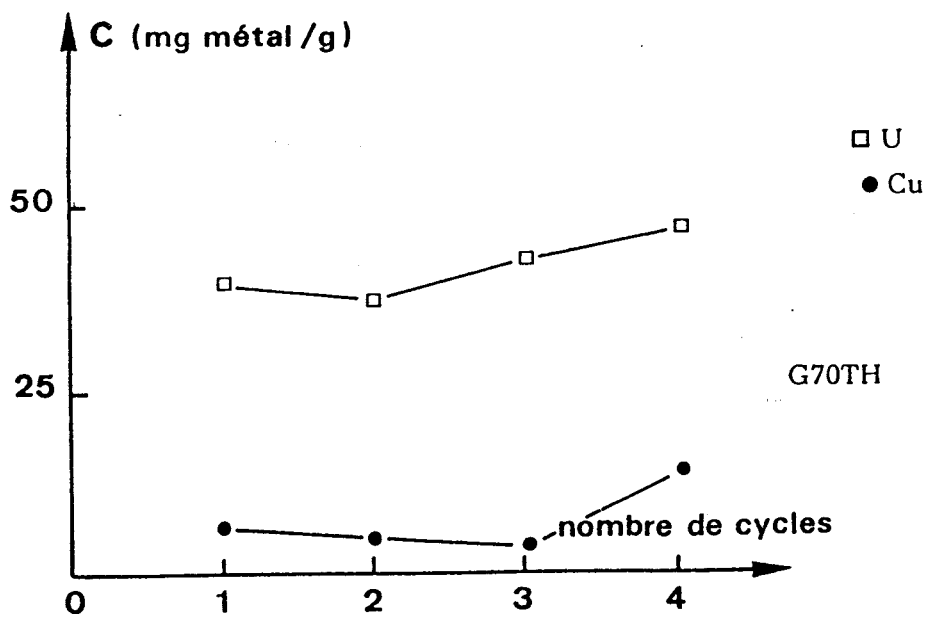


Figure IV-27

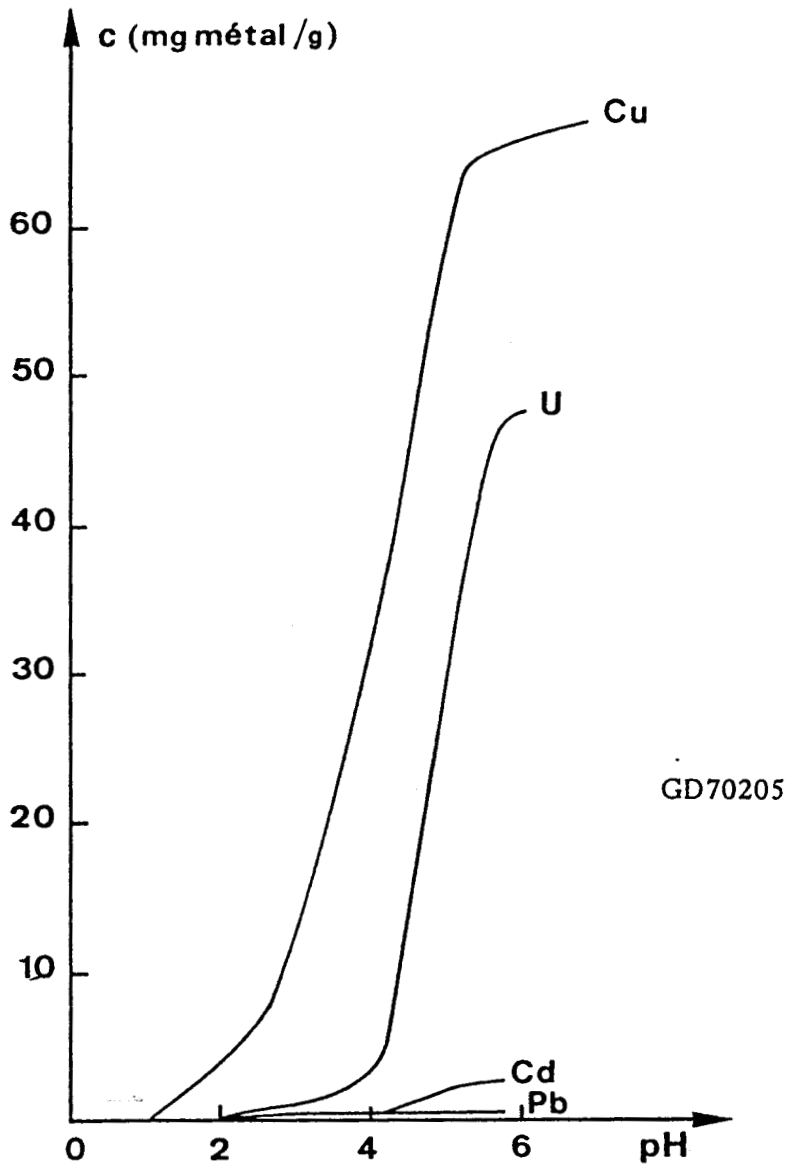
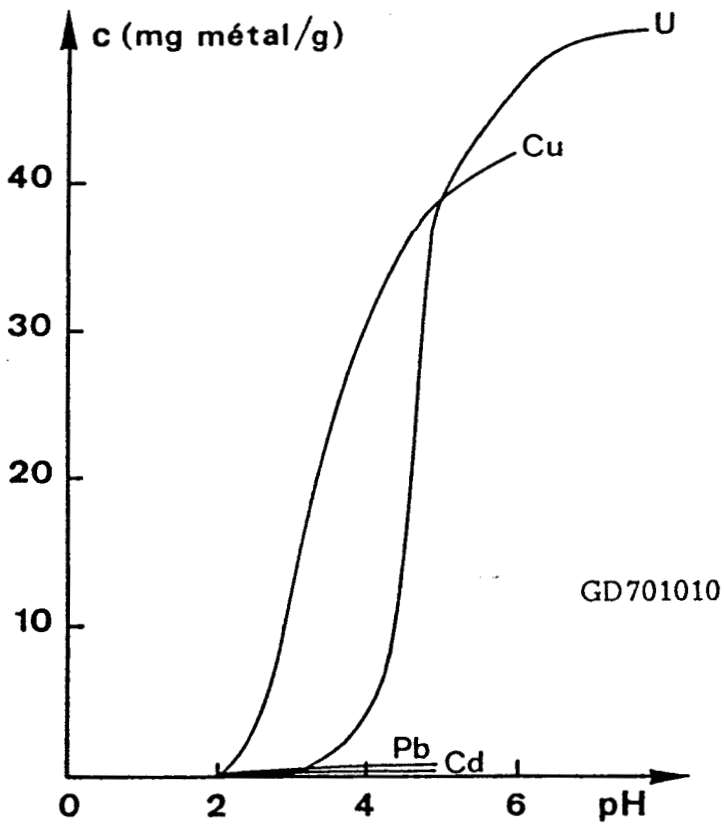


Figure IV-28



Métal	Pb	Cd	Cu	U
Echantillon	pH	c (mg/g)	pH	c (mg/g)
GD70205	5,5	0,5	2,5	6
GD701010	5	0	0	5
			65	6
			39	7
				47
				49,5

Tableau IV-4 : Capacités maximales des polymères de la série GD

Figure IV-29 : Répartition massique du chlore
(GD70205/U)

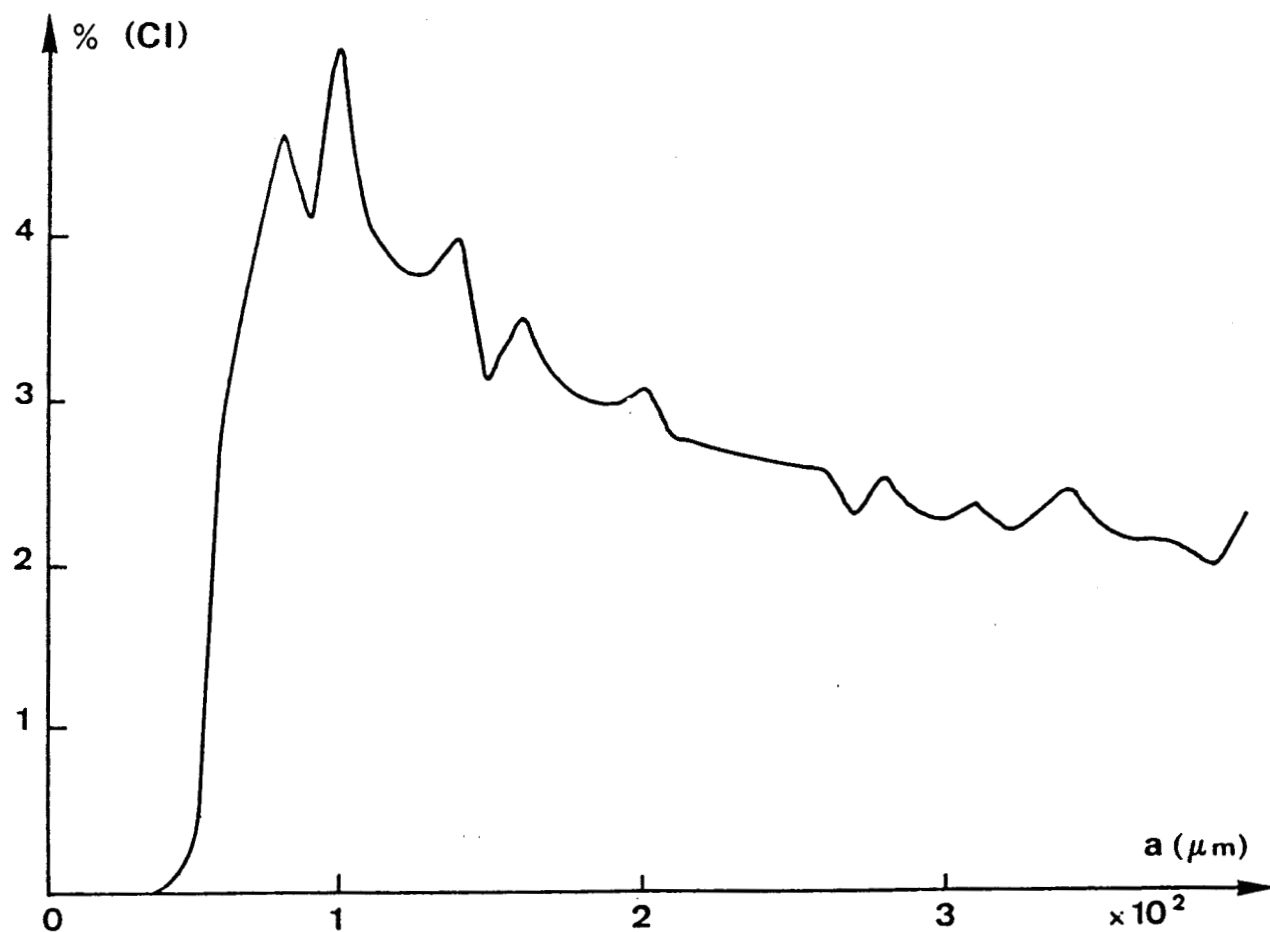
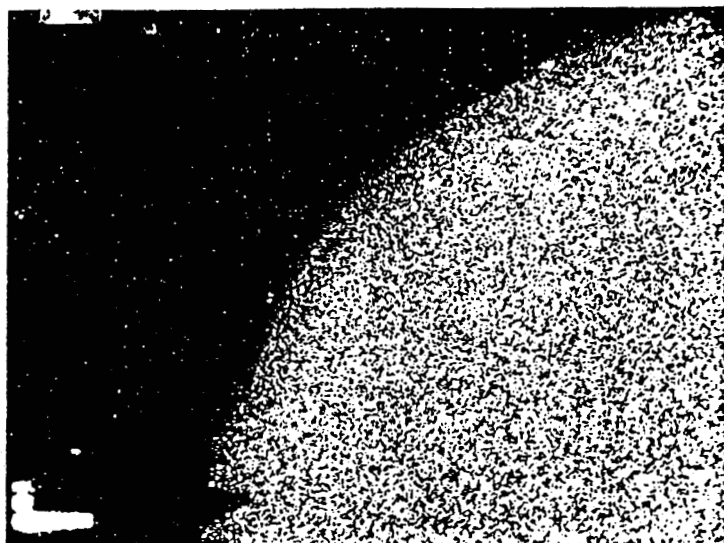


Figure IV-30 : Répartition massique de l'uranium
GD70205/u

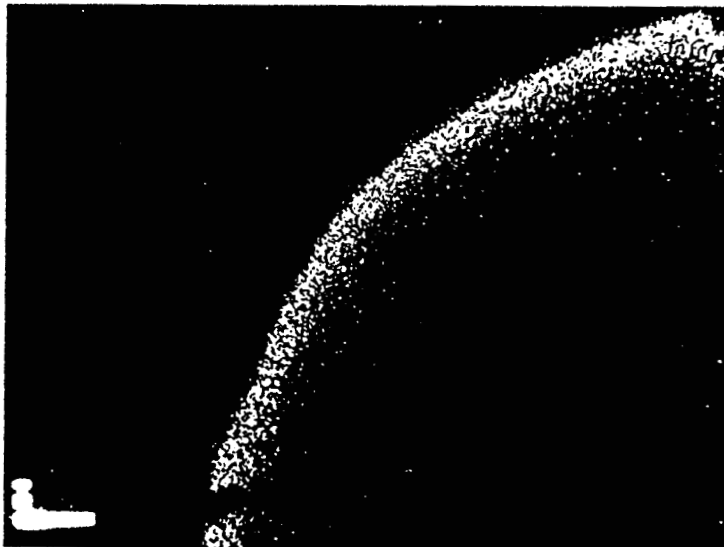
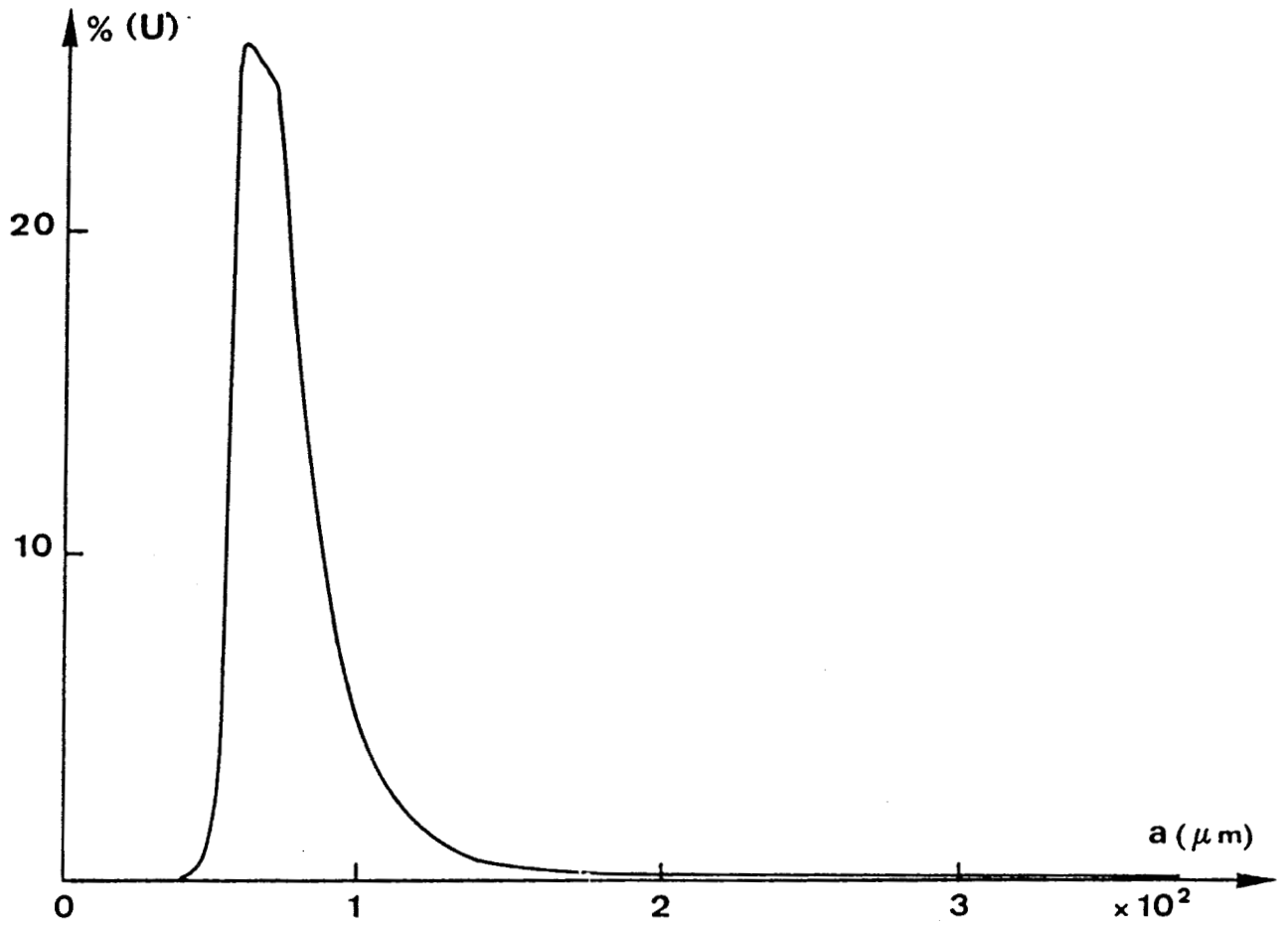


Figure IV-31 : Répartition massique du cuivre
GD70205/Cu

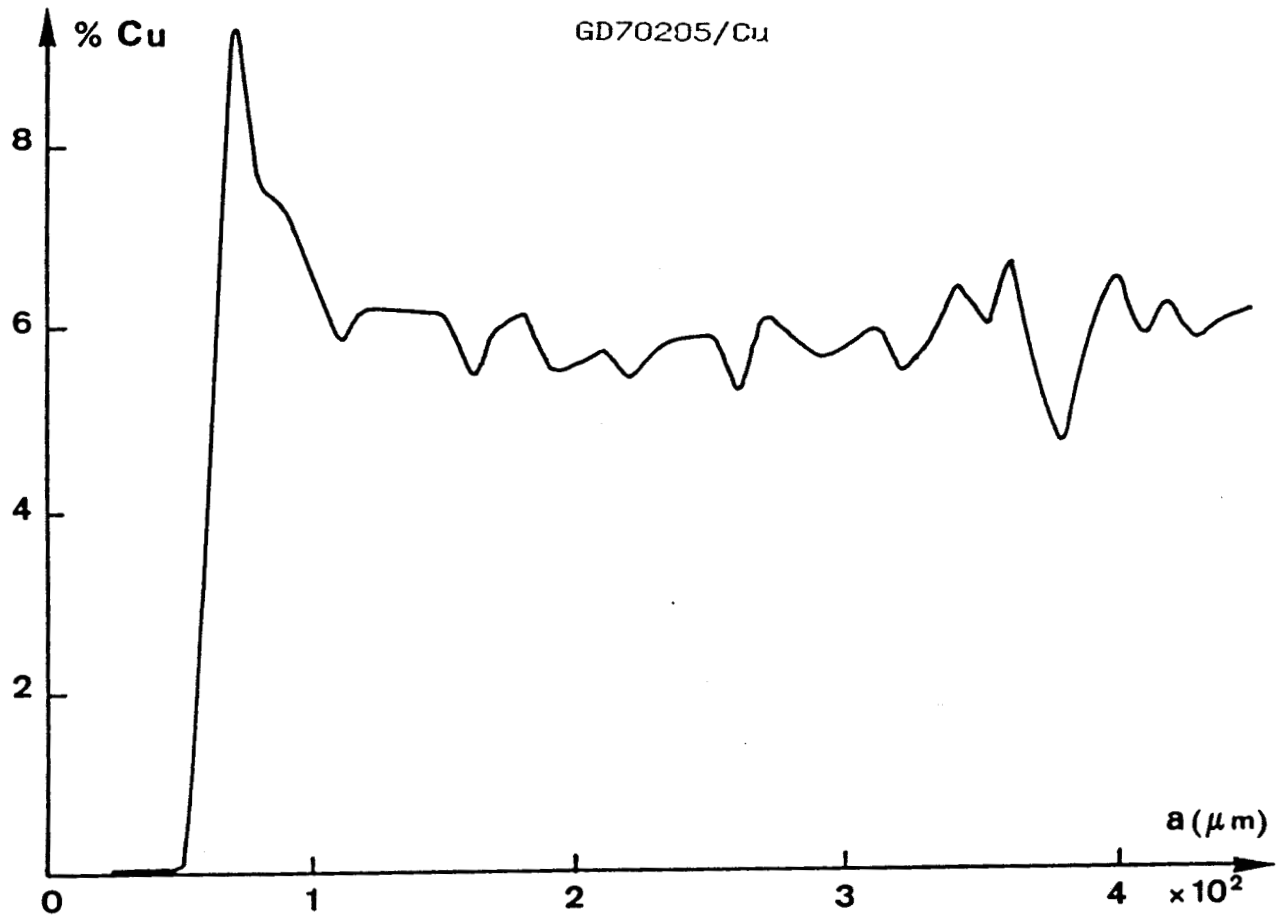


Figure IV-32 : Répartition massique du chlore
GD70205/Cu

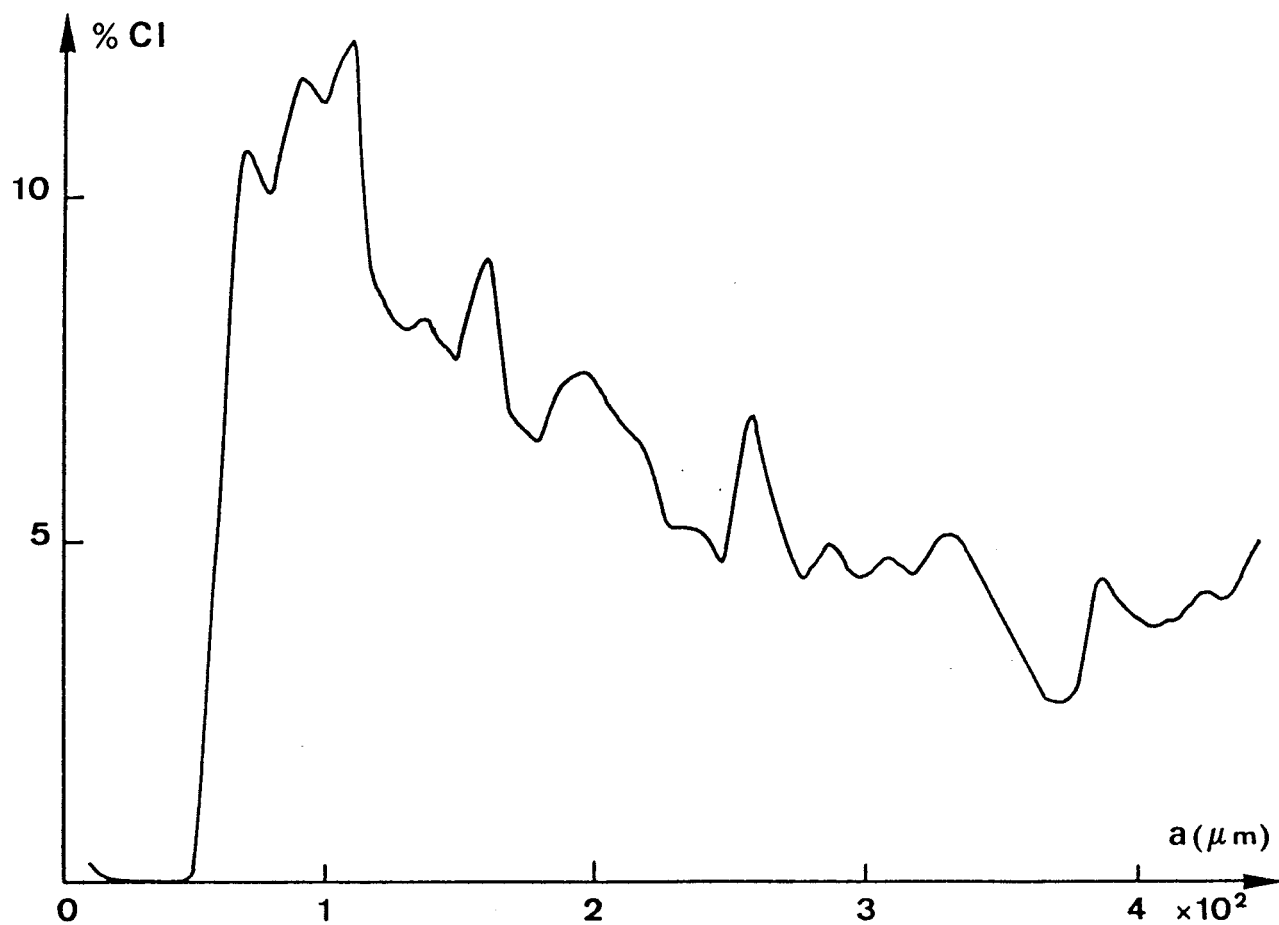
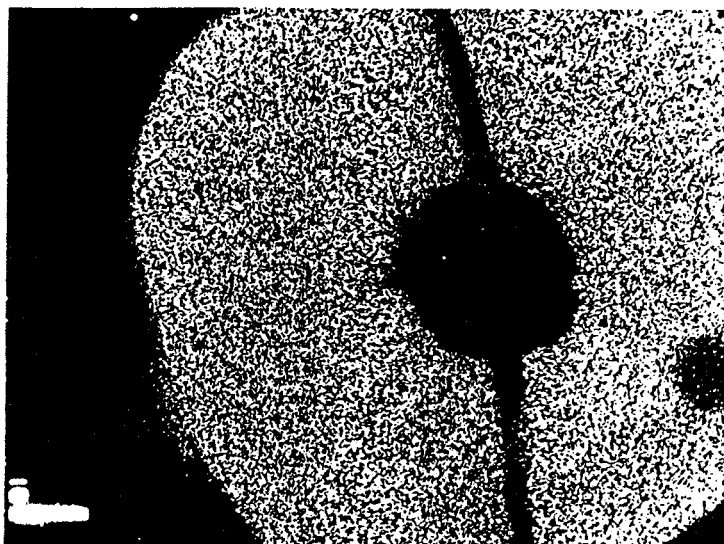
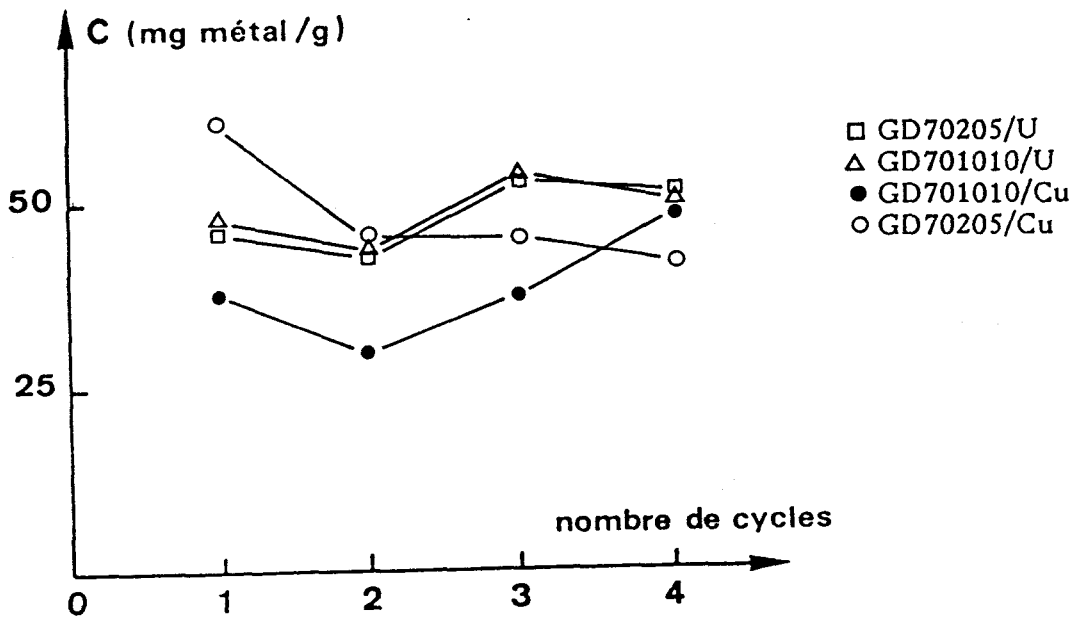


Figure IV-33 : Capacités des résines de la série GD en fonction du nombre de cycles (fixation/libération)



rapport au cuivre (figures IV-34 et IV-35). Ceci permettra de séparer le cuivre de l'uranium à $\text{pH} = 4$ dans le cas du GM60 tandis que cette séparation est presque totale entre $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 7$ pour le GM40 puisqu'il a une faible capacité pour le cuivre.

Le tableau IV-5 regroupe les capacités maximales pour cette série.

L'étude de la durée de vie de ces copolymères montre qu'il y a une stabilité de la capacité démontrant par là leur stabilité physique et chimique. La figure IV-36 regroupe les essais effectués dans cette série.

En ce qui concerne la série GA - acide méthacrylique - on constate que l'affinité vis à vis des métaux change puisque le plomb qui n'est presque pas complexé avec les autres résines est fortement chélaté par les copolymères de cette série. L'affinité vis à vis des métaux étudiés est la suivante : $\text{Pb} > \text{U} > \text{Cu} > \text{Cd}$.

Le tableau IV-6 regroupe les capacités maximales de cette série.

A partir d'une solution contenant ces quatre métaux, il est difficile voire impossible de les séparer ou de récupérer un métal parmi les quatre (Figures IV-37 et IV-38).

L'étude de la durée de vie de ces résines montre la stabilité de la capacité de ces copolymères vis à vis de l'uranium et du cuivre. La figure IV-39 montre la capacité à complexer le métal en fonction du nombre de cycles de complexation.

En résumé, il s'avère que les copolymères non modifiés peuvent être divisés en deux groupes selon l'affinité de ces derniers envers les métaux étudiés :

- copolymères dont le comonomère est le styrène ou le méthacrylate de méthyle (séries G, D, GD et GM) qui ont une affinité pour le cuivre et l'uranium et qui ne complexent pas le plomb et le cadmium dans le domaine de pH étudié.

- copolymères dont le comonomère est l'acide méthacrylique (série GA) qui ont une affinité croissante pour le cadmium, le cuivre, l'uranium et le plomb, donc qui ne sont pas sélectifs vis à vis des métaux étudiés.

Figure IV-34

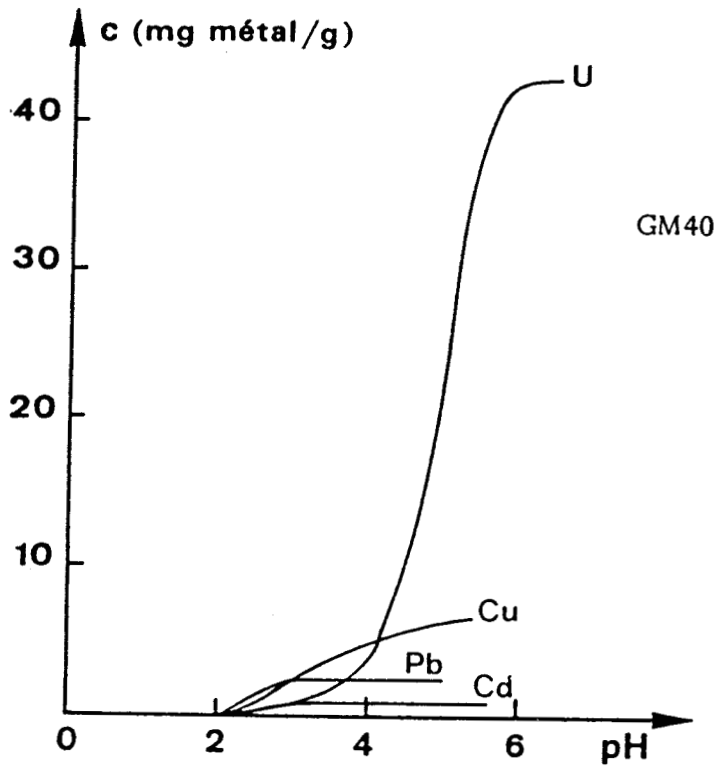
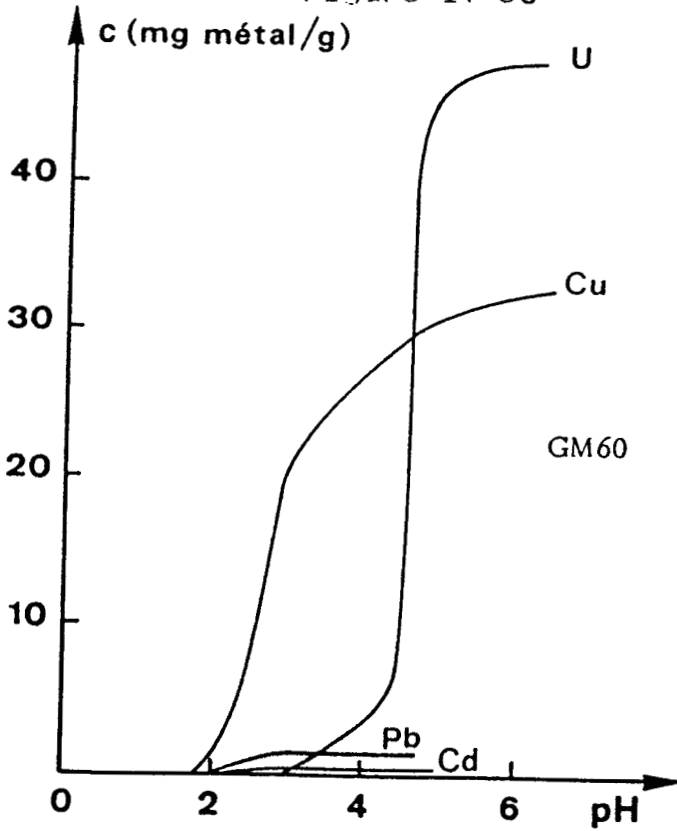


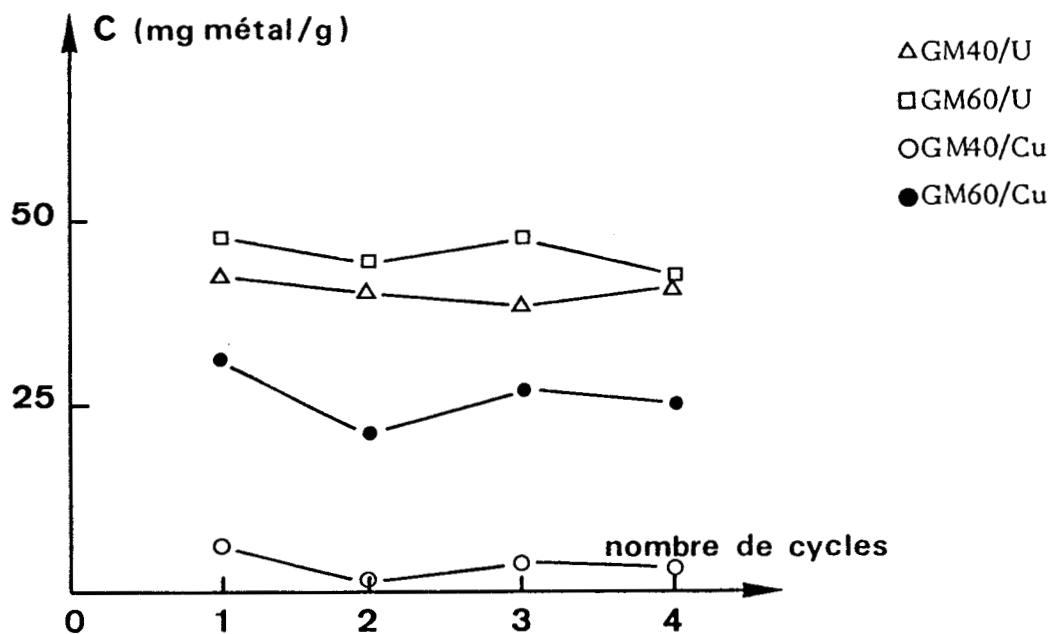
Figure IV-35



Métal	Pb	Cd	Cu	U			
Echantillon	pH	c(mg/g)	pH	c(mg/g)			
	pH	c(mg/g)	pH	c(mg/g)			
GM40	5	2	5	1	5	6	42,5
GM60	5	1,5	5	0,5	6	32	47,5

Tableau IV-5 : Capacités maximales des polymères de la série GM.

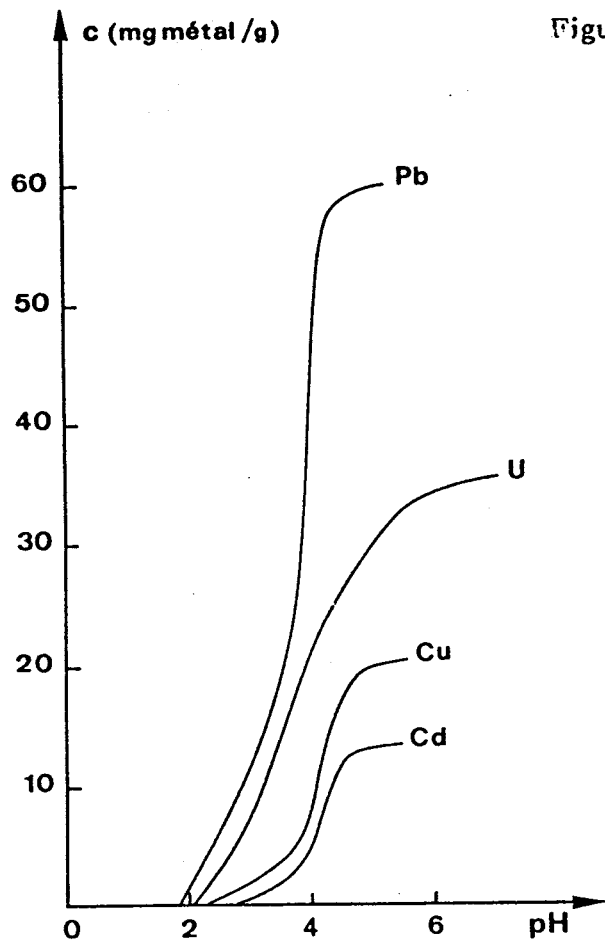
Figure IV-37 : Capacités des résines de la série GM en fonction du nombre de cycles (fixation/libération)



Métal	Pb	Cd	Cu	U
Echantillon	pH	c(mg/g)	pH	c(mg/g)
	pH	c(mg/g)	pH	c(mg/g)
GA40	5	59,5	5	20
GA60	5	41	5	13,5
				6
				6,5
				34
				25

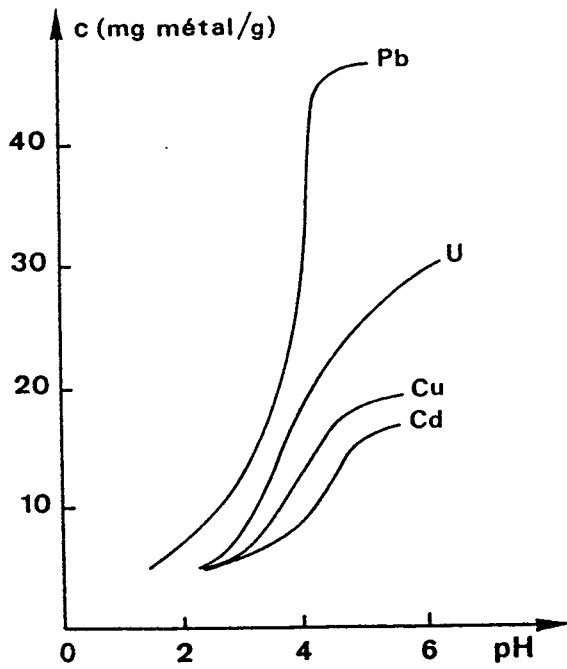
Tableau IV-6 : Capacités maximales des polymères de la série GA.

Figure IV-37



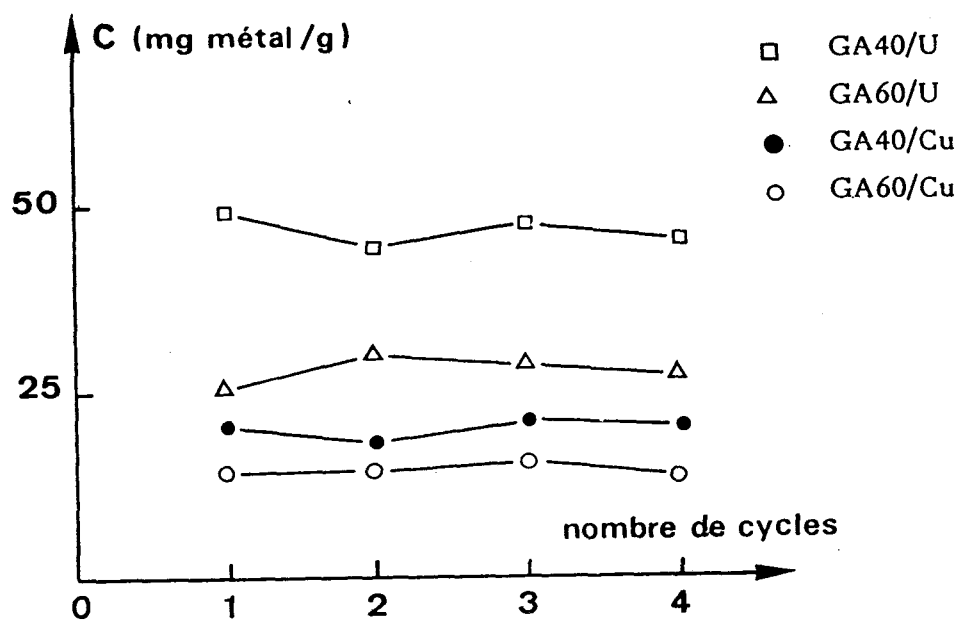
GA40

Figure IV-58



GA60

Figure IV-39 : Capacités des résines de la série GA en fonction du nombre de cycles (fixation/libération)



B/ POLYMERES MODIFIES

Nous avons testé trois résines commerciales afin de les comparer aux résultats obtenus avec nos polymères modifiés.

Les caractéristiques chimiques et texturales des résines commerciales sont regroupées dans le tableau IV-7.

Les copolymères modifiés ont été essentiellement complexés avec l'uranium. Dans le cas des copolymères contenant des groupements aminophosphoniques, nous constatons que la capacité augmente quand le taux de transformation des fonctions augmente. Les figures IV-40-41 donnent les profils capacité-pH des copolymères étudiés ainsi que ceux de la résine C467.

Nous remarquons l'indépendance de la capacité des résines à complexer l'uranium dans le domaine de pH étudié, que ce soit pour les copolymères modifiés ou la résine commerciale.

Le tableau IV-8 regroupe les capacités maximales de cette série de polymères.

Les analyses qualitatives et quantitatives (photos IV I-K et figures IV-42 et IV-44) montrent la formation d'une couronne à la périphérie de la bille pour l'uranium par contre le taux de phosphore est faible à la périphérie de la bille (sur la longueur de la couronne formée par l'uranium). Le taux de phosphore augmente en dehors de la couronne et reste constant. L'étude de la durée de vie d'un des copolymères modifiés (G70P3) montre que la capacité est presque inchangée (figure IV-45).

Les polymères modifiés par le disulfure de carbone portant des groupements dithiocarbamates, la complexation de l'uranium avec les polymères modifiés et la résine commerciale ES465 a donné les profils capacité-pH (figures IV-46 et IV-47). Ces profils montrent la dépendance de la capacité des copolymères au pH de la solution. Le tableau IV-9 regroupe les capacités maximales des copolymères modifiés et la résine commerciale ES465.

Les capacités des copolymères modifiés sont comparables sinon supérieures à celle de la résine commerciale.

Référence	Type de polymère	Groupelement fonctionnel	V_p (cm ³ /g)	S_{SP} (m ² /g)	\bar{r} (Å)	r_{max} (Å)
ES465	Polystyrène	-	0,79	52	304	743
ES466	macroporeux	aminodiacétique	0,56	24	467	497
C467	réticulé au DVB	aminophosphonique	0,67	15	893	1230

Tableau IV-7 : Caractéristiques texturales des résines texturales.

Figure IV-40

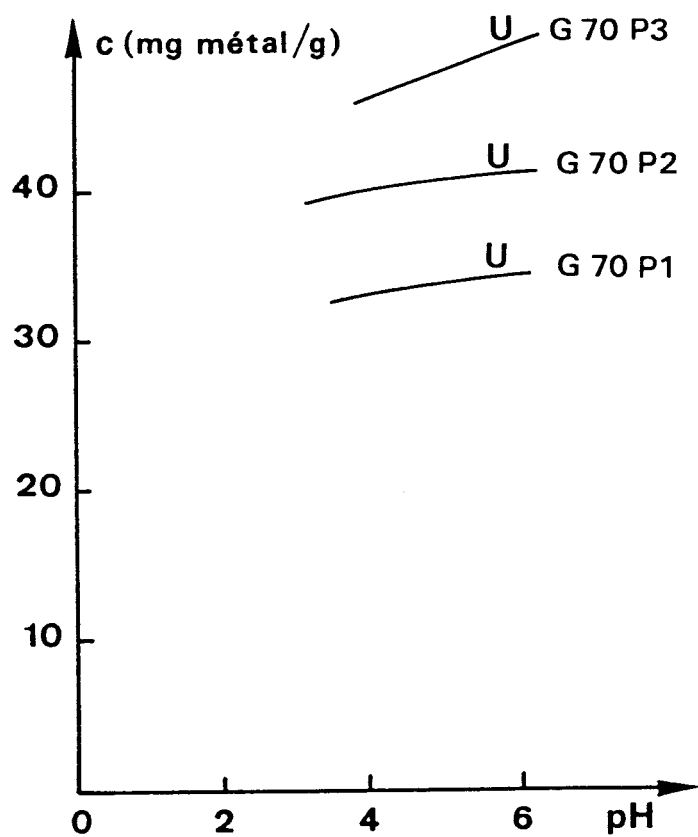
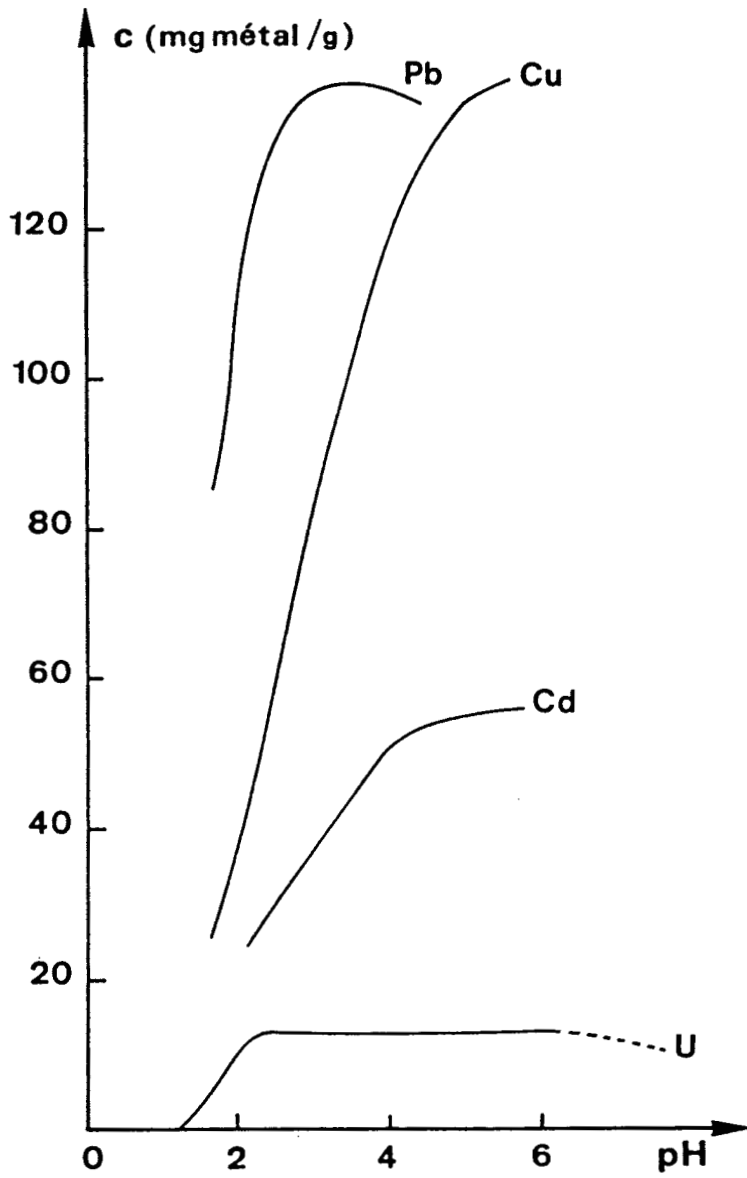


Figure IV-41



C467

Echantillon	G70P1	G70P2	G70P3	C467
pH	6	6	6	6
C (mgU/g)	34	41	49	13

Tableau IV-8 : Capacités maximales des polymères aminophosphoniques

Figure IV-42 : Répartition massique du chlore
(polymère G70P2/U)

Photo I

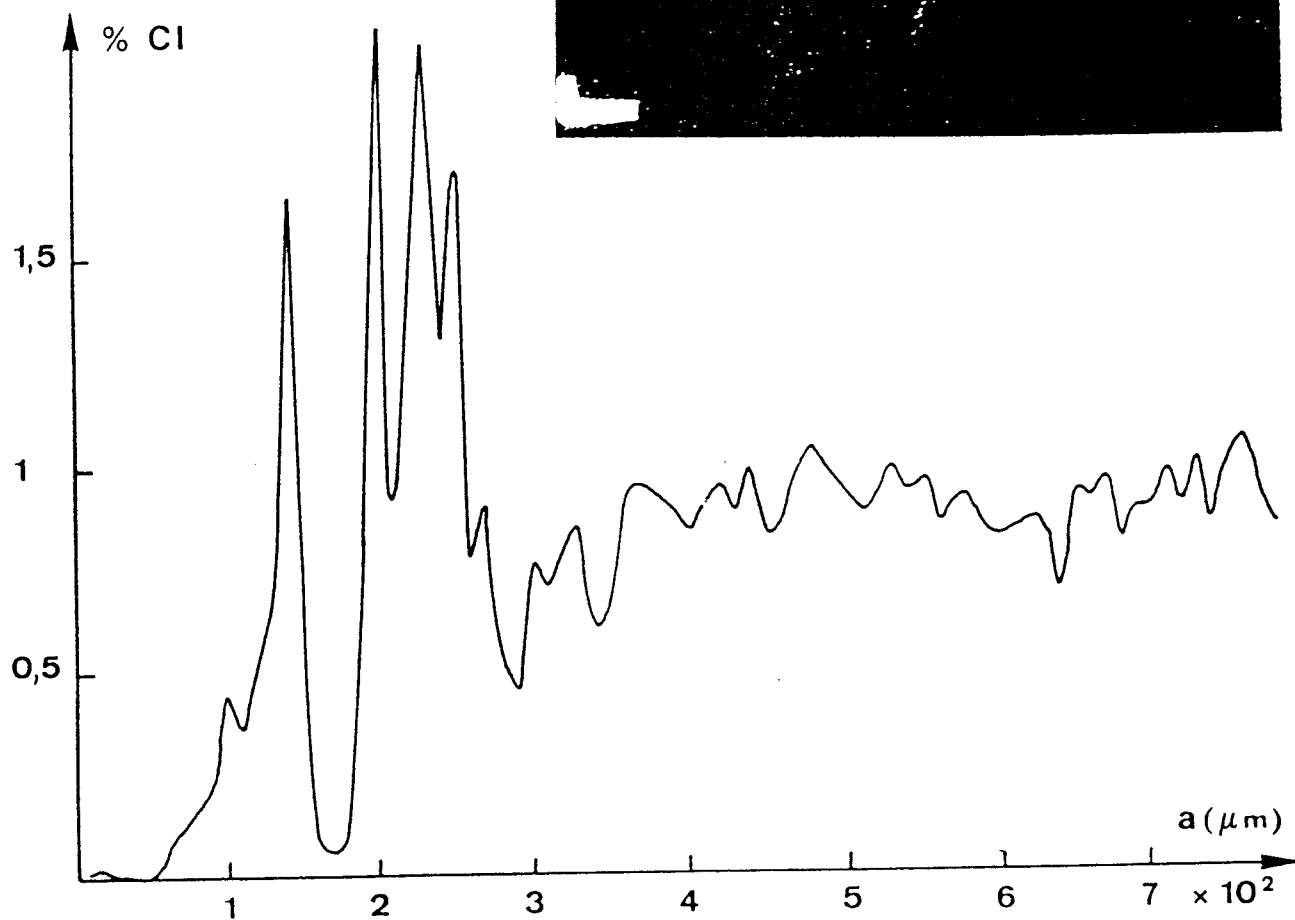
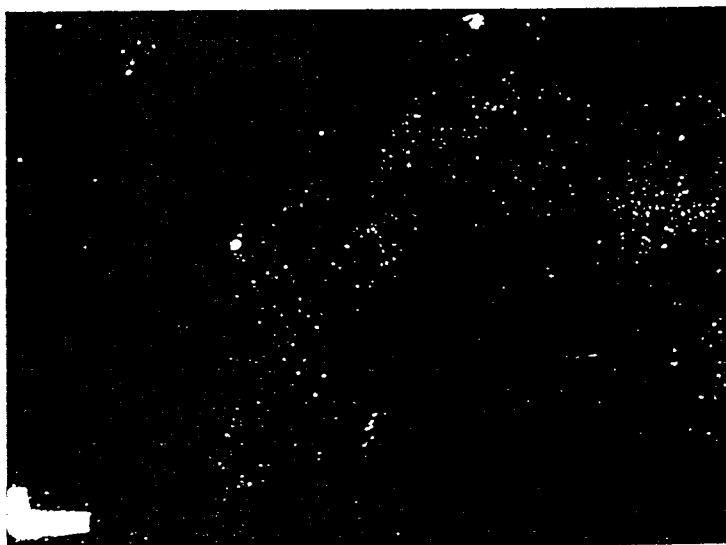
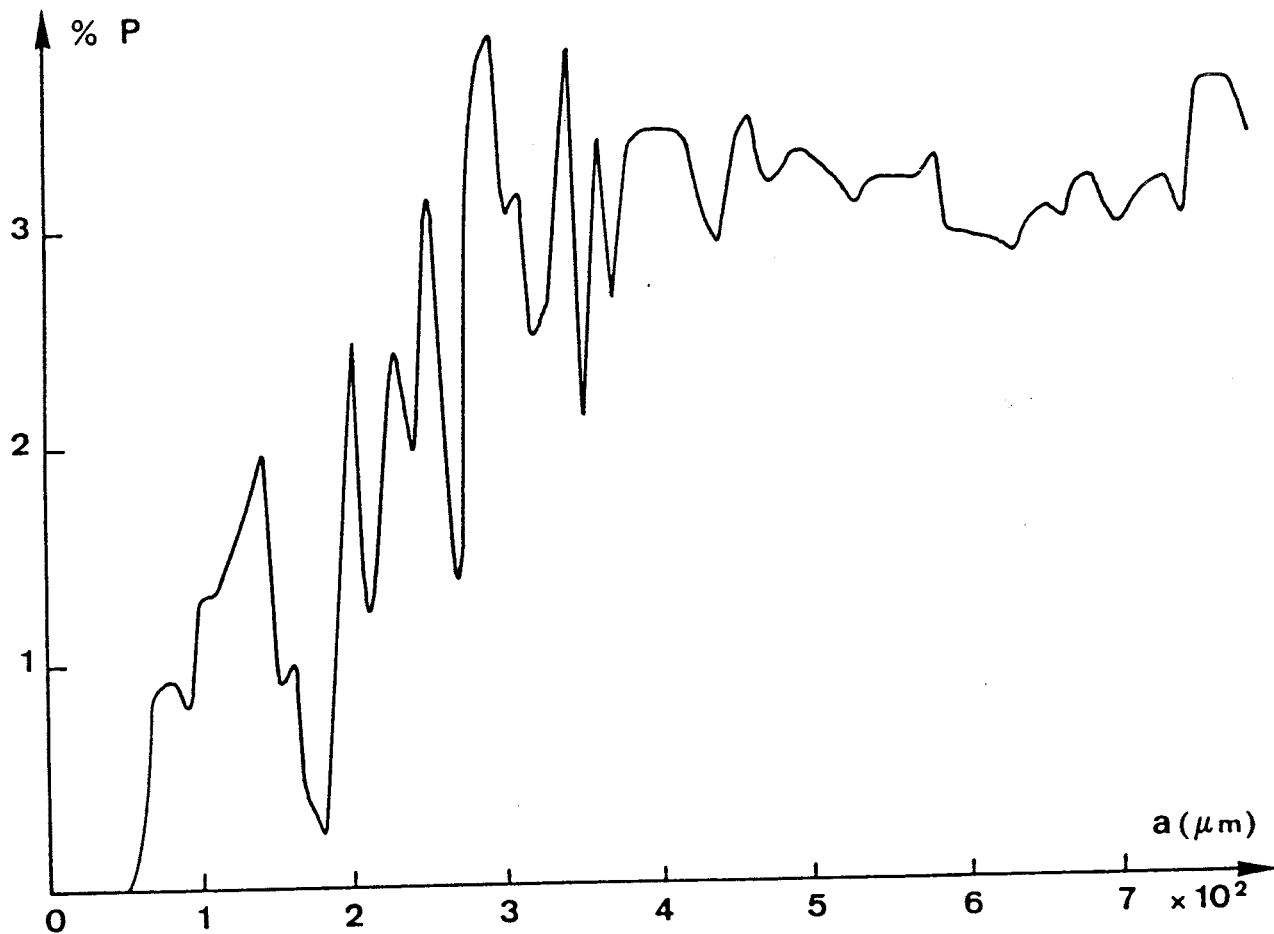


Figure IV-43 : Répartition massique du phosphore
(polymère G70P2/U)

Photo J



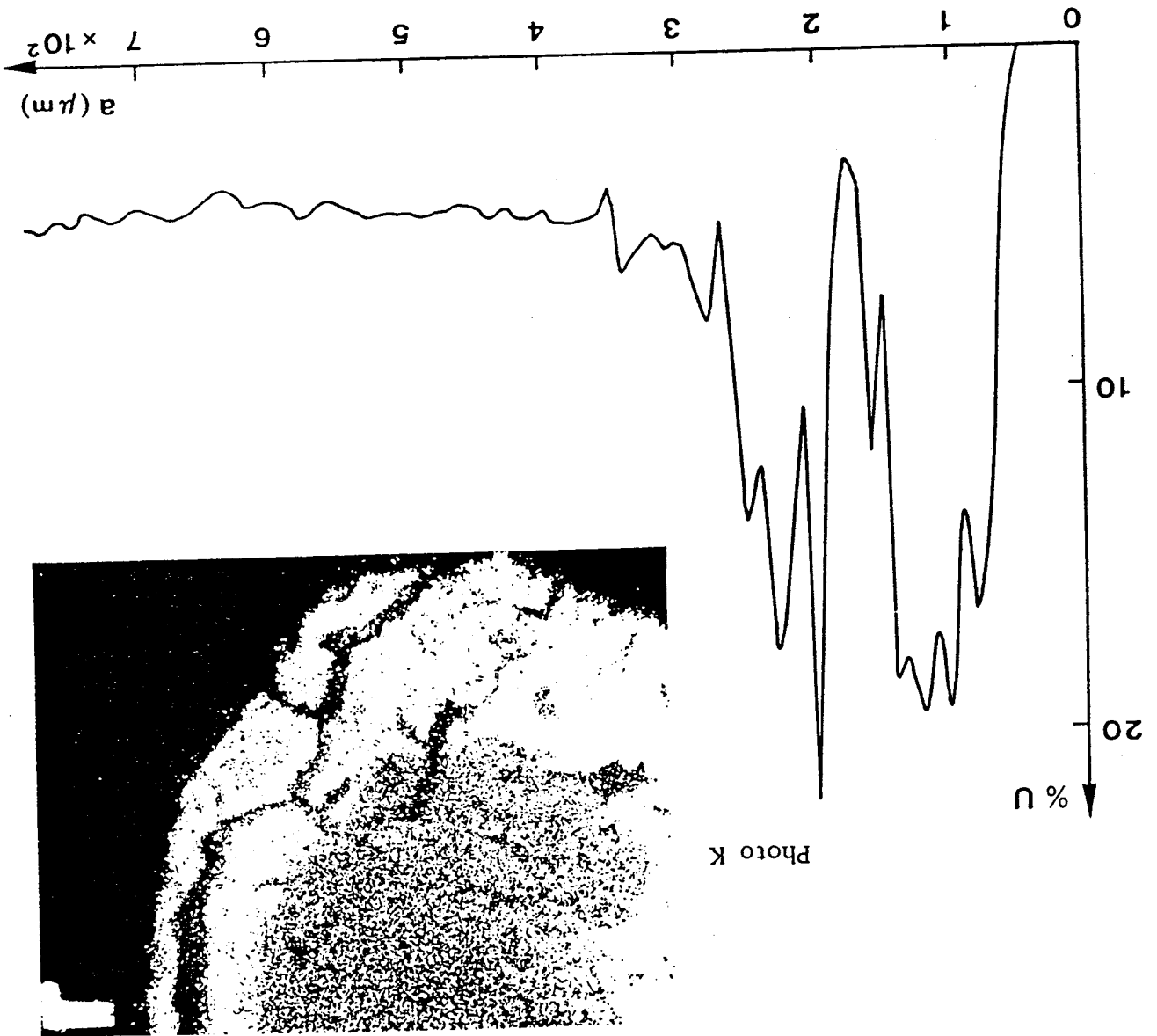


Figure IV-44 : Répartition massive de l'uranium
(polymère 670P2/U)

Figure IV-45 : Capacités des résines de la série (G70P3) en fonction du nombre de cycles (fixation/libération)

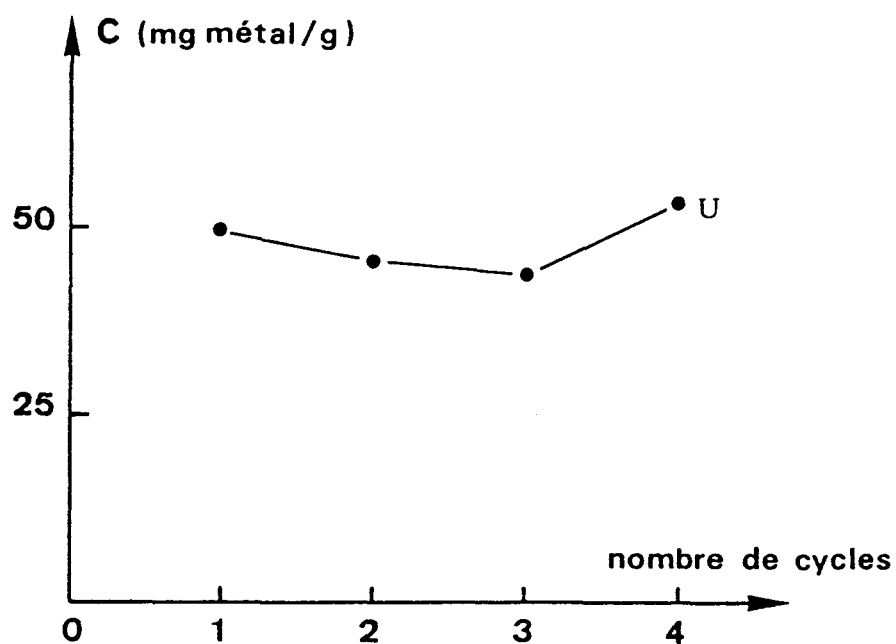


Figure IV-46

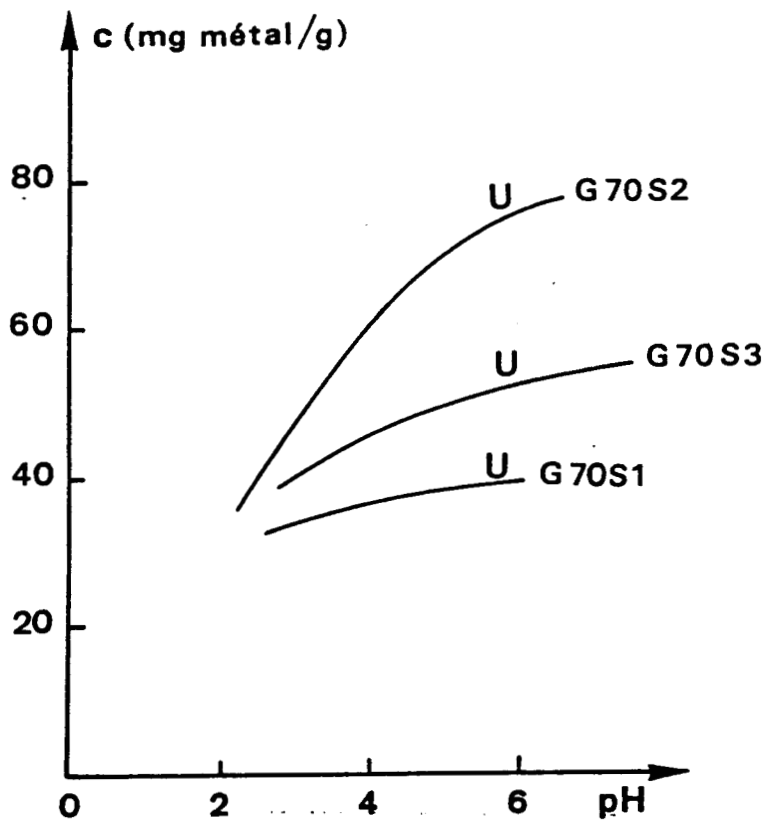
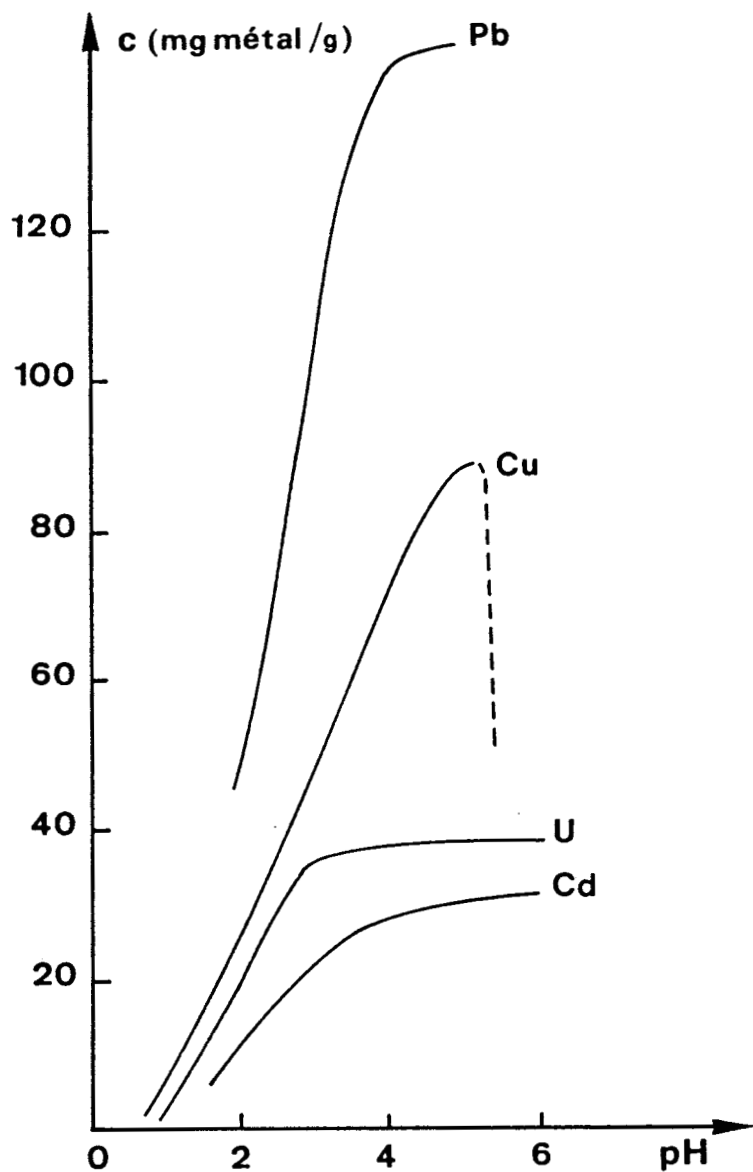


Figure IV-47



ES465

Echantillon	G70S1	G70S2	G70S3	ES465
pH	6	6	6	6
C(mgU/g)	39	75	51	39

Tableau IV-9 :Capacités maximales des polymères dithiocarbamates.

Les analyses qualitatives (photos IV L-N) et quantitatives (figures IV-48 à IV-50) montrent la formation d'une couronne d'uranium à la périphérie de la bille, la distribution homogène du chlore et du soufre.

La répétition plusieurs fois du cycle complexation/décomplexation montre la stabilité de la résine dans les conditions opératoires puisque ces cycles n'altèrent pas la capacité de la résine (figure IV-51).

Dans le cas des copolymères contenant des groupements aminodiacétiques, les complexations du copolymère modifié (G70A1) et de la résine commerciale ES466 avec l'uranium et le cuivre entre autres, donnent les profils capacité-pH (figures IV-52 et IV-53). La complexation de l'uranium est indépendante du pH dans les deux cas, par contre, la complexation du cuivre dépend du pH dans le cas de la résine commerciale.

Le tableau IV-10 regroupe les résultats obtenus.

Echantillon	G70A1		ES466		
	Métal	Cu	U	Cu	U
pH		5	6	5	6
C(mg/g)		55	52	118	29

Tableau IV-10.

Nous constatons la grande capacité de la résine commerciale à complexer le cuivre par contre l'uranium est faiblement complexé.

L'étude de la durée de vie du copolymère G70A1 montre sa stabilité à complexer le cuivre et l'uranium (figure IV-54).

Enfin, dans le cas des copolymères renfermant les groupements thiourés, la complexation du copolymère (G70I1) avec l'uranium, le plomb et de cadmium montre son affinité pour l'uranium. La capacité de ce copolymère pour l'uranium à pH = 6 est de 38 mg U/g. Cette capacité est presque nulle pour le plomb et le cadmium. La figure IV-55 montre le profil capacité-pH. La complexation de l'uranium est indépendante du pH dans le domaine de pH étudié.

Figure IV-48 : Répartition massique du chlore
(G70S1/U)

Photo L

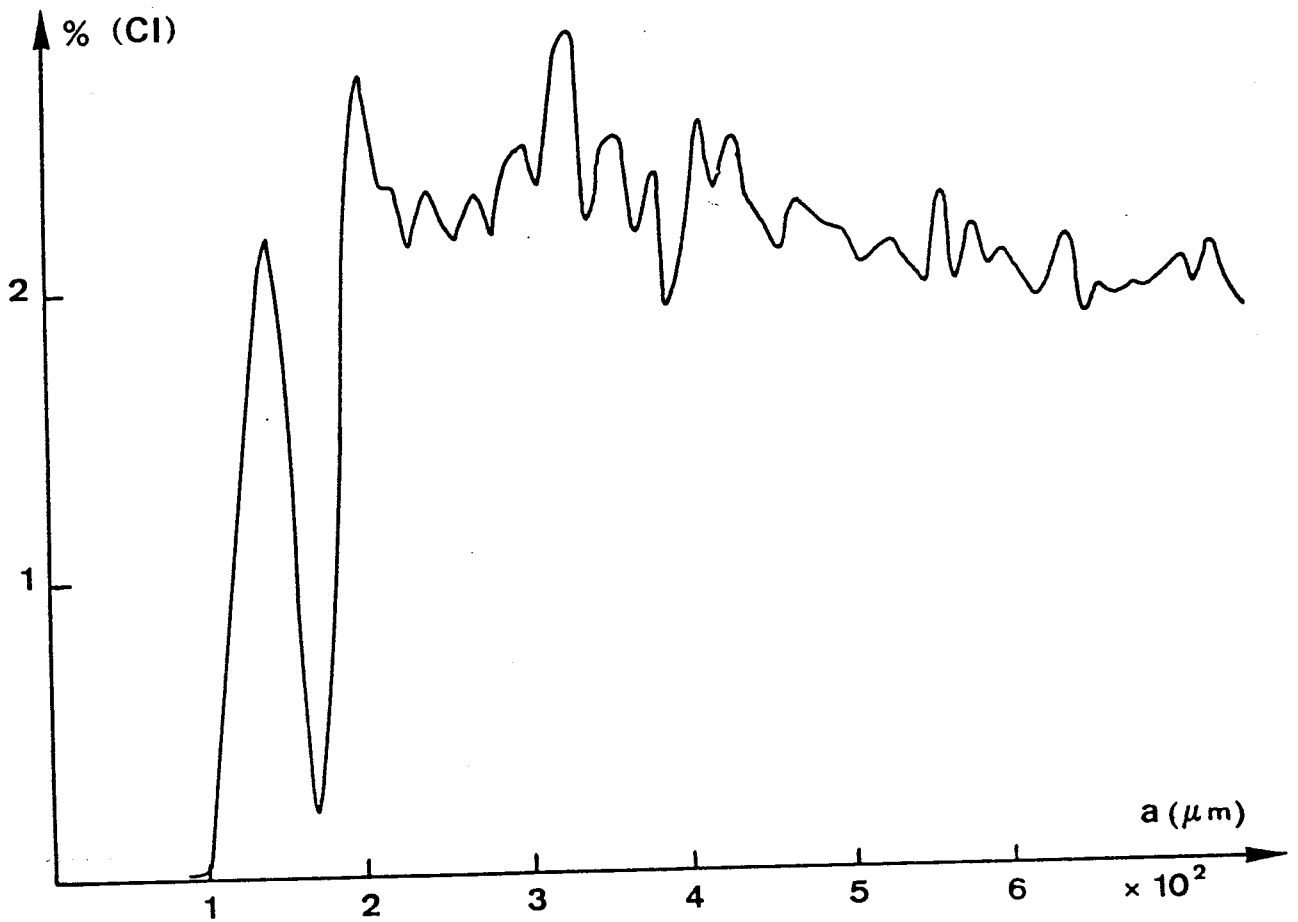
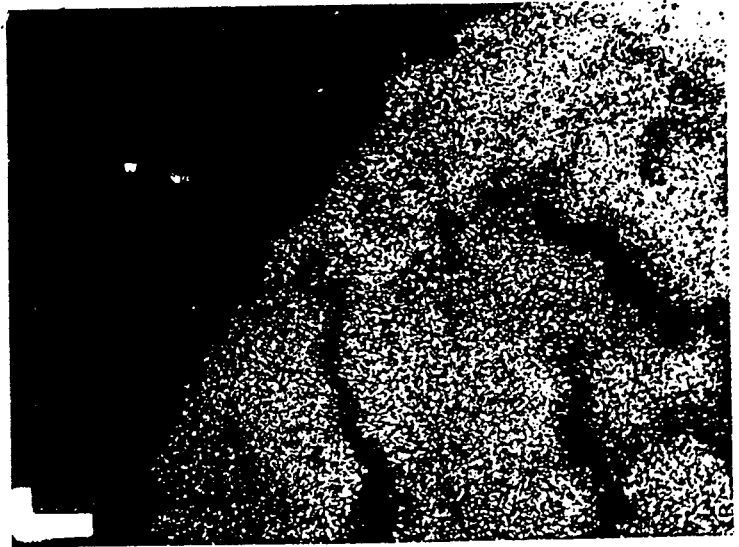


Figure IV-49 : Répartition massique du soufre
(G70S1/U)

Photo M

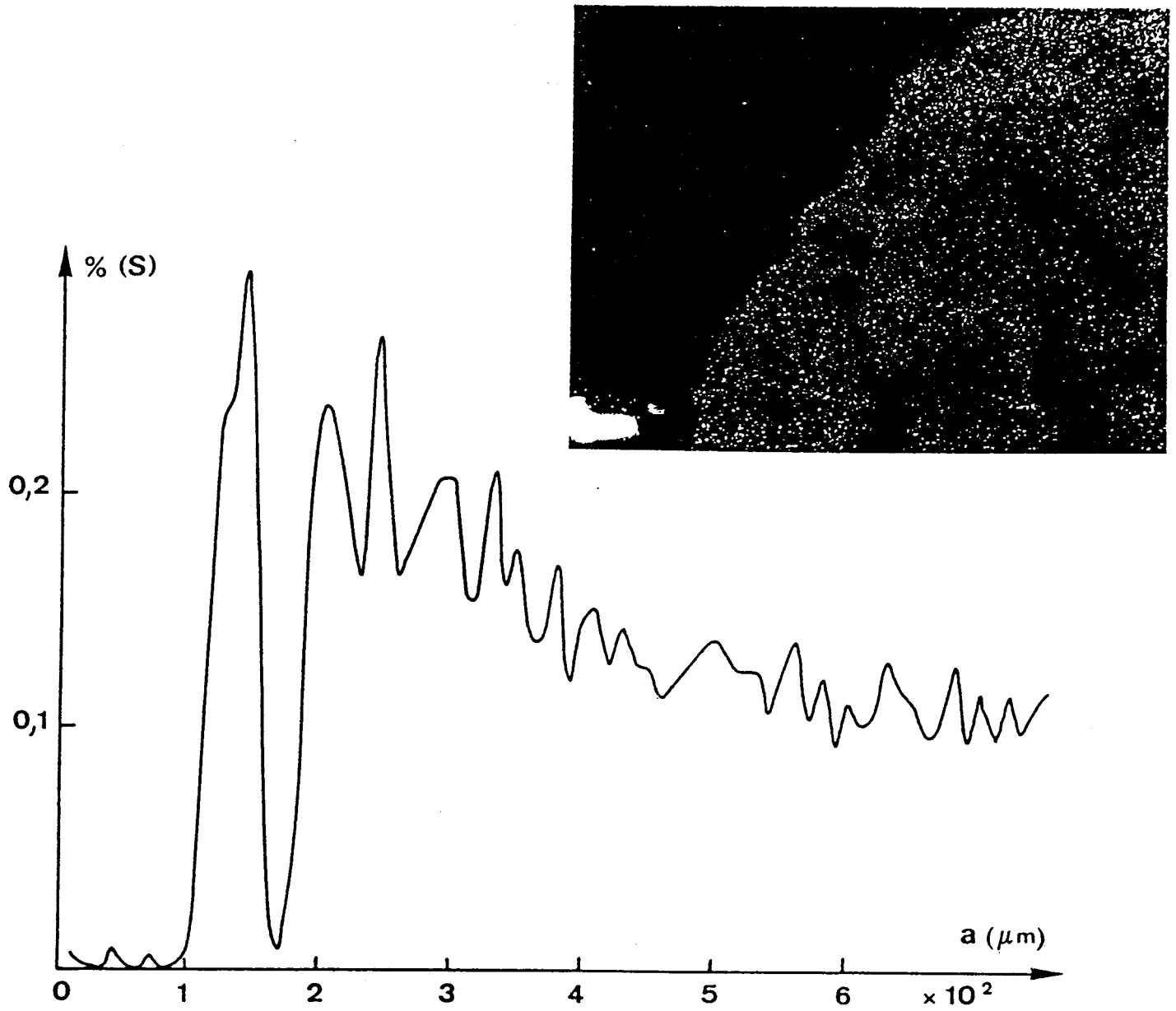


Figure IV-50 : Répartition massique de l'uranium
(G70S1/U)

Photo N

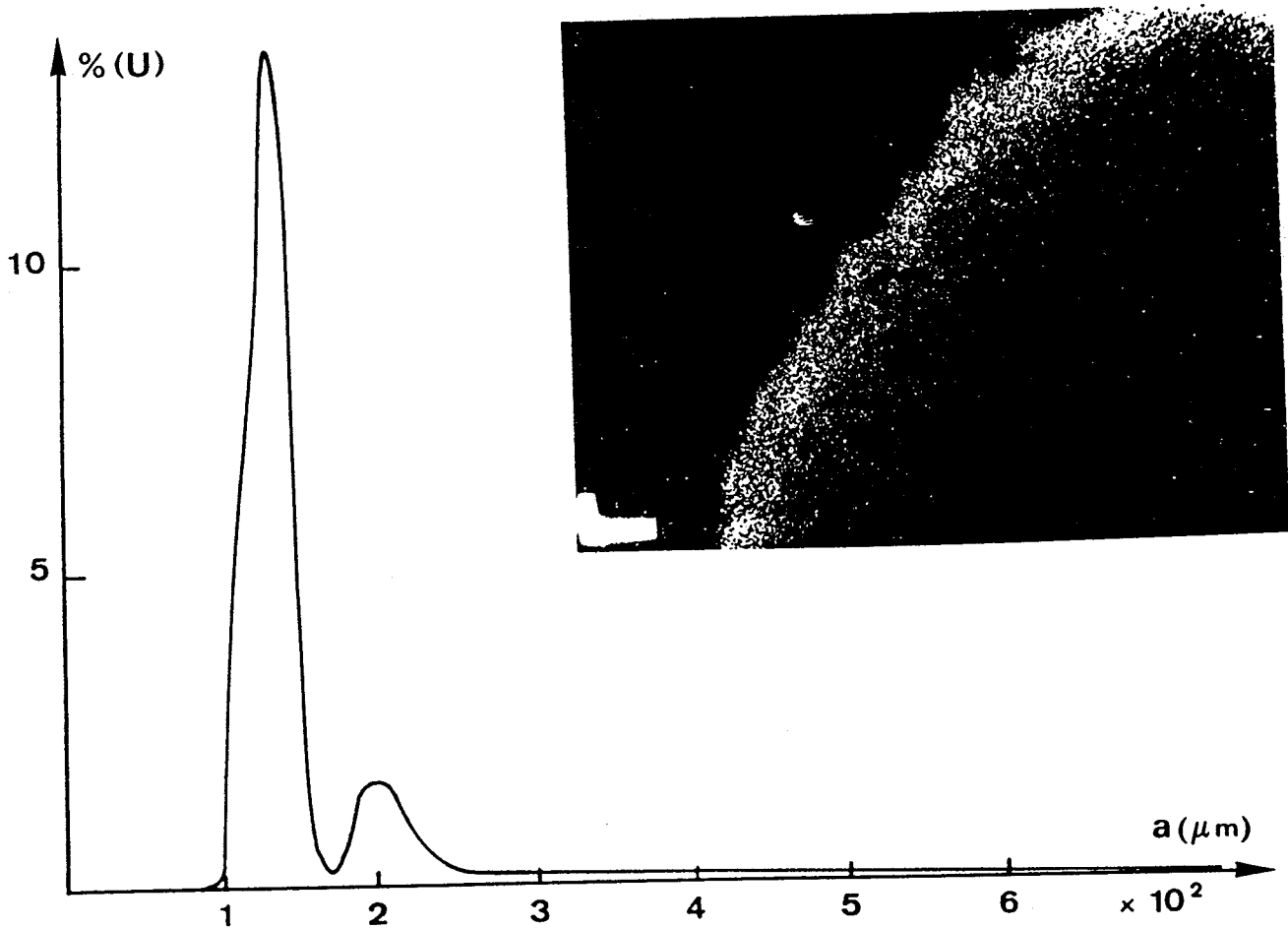


Figure IV-51 : Capacités de la résine (G70S3) en fonction du nombre de cycles (complexation/libération)

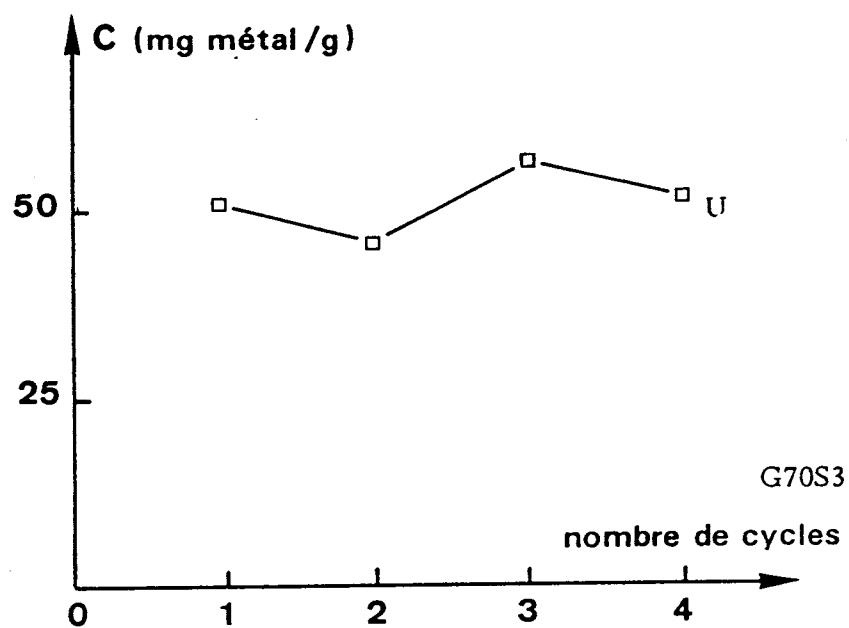


Figure IV-52

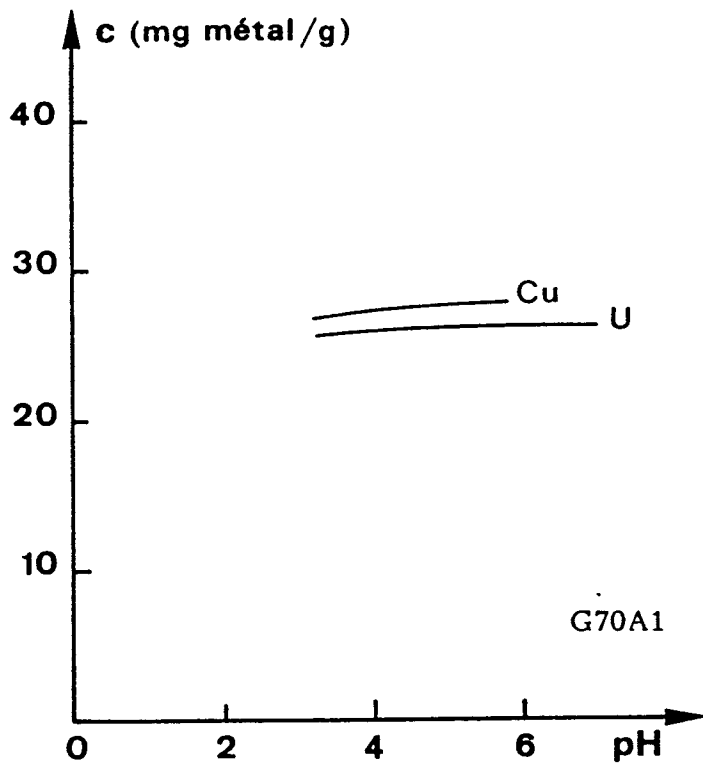


Figure IV-53

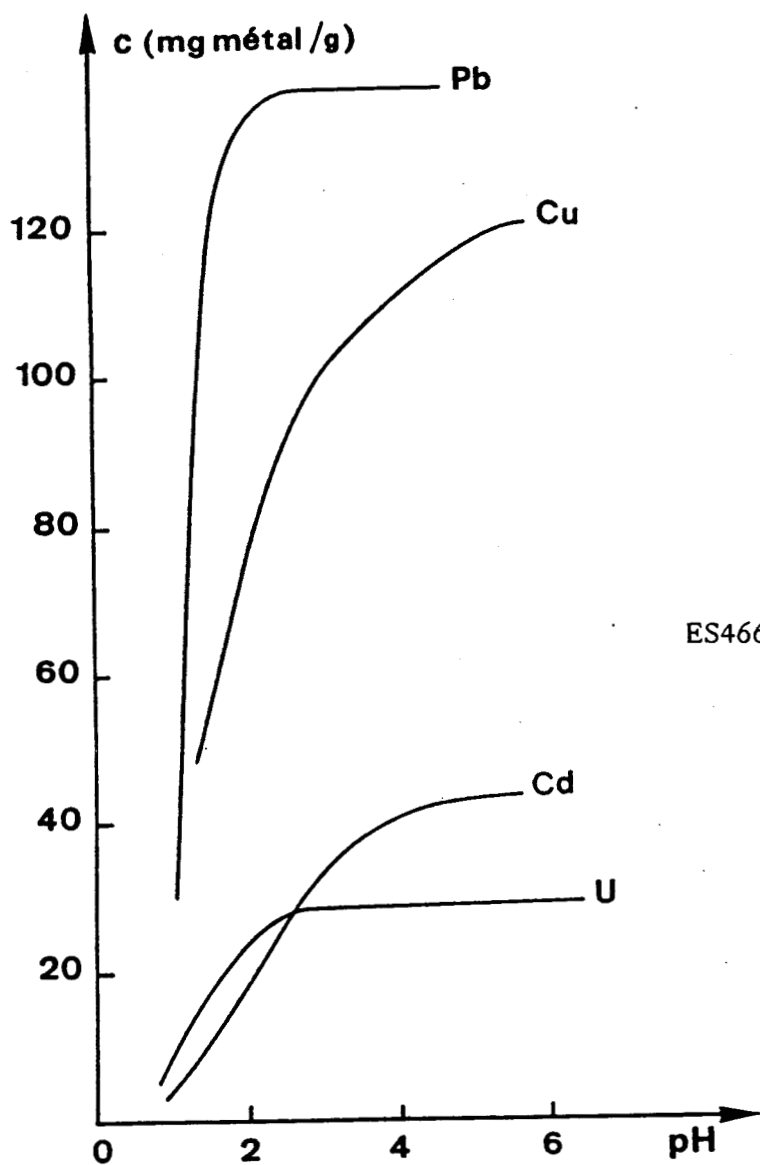


Figure IV-54 : Capacités de la résine (G70A1) en fonction du nombre de cycles (fixation/libération)

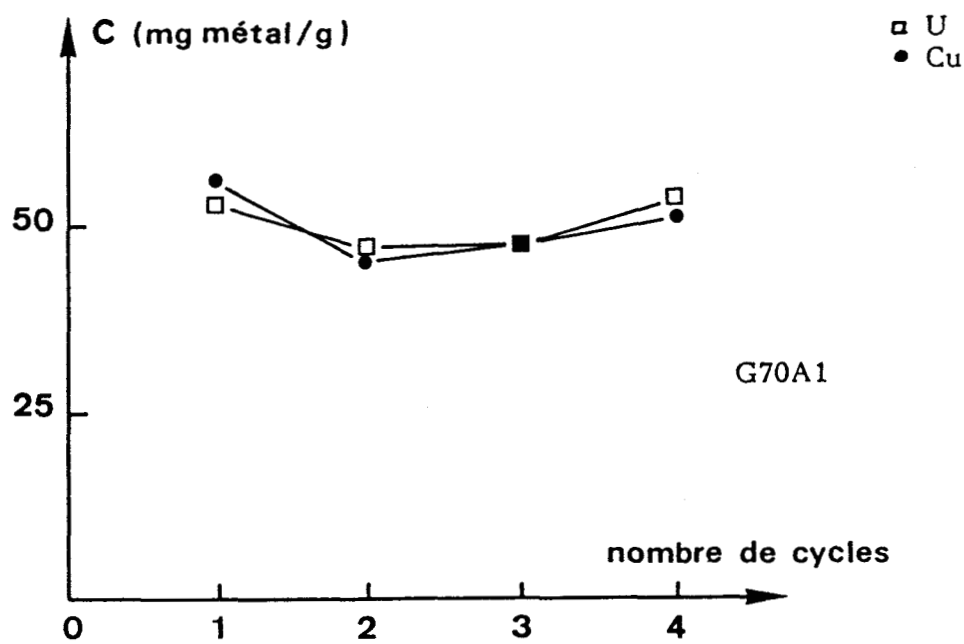
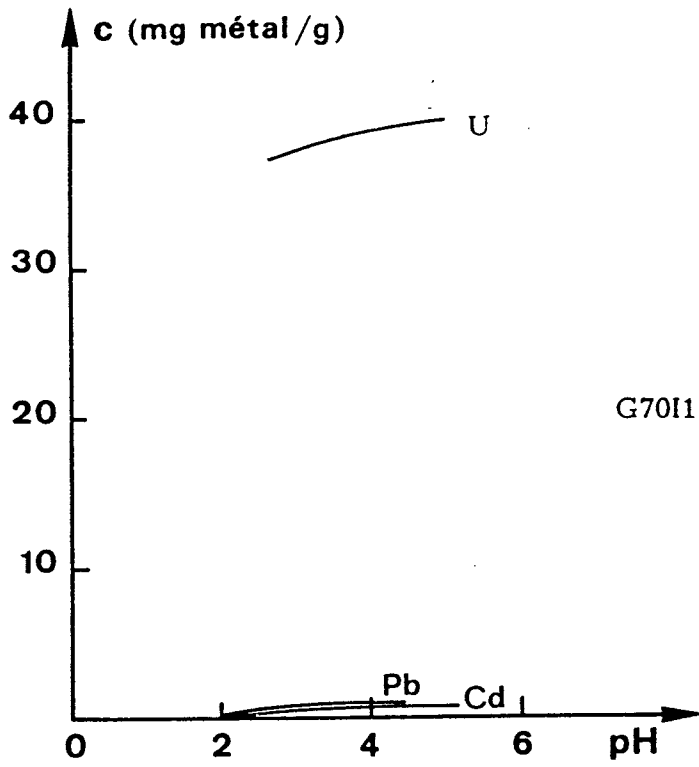


Figure IV-55



En résumé, la complexation de l'uranium est généralement indépendante du pH de la solution pour les polymères modifiés, ce qui n'est pas le cas des copolymères non modifiés. Par contre, la capacité maximale est inchangée sauf dans de rares cas (G70S2).

D'autres essais de complexation ont été effectués de façon préliminaire à la complexation de l'uranium dans l'eau de mer.

Les essais effectués ont été menés avec le copolymère non modifié G70 en présence de cations alcalino-terreux en large excès par rapport à l'uranium.

Mode opératoire

A 25 ml de solution contenant de l'uranium, du calcium ou/et du magnésium est ajouté 50 mg de billes et le pH est ajusté à la valeur désirée. La complexation est poursuivie jusqu'à stabilisation du pH à la valeur voulue. L'ajustement du pH se fait par la soude N ou l'acide chlorhydrique N. Les billes sont ensuite filtrées et mises au contact de 10 ml de solution HCl N. Le dosage de l'uranium s'effectue à l'arsenazo. Dans les conditions de dosage seul l'uranium est dosé. Le calcium et le magnésium ne donnent pas de complexes avec l'arsenazo à pH acide. Les essais effectués sont regroupés dans le tableau IV-11.

Nous constatons que la présence des alcalino-terreux n'altère en aucun cas la capacité du copolymère à complexer l'uranium. Le recyclage (2^{de} fixation) donne les mêmes capacités que pour les premiers essais de complexation.

Conclusion

La complexation des polymères solvolysés s'avère sélective envers le cuivre et l'uranium sauf dans le cas de la série GA où les quatre métaux sont plus ou moins complexés.

Il y a une dépendance entre la capacité de la résine et le pH de la solution contenant le métal à complexer.

Echantillon G70	% molaire				
	U	Ca	Mg	pH	C(mg U/g)
lère	1	100	0	5,1	37
fixation	1	0	100	5,0	45
	1	100	100	5,6	49
2nde	1	100	0	5,4	45
fixation	1	0	100	5,4	45
	1	100	100	5,6	47

Tableau IV-11 : Capacités du copolymère G70
en présence de calcium et de magnésium.

Par contre, dans le cas des polymères modifiés chimiquement, cette dépendance est atténuée voire inexistante dans certains cas et la capacité des résines augmente en augmentant les taux de transformation.

CONCLUSION

—

Le principal objectif de ce travail était de mettre au point une méthode de synthèse de polymères macroporeux fonctionnels contenant la fonction amine, cette dernière pouvant servir de site pour la modification ultérieure des échantillons. Nous avons utilisé un mode de polymérisation en suspension en choisissant d'utiliser un monomère fonctionnel (ou plus exactement son précurseur) lors de la synthèse plutôt que de procéder à une post fonctionnalisation. Nous espérons ainsi obtenir une répartition homogène des sites aminés au sein des billes.

Parmi les méthodes diverses proposées dans la littérature et permettant d'aboutir à la vinylamine, nous avons choisi d'utiliser la méthode qui consiste à passer par l'intermédiaire d'un carbamate.

L'influence de divers paramètres sur les caractéristiques chimiques et physiques a été étudiée :

- proportion de N-vinyl-t-butylcarbamate (NVTBC) et de comonomère.
- nature et taux d'agent réticulant.
- taux d'agent porogène (nous avons toujours utilisé l'heptane, agent porogène précipitant).

L'utilisation du divinylbenzène (DVB) comme agent réticulant conduit à un faible taux d'incorporation du NVTBC mais les volumes poreux et les surfaces spécifiques sont élevées. Par contre l'éthylène glycol diméthacrylate (DMG) conduit à une forte teneur en NVTBC et un bon volume poreux, mais les surfaces spécifiques sont faibles.

L'usage d'un mélange de ces deux agents réticulants est un bon compromis entre ces deux extrêmes.

Contrairement à ce qui est observé pour les homologues linéaires, la solvololyse n'est jamais complète et même médiocre dans le cas où le comonomère

est l'acide méthacrylique. De ce point de vue la solvolyse peut être assimilée à une post fonctionnalisation.

Les essais menés en vue de remplacer la solvolyse, opération longue et incomplète, par une thermolyse sont prometteurs. En effet, la perte de poids observée est égale à la valeur théorique pour la transformation du carbamate en amine.

L'analyse en microsonde de Castaing des polymères solvolysés montre que la répartition des fonctions amines est homogène au sein de la bille.

Quelques essais de transformation des fonctions amine en fonctions thiourée, dithiocarbamate ou aminophosphonique ont montré que le taux de transformation est peu élevé mais ici encore l'analyse par microsonde montre que la distribution des atomes de soufre ou de phosphore est uniforme.

Une fois nos supports bien caractérisés, nous avons étudié leurs propriétés chelatantes vis à vis de métaux, tout particulièrement des ions : Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et UO_2^{2+} .

Tous les échantillons fixent bien Cu^{2+} et UO_2^{2+} , par contre seuls ceux contenant l'acide méthacrylique comme comonomère fixent Pb^{2+} et Cd^{2+} .

Dans le cas de la chelation de l'ion UO_2^{2+} , la texture du support a une influence : plus le volume poreux est faible, plus la fixation du métal se fait dans une gamme étroite de pH, augmentant donc la sélectivité.

La présence des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} introduits pour simuler les conditions de fixation de l'uranium contenu dans l'eau de mer, n'a aucun effet sur la capacité du support.

Enfin, la capacité des supports n'est pas modifiée par des cycles successifs fixation/libération du métal.

En ce qui concerne les supports dans lesquels la fonction amine a été modifiée, la présence de fonction "soufrés" ou "phosphonées" entraîne un comportement différent qui se traduit par une capacité plus importante à bas pH.

L'analyse de la répartition des métaux, faite par microsonde, montre que la fixation du métal se fait de façon uniforme au sein de la bille, sauf dans le cas de l'uranium qui se fixe de préférence dans la couronne extérieure.

Les perspectives de développement de ce travail sont nombreuses :

- dans le domaine de la chélation des métaux (récupération par concentration sur résine, dépollution), il faut certainement chercher à fixer sur les supports des groupes complexants plus sélectifs tels que les calixarènes proposés récemment pour l'uranium (15).

- ce type de support peut certainement trouver des débouchés dans le domaine de la catalyse supportée ou de la chromatographie. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de disposer d'échantillons dont la granulométrie soit beaucoup plus fine que celle des support utilisés dans notre travail (de l'ordre de 10 microns au lieu de 1 mm). Les premiers essais menés dans ce sens au laboratoire sont très encourageants et permettent d'espérer des applications en chromatographie d'affinité (complexes d'inclusion ou chelation par métaux immobilisés).

BIBLIOGRAPHIE

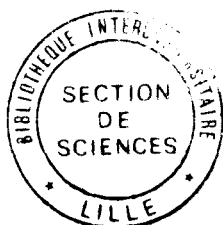
- 1) R.B. MERRIFIELD
J. Am. Chem. Soc., 85, 2149, (1963)
- 2) A. AKECLAH, D.C. SHERRINGTON
Chem. Rev., 81, 557, (1981)
- 3) C.E. CARRAHER Jr.
Chem. Ed., 58, 921 (1981)
- 4) G. GELBARD
L'actualité chimique, 7, (1984)
- 5) J.K. STILLE
J. Macromol. Sci., Chem. Ed., A21, 1689, (1984)
- 6) H. JACOBELLI
Thèsed'Etat n° 76-30, Lyon (1976)
- 7) A. AKELAH, D.C. SHERRINGTON
Polym. Rev., 24, 1369, (1983)
- 8) S. KOBAYASHI, M. TOKUNOH, T. SAEGUSA, and F. MASHIO
Macromolécules, 18, 2357, (1985)
- 9) B.L. RIVAS, H.A. MATURANA, I.M. PERICH, and U. ANGNE
Polym. Bull., 14, 239, (1985)
- 10) B.L. RIVAS, H.A. MATURANA, I.M. PERICH, and U. ANGNE
Polym. Bull., 15, 121, (1986)
- 11) J. BARTULIN, H. ZUNZA, M.L. PARRA, and B.L. RIVAS
Polym. Bull., 16, 293, (1986)
- 12) B.L. RIVAS, H.A. MATURANA, J. BARTULIN, R.E. CATALAN, AND I.M. PERICH
Polym. Bull., 16, 299, (1986)
- 13) B.L. RIVAS, H.A. MATURANA, U. ANGNE, R.E. CATALAN, and I.M. PERICH
Polym. Bull., 16, 305, (1986)
- 14) B.L. RIVAS, H.A. MATURANA, R.E. CATALAN, I.M. PERICH, and U. ANGNE
Polym. Bull., 16, 609, (1986)
- 15) S. SHINKAI, H. HAWAGUCHI, and O. MANABE
J. Polym. Sci. : Polym. Lett 26, 391, (1988)

- 16) H. EGAWA, M. NAKAYAMA, T. NONAKA, and E. SUGIHARA
J. Appl. Polym. Sci., 33, 1993, (1987)
- 17) H. EGAWA, M. NAKAYAMA, T. NONAKA, and E. SUGIHARA
J. Appl. Polym. Sci., 34, 1575, (1987)
- 18) H. JACOBELLI, M. BARTHOLIN, and A. GUYOT
J. Appl. Polym. Sci., 23, 927, (1979)
- 19) H. JACOBELLI, M. BARTHOLIN, and A. GUYOT
Angew. Makromol. Chem., 80, 31, (1979)
- 20) W.L. SEDEREL, and C.J. DE JONG
J. Appl. Polym. Sci., 17, 2835, (1973)
- 21) K. HAUPKE, and H. HOFFMANN
Z. Chem., 8(12), 463, (1968)
- 22) K. HAUPKE, and V. PIENKA
J. of chromat., 102, 117, (1974)
- 23) H. TANAKA, and R. SENJU
Bull. Chem. Soc. Japan., 49, 2821, (1976)
- 24) C. CHANG, D.D. MUCCIO, and T. St PIERRE
J. Polym. Sci. : Polym. Symp., 74, 17, (1986)
- 25) T. St PIERRE, G. VIGEE, and A.R. HUGHES
Réactions on Polymers, Riedel, Boston, Mass, 61, (1973)
- 26) H. RATH, and E. HILSHER
German Pat., 1, 153, 528, (1963)
- 27) D.J. DAWSON, R.D. GLESS, and R.E. WINGARD Jr.
J. Am. Chem. Soc., 98, 5996, (1976)
- 28) E. BAYER, K. GECKLER, and K. WEINGARTNER
Makromolek. Chem., 181, 585, (1980)
- 29) D.D. REYNOLDS, and W.O. KENYON
J. Am. Chem. Soc., 69, 911, (1947)
- 30) A. KATCHALSKY, J. MASUR, and P. SPITNIK
J. Polym. Sci., 23, 513, (1957)
- 31) R. HART
Bul. Soc. Chim. Belg., 66, 229 (1957)
- 32) R. HART
J. Polym. Sci., 29,, 629, (1958)
- 33) R. HART
Makromol. Chem., 32, 51, (1959)
- 34) J.B. VAN TRESLONG, and C.F.H. MORRA
Red. Trav. Chim. Pays-bas Belg., 94, 101, (1975)

- 35) A.R. HUGHES, and T. St PIERRE
Macromolec. Synth., 6, 31, (1977)
- 36) J.M. STEEWART, and D.W. WOOLEY
Nature, 206, 619, (1965)
- 37) R.B. MERRIFIELD
J. Am. Chem. Soc., 86, 304, (1964)
- 38) H. KAPPELER, and R. SCHWYZER
Helv. Chim. Acta., 43, 1453, (1960)
- 39) W.J. BAILEY, and F. CESARE
Abstracts of the 135th Meeting of the Am. Chem. Soc., Boston, Mass, p 3-5,
(1959)
- 40) W.J. BAILEY, and J.R. GRIFFITH
Am. Chem. Soc., Polym. Preprints, 5 (1), 279, (1964)
- 41) G.O. SCHULZ, and H.J. HARWOOD
Am. Chem. Soc. Polym. Preprints, 7, 356, (1966)
- 42) J.M.J. FRECHET, E. EICHLER, H. ITO, and C.G. WILLSON
Polym. Rev., 24 995, (1983)
- 43) B.O. COLEMAN, and R.M. FUOSS
J. Am. Chem. Soc., 77, 5472, (1955)
- 44) F. REMY
Thèse Docteur-Ingénieur n° 270, Lille (1981)
- 45) R.M. FUOSS, M. WATANABE, B.D. COLEMAN
J. Polym. Sci., 48, 5, (1960)
- 46) J. MORCELLET-SAUVAGE, and C. LOUCHEUX
Makromol. Chem., 176, 315, (1975)
- 47) W. STORCK, and G. MANECKE
Die Makromol. Chem., 121, 129, (1969)
- 48) G. MANECKE, K. STOCKHAUSEN, and P. GERGS
Die Makromol. Chem., 128, 229, (1969)
- 49) D.A. ROOZMOND, F. DENHOND, J.B.J. VELDHUIS, H. STRASDEIT, and W.L. DRIESSEN
Eur. Polym. J., 24, 9, 867, (1988)
- 50) I. TABUSHI, U. KOBUKE, N. NAKAYEMA, T. AOKI, and A. YOSHIZAWA
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, 445, (1984)
- 51) O.V. NECHANYENA, M.V. TSILIPOTKINA, A.A. TAGER, and T.P. NATIMENKO
Vysikomol., Soyaed. A17, 10, 2347, (1975)
- 52) A. DELSENY, et G. SCHVEDECKER
B.I.S.T. Commissariat à l'énergie atomique n° 195 (1974)

- 53) S. BRUNAUER, P.H. EMMET, E. TELLER
J. Am. Chem. Soc., 60, 309, 1938)
- 54) T. SAKAGUCHI, and A. NAKAJIMA
Sep. Sci. and Tech., 21(5), 519, (1986)
- 55) H. OMICHI, A. KATAKI, T. SUGO, and J. OKAMOTO
Sep. Sci. and Tech., 21(657), 563, (1986)
- 56) V. MICHAYLOVA, and P. ILKOVA
Anal. Chim. Acta, 53, 194, (1971)
- 57) V. MICHAYLOVA, and L. YUROKOVA
Anal. Chim. Acta, 68, 73, (1974)
- 58) T. KIRIYAMA and R. KURODA
Anal. Chim. Acta, 71, 375 (1974)
- 59) J.C. CARLU
Thèse n° 17 Lille (1985)
- 60) L. JANUS, H. TBAL, J. MORCELLET, M. DELPORTE, and M. MORCELLET
Polym. Bull. sous presse
- 61) A.A. TAGER, M.V. TSILIPOTKINA, E.B. MAKOVSKAYA, A.B. PASHKOV, Y.I. LYUSTGARTEN, and M.A. PECHENKINA
Vysokomol. Soyed., A10, n° 5, 1065, (1968)
- 62) A.A. TAGER, M.V. TSILIPOTKINA, E.B. MAKOVSKAYA, Y.I. LYUSTGARTEN, A.B. PASHKOV, and M.A. LAGUNOVA
Vysikomol. Soyed, A13, n° 10, 2370, (1971)
- 63) R.V. DAVIES, J. KENNEDY, R.W. Mc ILROY, R. SPENCE, and K.M. HILL
Nature, 203, 1110, (1964)
- 64) J. KENNEDY
Rep. AERE-R 5023, (1965)
- 65) R.V. DAVIES, J. KENNEDY, J.W.A. Peckell, B.K. ROBINSON, and R.J.W. STREETON
Rep. AERE-R5024 (1965)
- 66) N.J. KEEN
J. Br. Nucl. Energy. Soc., 7, 178, (1968)
- 67) N.J. KEEN
Indian East. Eng., 112, 337, (1970)
- 68) G.I.W. LIEWELYN
Atom (London), 238, 214, (1976)
- 69) N.J. KEEN
Chem. Ind., 579 (1977)
- 70) Atoms in Japan, p27 (August 1980)

- 71) L. BARACCO, S. DEGETTO, A. MARANI, and U. CROATTO
Chim. Ind., 63, 257 (1981)
- 72) H. G. BALS
Reps. UR 1366, (1976)
- 73) H.G. BALS
Metall, 33, 401, (1976)
- 74) K. SCHWOCHAU, L. ASTHEIMER, H.J. SCHENK, and J. SCHMITZ
Rep. Jul 1415 (1977)
- 75) K. SCHWOCHAN, L. ASTHEIMER, H.J. SCHENK, and K. SCHWOCHAU
Chem. Ing. Tech, 51, A706, (1979)
- 76) E.G. WITTE, L. ASTHEIMER, H.J. SCHENK, and K. SCHWOCHAU
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 1121, (1979)
- 77) M.R. RODMAN, L.I. GORDON, A.C.T. CHEN, M.H. CAMPBELL, and J.E. BINNEY
Rep XN-RT-14 (1979)
- 78) R. SPENCE
Talanta 15,1307, (1968)
- 79) J.D. WILSON, R.K. WEBSTER, G.W.C. MILNER, G.A. BARNETT, and A.A. SMALES
Anal. Chim. Acta, 23, 505, (1960)
- 80) Y. MIYAKE, Y. SUGIMURA, and M. MAYEDA
J. Oceanog. Soc. Jpn., 26, 123 (1970)
- 81) K. SCHWOCHAU, L. ASTHEIMER, and H.J. SCHENK
Proc. 26th IUPAC. Congr., Tokyo, Sept 4-10, 1977, 8J103, p486
- 82) K. SCHWOCHAU, L. ASTHEIMER, H.J. SCHENK, and E.G. WITTE
Proc. 20th Int. Conf. Coord. Chem. Calcutta, Dec 10-14, 1979, p363
- 83) L. ASTHEIMER, H.J. SCHENK, and K. SCHWOCHAU
Chem. Ztg, 101, 544, (1977)
- 84) E. KOGLIN, H.J. SCHENK, and SCHWOCHAU
Appl. spectrosc., 32, 486, (1978)
- 85) I. TABUSHI, Y. KOBUKE, K. ANDO, M. KISHIMOTO, and E. OHARA
J. Am. Chem. Soc., 102, 5947, (1980)
- 86) H.J. SCHENK, L. ASTHEIMER, E.G. WITTE, and K. SCHWOCHAU
Sep. Sci-Tech., 17(11), 1293, (1982)



Résumé

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé une série de copolymères à base de précurseurs de la vinylamine (NVTBC) réticulés au divinylbenzène (DVB) ou/et au diméthacrylate d'éthylène glycol (DMG) dans le but de tester leurs affinités vis à vis des métaux de transition.

Les caractéristiques chimiques et texturales obtenues montrent l'influence des conditions de polymérisation (taux de porogène, nature et taux des réticulants, nature du comonomère).

La déprotection de la fonction amine effectuée par solvolysé ou thermolyse donne de meilleurs résultats dans le cas de la thermolyse (méthode facile et peu coûteuse).

Plusieurs essais de transformations chimiques ont été effectués sur les polymères solvolysés afin d'avoir des groupements plus sélectifs vis à vis de certains métaux de transition (aminophosphonique, thiourée, dithiocarbamate, aminodiacétique).

Des essais de complexation ont été faits avec l'uranium, le cuivre, le plomb et le cadmium et nos résines montrent une bonne affinité avec l'uranium et le cuivre. Les polymères modifiés se distinguent des polymères non modifiés par la complexation à bas pH et l'augmentation de la capacité des résines.

Mots-clés

Polyvinylamine

Polymères macroporeux

Thermolyse

Solvolyse

Uranium

Cuivre

Spectroscopie U.V.-visible

Absorption atomique

Hydrométallurgie