



HAL
open science

Synthèse et étude de copolymères hydrosolubles, associatifs et échangeables pour la récupération assistée du pétrole

Julien Crozzolo

► **To cite this version:**

Julien Crozzolo. Synthèse et étude de copolymères hydrosolubles, associatifs et échangeables pour la récupération assistée du pétrole. Polymères. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSL002 . tel-03547910

HAL Id: tel-03547910

<https://pastel.hal.science/tel-03547910>

Submitted on 29 Jan 2022

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

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



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'ESPCI Paris

**Synthèse et étude de copolymères hydrosolubles,
associatifs et échangeables pour la récupération
assistée du pétrole**

Soutenue par

Julien CROZZOLO

le 12 juin 2020

Ecole doctorale n° 397

**Physique et Chimie des
Matériaux**

Spécialité

Chimie des Matériaux

Composition du jury :

Michel CLOITRE Directeur de Recherche, C3M - ESPCI Paris	<i>Président du Jury</i>
Damien QUEMENER Maître de Conférences, IEM – Université de Montpellier	<i>Rapporteur</i>
Philippe ROGER Professeur, ICMMO – Université Paris Saclay	<i>Rapporteur</i>
Stéphane JOUENNE Ingénieur de Recherche, TOTAL E&P	<i>Examineur</i>
Nadège PANTOUSTIER Maître de Conférences, SIMM - ESPCI Paris	<i>Examineur</i>
Renaud NICOLAÏ Professeur, C3M – ESPCI Paris	<i>Directeur de thèse</i>

Confidentielle jusqu'au 17 mars 2021

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur **Renaud Nicolaÿ**. Merci pour m'avoir permis de réaliser cette thèse, pour ton aide, pour tes conseils, pour ta patience, et pour tous les autres aspects qui font que je n'aurais pas pu avoir un directeur de thèse avec lequel ces trois années se seraient mieux passées. Quand je me suis présenté au laboratoire il y plus de quatre ans pour mon stage de fin d'étude, tu m'as expliqué l'importance de bien le choisir du fait de son impact sur le futur. Je n'imaginais alors pas à quel point tu avais raison car c'est grâce à toi et à ce stage que j'ai pu continuer en thèse et que tant de belles choses me sont arrivées au cours de ces trois dernières années. Alors encore une fois, merci pour tout !

Je souhaite également remercier **Stéphane Jouenne**, pour son implication dans l'encadrement de ma thèse. Merci pour toutes les discussions passionnantes que nous avons pu avoir, au cours des réunions d'avancement ou lors de mes venues sur le site Total de Lacq. J'en profite pour remercier également toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance d'interagir au cours de ces déplacements, et tout particulièrement **Carole Desplobins** et **Guillaume Heurteux** pour leur aide précieuse à la réalisation des tests métiers. Merci aussi à **Luc Haspeslagh** pour le temps consacré à venir à mes premières réunions d'avancement ainsi qu'à la dernière, et pour toutes les brillantes idées et remarques soumises au cours de celles-ci.

Un grand merci à **Damien Quemener**, **Philippe Roger**, **Michel Cloitre** et **Nadège Pantoustier** pour avoir évalué mon travail avec beaucoup d'intérêt et de bienveillance. Merci pour les discussions qui ont suivi la soutenance et pour vos nombreuses questions qui je l'espère, permettront d'aborder la suite de ce projet avec précision.

Un merci particulier à **Michel Cloitre**, qui m'a grandement éclairé sur la rhéologie de mes formulations au travers de nombreuses discussions, ainsi qu'à l'ensemble des permanents du (feu) laboratoire Matière Molle et Chimie : **Corinne Soulié**, **François Tournilhac**, **Laurent Corté**, **Sophie Norvez** et **Nathan Van-Zee**.

Parce que le laboratoire ne pourrait tout simplement pas exister sans eux, je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble du personnel technique et administratif, à savoir **Isabelle Marlart** (merci pour avoir fait d'Halloween un véritable festin chaque année), **Anne-Claire Dumanois**, **Gaëlle Carré de Lusancay**, **Mickaël Pomes-Hadda** et **Aroul Radja**.

Je souhaite également remercier tout particulièrement **Mohamed Hanafi** du laboratoire SIMM, dont la précision des analyses n'a d'égale que celle de ses lignes de base, pour son aide et ses précieux conseils avant et après réception de la GPC aqueuse, ainsi que **Thomas Aubineau** de l'équipe CMC, pour le temps passé à répondre à mes diverses questions concernant la RMN (ne plus jamais cocher la case « polymère » !) et au passage de mes échantillons en température.

Au cours de ma thèse, j'ai eu la chance de travailler avec **Lukas Marcos-Celada** et **Paul Vilain**, mes deux stagiaires que je souhaite chaleureusement remercier pour leur travail. Je vous souhaite beaucoup de réussite pour la suite, mais je suis assez confiant...

Il est maintenant temps de remercier ceux sans qui ces quatre années (voire plus, merci Covid-19) passées au laboratoire n'auraient pas eu la même saveur, à commencer par toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de partager mon bureau : **Atika, Vincent** (M. Michrotome, merci pour toutes nos conversations sportives et valdoisiennes qui ont fait passé les journées si (trop) vite), **Julien** (merci pour toutes les sucreries qui ont fait de notre bureau THE place to be) et **Esther**. Bien évidemment, je remercie également mes trois co-bureaux qui ont vécu avec moi les joies du rendu de manuscrit et les peines de la soutenance reportée. Merci **Henrique** pour ta bonne humeur et pour nous avoir fait voyager au Brésil le temps d'un appel, d'un gâteau ou d'une discussion sur ce cher Bolsonaro. Merci **Jakob** pour ta gentillesse, ta rigueur (allemande) et pour m'avoir motivé maintes fois à venir à la muscu (et n'oublies pas que même si c'est reporté à 2021, notre pari tient toujours). Et merci à vous deux de m'avoir permis de jouer au professeur de Français, même si vous vous débrouillez déjà plus que bien (et arrêtez d'ouvrir la fenêtre ou Maïlie va attraper froid !). Enfin, un grand merci à **Maïlie** pour les bonnes adresses à Paris, pour les Mochis et pour toutes nos discussions (au sujet de la thèse évidemment...). J'en profite pour te léguer mes porte-documents afin que ton bureau soit aussi bien rangé que le mien (#Jforever).

Durant tout ce temps, j'ai eu l'occasion de rencontrer de nombreux doctorants et post-doctorants qui ont contribué de près ou de loin à rendre ces trois années de thèse si agréables, et qui pour certains sont devenus de véritables amis, et que j'aimerais remercier. Merci à **Rob** (« guys, guys, guys ! »), **Trystan, Hasina, Chirine** (on a réussi à en faire quelque chose de ces nitrosos), **Florent** (alias *Floflo* le directeur du labo), **Bogdan, Ralm, Marta, Stefania** et **Antoine**. Merci également à **François (FB), Jérémie (Jerem), Coralie (Coco)** et **Thibault** (j'espère m'être montré digne de Chimie 1), avec qui il me tarde de passer des moments mémorables à Paris, à Bernay ou ailleurs. Merci à **Raphaël** et **Maddalena (Maddie)** pour m'avoir accueilli alors que je n'étais qu'un jeune et insouciant stagiaire et pour les pauses cafés dont ils seront à jamais les premiers instigateurs au laboratoire. Merci à **Sarah** pour toutes les discussions et pour avoir partagé tant de choses ensemble au laboratoire et en dehors.

Remerciements

Enfin, merci à **Maïssa**, mon alter-égo de la bonne bouffe parisienne (voire même française, voire même mondiale). Merci pour toutes les bonnes adresses et pour tous les bons moments passés ensemble qui, j'en suis sûr, ne sont que les premiers d'une longue série.

Merci aussi aux doctorants et post-doctorants actuellement au laboratoire que je n'ai pas encore remerciés : **Mohamad** (je te lègue le laboratoire Chimie 1, fais-en bon usage), **Léo**, **Émeline**, **Quentin** (merci pour ta générosité et pour toutes les discussions cinématographiques autour d'un café pour moi et d'un thé pour toi), **Larissa**, **Alexis**, **Phuong-Anh**, **Sélène**, **Alexi**, **Deyo**, **Imed**, **Maxime** et **Bruno**. Je vous souhaite bon courage à tous pour la suite de vos thèses qui j'en suis sûr seront brillantes. Merci également à **Thomas** (*alias* Maité, je crois que ce rôle va te poursuivre encore longtemps...), le génie des polymères. Je te souhaite de t'épanouir pleinement dans ta vie future, et j'espère qu'un jour, alors que je prendrai l'avion, j'entendrai « ici votre commandant de bord Thomas Vialon, c'est moi qui serai votre pilote aujourd'hui... ».

Au cours de ma thèse, j'ai eu la chance de rencontrer et de connaître beaucoup de doctorants et post-doctorants du laboratoire SIMM que j'aimerais remercier, pour leur aide pendant ma thèse (merci **Julien** et **Sandrine** pour le D₂O), ou tout simplement pour les bons moments passés au bar, au restaurant, au sport (merci **Pierre** et **Claire**, *alias* coach Pitschune) ou ailleurs.

Elle aussi était doctorante au laboratoire SIMM, mais elle est bien plus que ça à mes yeux... merci à **Julie**, sans qui cette thèse n'aurait pas été la même. Merci pour ton soutien, ta bonne humeur et pour l'amour que tu me portes et qui me rend chaque jour meilleur. Tu es assurément ce qui m'est arrivé de mieux au cours de ces trois dernières années, et ce n'est que le début... Je t'aime !

Mes derniers remerciements iront à ma famille. A **Papa** et **Maman**, pour leur soutien sans faille depuis plus de 27 ans, à mon frère **Grégory**, ma belle-sœur **Vanessa** et ma filleule **Apolline**. Vous avez fait de moi l'homme que je suis et j'espère qu'aujourd'hui, vous êtes fiers de celui que je suis devenu. J'ai beaucoup de chance de vous avoir à mes côtés. Chaque moment passé avec vous aura été une véritable bouffée d'oxygène et je n'aurais sûrement pas réussi sans ça, sans vous. Alors encore une fois, merci pour tout ! Bien que les conditions de ma soutenance de thèse aient été quelque peu mis à mal, je suis content que ceux qui comptent le plus pour moi aient pu voir le résultat de mon travail et aient été présents pour fêter avec moi l'obtention de mon diplôme. Plusieurs personnes manquaient cependant à l'appel, parmi lesquels mon **Pépé Albert**, mon **Pépé Émidio** et ma **Mémé Jacqueline**. Tu aurais été si fier de voir ça ! C'est donc avec une émotion particulière et une grande joie que je te dédie ce manuscrit et l'ensemble de mes travaux de thèse.

À Mémé Jacqueline...

Table des matières

Introduction générale	13
Chapitre I : Revue bibliographique.....	19
1. Introduction.....	21
2. L'utilisation des polymères pour la récupération du pétrole	22
2.1 Les différentes étapes de la vie d'un champ pétrolifère	22
2.2 La récupération assistée du pétrole	24
2.3 L'injection de polymères	25
3. Les polymères associatifs.....	29
3.1 Polymères associatifs basés sur les interactions hydrophobes	29
3.2 Polymères associatifs basés sur les interactions ioniques.....	40
4. Polymères associatifs basés sur la chimie covalente réversible et dynamique	44
4.1 Introduction	44
4.2 Chimie covalente réversible	46
4.3 Chimie covalente dynamique.....	61
5. La liaison imine.....	67
5.1 Synthèse d'imines	67
5.2 Réactions d'échange sur les imines.....	68
6. Conclusion	71
7. Références.....	72
Chapitre II : Synthèse et caractérisation des polymères associatifs.....	81
1. Introduction.....	83
2. Synthèse des monomères et d'un benzaldéhyde aromatique.....	84
2.1 Synthèse du monomère Amine (<i>N</i> -(2-aminoethyl)acrylamide)	84
2.2 Synthèse du monomère Aldéhyde (<i>N</i> -(3-formylphenyl)acrylamide)	85

2.3 Synthèse du benzaldéhyde hydrosoluble (4-(2,3-dihydroxypropoxy)benzaldéhyde)	86
3. Synthèse des polymères.....	88
3.1 Polymérisation en milieu aqueux	88
3.2 Polymérisation en milieu organique	97
4. Partie expérimentale	109
4.1 Matériel et Méthodes	109
4.2 Synthèse des monomères Amine et Aldéhyde et d'un benzaldéhyde hydrosoluble	110
4.3 Synthèse des polymères en milieu aqueux	114
4.4 Synthèse des polymères en milieu organique.....	114
5. Conclusion	120
6. Références.....	121
Chapitre III : Étude thermodynamique de l'association	123
1. Introduction.....	125
2. Présentation de la méthode	126
3. Influence des paramètres structuraux et du rapport molaire.....	129
3.1 Influence du rapport molaire amine/aldéhyde	129
3.2 Influence du taux de charge.....	131
3.3 Influence du taux de fonction	136
4. Influence des paramètres liés à l'application.....	137
4.1 Influence du pH.....	137
4.2 Influence de la salinité	139
4.3 Influence de la température	141
5. Conclusion	144
6. Références.....	145
Chapitre IV : Étude rhéologique des formulations aqueuses de polymères.....	147
1. Introduction.....	149
2. Mise en place des expériences.....	150

Table des matières

2.1 Préparation des mélanges.....	150
2.2 Mesure rhéologique des mélanges.....	150
3. Importance de l'ajout de Na₂CO₃.....	152
4. Influence de la concentration en polymères.....	154
5. Effets des paramètres structuraux.....	157
5.1 Effet du taux de charge et de la fonctionnalité.....	157
5.2 Effet de la masse molaire.....	165
6. Effets des paramètres liés à l'application.....	168
6.1 Effet du pH.....	168
6.2 Effet de la salinité.....	169
6.3 Effet de la température.....	171
7. Ajout d'une molécule compétitrice.....	176
7.1 Ajout dans la solution de polyamines.....	177
7.2 Ajout dans le gel préformé.....	178
8. Conclusion.....	181
9. Références.....	183
Chapitre V : Tests industriels.....	185
1. Introduction.....	187
2. Tests de vieillissement.....	189
2.1 Description et procédure.....	189
2.2 Résultats.....	190
3. Tests de filtration.....	195
3.1 Description et procédure.....	195
3.2 Résultats.....	196
4. Tests de cisaillement sévères.....	200
4.1 Description et procédure.....	200
4.2 Résultats.....	201

5. Conclusion	203
6. Références	204
Conclusion et perspectives.....	205

Introduction générale

Synthèse et étude de copolymères
hydrosolubles, associatifs et
échangeables pour la récupération
assistée du pétrole

Introduction générale

Les travaux de thèse présentés ici portent sur la synthèse et la caractérisation de polymères hydrosolubles, associatifs et échangeables pour la récupération assistée du pétrole.

Après les étapes de récupération dites « conventionnelles », on estime que seulement 30 à 40% du pétrole présent à l'intérieur d'un réservoir est extrait. Par conséquent, plus de 60% restent bloqués à l'intérieur, sans que la surpression naturelle ni l'injection d'eau et/ou de gaz ne permettent de les récupérer.

Augmenter ce taux de récupération constitue un enjeu majeur pour *TOTAL*, et en particulier sa branche *Exploration & Production*. En effet, alors que la demande mondiale en pétrole augmente de quelque 1 à 1,5% par an, la production d'huile conventionnelle décroît d'environ 5% annuellement. Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles voies d'exploration, et le développement des technologies E.O.R. constituent aujourd'hui la stratégie la plus prometteuse pour atteindre cet objectif. Parmi celles-ci, l'injection de polymères concentre une part importante des recherches dans ce domaine et s'avère particulièrement bien adaptée à l'ensemble des projets explorés par *TOTAL*.¹ Cette technique consiste à réduire la mobilité du fluide d'extraction en ajustant sa viscosité avec celle de l'huile, afin d'obtenir un meilleur balayage à l'intérieur du puits. Une augmentation du taux de récupération jusqu'à 20% par rapport à la quantité de pétrole initialement en place peut alors être envisagée.

Toutefois, les conditions rencontrées lors des opérations d'injection sont souvent sévères, qu'il s'agisse des forts taux de cisaillement induits par l'injection, des températures (entre 50 et 140°C) ou des salinités variées (entre 0,4 et 250 g/L). Dans ces conditions, les longues chaînes des polymères actuellement utilisés tendent à se casser de manière irréversible. Le fluide d'extraction, une fois à l'intérieur du puits, perd alors une grande partie de ses propriétés viscosifiantes.

L'objectif de cette thèse est de concevoir et d'étudier un système capable de viscosifier des formulations aqueuses, tout en présentant une bonne stabilité chimique, thermique et mécanique, afin de maintenir le pouvoir viscosifiant des formulations à haute température et en milieu fortement ionique. Pour cela, des liaisons covalentes réversibles et échangeables seront utilisées pour associer les polymères en solution.

Cette problématique a déjà été abordée au laboratoire Chimie Moléculaire, Macromoléculaire, Matériaux dans le cadre des thèses d'*Ulysse Naessens*² et *Rémi Fournier*³, respectivement réalisées sous la direction d'*Ilias Iliopoulos* et de *Michel Cloitre*. La chimie alors utilisée était basée sur l'association réversible d'unités acide boronique et d'unités diols 1,3. Après une première preuve de concept ayant conduit au dépôt d'un brevet,⁴ le système a été optimisé puis étudié en détail, notamment en rhéologie. Malgré des résultats prometteurs en termes de viscosification, il est apparu que le système développé était trop sensible au pH, à la force ionique et à la température pour être utilisé en récupération assistée du pétrole.

Pour pallier à cela, nous souhaitons développer un nouveau système basé sur la chimie covalente réversible et dynamique des imines. L'obtention des polymères par copolymérisation radicalaire permettra notamment l'ajustement à façon de la composition, fonctionnalité et masse moléculaire des copolymères, et ainsi un ajustement des propriétés rhéologiques des formulations aqueuses résultantes.

Le **Chapitre I** consiste en une revue bibliographique traitant des différents concepts mis en jeu dans le cadre de ces travaux de thèse. La première partie introduit l'utilisation des polymères en récupération assistée du pétrole. Ensuite, une vue d'ensemble des différents polymères associatifs hydrosolubles développés dans la littérature est présentée. Dans la troisième partie, les polymères associatifs basés sur la chimie covalente réversible et dynamique sont détaillés, en présentant certaines des réactions appartenant à cette famille. Enfin, la quatrième et dernière partie détaille les caractéristiques de la réaction qui a été mise en œuvre dans ces travaux de thèse, à savoir la condensation d'un aldéhyde avec une amine primaire conduisant à la formation d'une liaison imine.

Le **Chapitre II** présente la synthèse des polymères associatifs utilisés pour l'obtention des formulations aqueuses. Il y est notamment décrit la synthèse des monomères d'intérêt, ainsi que la copolymérisation de ces derniers avec les monomères couramment utilisés en récupération assistée du pétrole.

L'étude thermodynamique du lien imine fait l'objet du **Chapitre III**. Une première partie détaille la méthode employée pour mesurer la constante d'équilibre apparente, via l'étude de l'association entre deux molécules modèles. La suite du chapitre est consacrée à l'étude de l'association entre des polymères porteurs de groupements amine et un benzaldéhyde hydrosoluble. En plus de l'effet du taux de charge et de la fonctionnalité, plusieurs paramètres d'intérêt pour l'application ont été étudiés, tels que le pH, la salinité, ou encore la température.

Le **Chapitre IV** est quant à lui consacré à l'étude rhéologique des formulations aqueuses réalisées avec les polymères précédemment synthétisés. La première partie montre notamment comment il est possible, en jouant sur le taux de charge ou sur la fonctionnalité des polymères, de moduler les propriétés des mélanges. Dans la deuxième partie du chapitre, l'influence du pH, de la salinité et de la température est étudiée.

Enfin, le **Chapitre V** traite des essais industriels, également appelés « tests métiers ». Ces derniers, réalisés sur le site *PERL* (Pôle d'Études et de Recherche de Lacq) de *TOTAL* à Lacq (64), permettent notamment d'étudier le comportement des formulations dans les conditions réelles de l'application. Parmi ceux-là, des tests de vieillissement permettent de vérifier la stabilité des formulations à très haute température sur des temps longs et des mesures de « Filter Ratio » permettent de statuer sur l'injectabilité de ces mêmes formulations.

Références

1. Wever, D. A. Z.; Picchioni, F.; Broekhuis, A. A., Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36* (11), 1558-1628.
2. Naessens, U. Polymères associatifs complémentaires pour le contrôle de la rhéologie de formulations aqueuses. **2012**.
3. Fournier, R. Polymères associatifs par interaction covalente réversible diol-acide boronique. **2016**.
4. Jouenne, S.; Naessens, U.; Leibler, L.; Iliopoulos, I. Associative water-soluble polymers and their use for improved hydrocarbon recovery. WO2015097420A1, **2015**.

Chapitre I

Revue bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique

1. Introduction.....	21
2. L'utilisation des polymères pour la récupération du pétrole	22
2.1 Les différentes étapes de la vie d'un champ pétrolifère	22
2.2 La récupération assistée du pétrole	24
2.3 L'injection de polymères	25
3. Les polymères associatifs.....	29
3.1 Polymères associatifs basés sur les interactions hydrophobes	29
3.2 Polymères associatifs basés sur les interactions ioniques.....	40
4. Polymères associatifs basés sur la chimie covalente réversible et dynamique	44
4.1 Introduction	44
4.2 Chimie covalente réversible	46
4.3 Chimie covalente dynamique.....	61
5. La liaison imine.....	67
5.1 Synthèse d'imines	67
5.2 Réactions d'échange sur les imines.....	68
6. Conclusion	71
7. Références.....	72

1. Introduction

Ce premier chapitre a pour but de présenter le contexte scientifique et industriel dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse. Une première partie décrit le processus de récupération pétrolière. Pour cela, les différentes étapes de la vie d'un champ pétrolifère sont explicitées jusqu'au moment où intervient l'étape de récupération assistée du pétrole. Les différentes techniques employées lors de cette étape sont alors présentées, parmi lesquelles celle d'injection de polymères, à laquelle pourrait potentiellement s'appliquer le système développé dans le cadre de ces travaux. Un passage en revue des principaux polymères destinés à cette application est réalisé avant de dégager un cahier des charges précis auquel devra répondre le système.

Dans un deuxième temps, une revue globale des différents systèmes associatifs existants est réalisée. Parmi ceux-là : les polymères associatifs basés sur les interactions hydrophobes, ceux basés sur les interactions ioniques ou encore ceux employant des liaisons covalentes réversibles et dynamiques. L'étude de ces derniers sera l'occasion, dans une troisième partie, de mettre en lumière les principes de chimie covalente réversible (C.C.R.) et de chimie covalente dynamique (C.C.D.), ainsi que les différentes réactions chimiques appartenant à ces deux familles.

Enfin, la quatrième et dernière partie est consacrée à l'étude du lien imine. La formation de cette liaison par condensation d'un aldéhyde avec une amine primaire ainsi que les réactions d'échange faisant intervenir ces espèces sont présentées.

2. L'utilisation des polymères pour la récupération du pétrole

2.1. Les différentes étapes de la vie d'un champ pétrolifère

2.1.1. La formation du pétrole

Également appelé « huile » ou « pétrole brut », le pétrole est un combustible fossile dont la formation remonte à plusieurs millions d'années et résulte de la décomposition de matières organiques dans certaines roches appelées « roches-mères ». Suite à l'accumulation de nouveaux sédiments, ces roches vont s'enfouir et le pétrole va remonter vers des roches poreuses, appelées « roches réservoirs ». Si ces dernières ne sont pas surmontées d'une roche imperméable (« roche couverture »), le pétrole peut alors remonter jusqu'à la surface pour former des suintements de pétrole (**Figure 1.1**). À l'inverse, dans le cas où des roches couvertures bloquent la migration du pétrole, ce dernier se retrouve bloqué dans des « pièges à pétrole » dont les origines sont diverses : les pièges structuraux, tels que les failles ou les plissements, proviennent de mouvements terrestres, tandis que les pièges stratigraphiques sont des couches sédimentaires n'ayant pas subi de déformation, comme les dômes de sel par exemple.¹⁻²

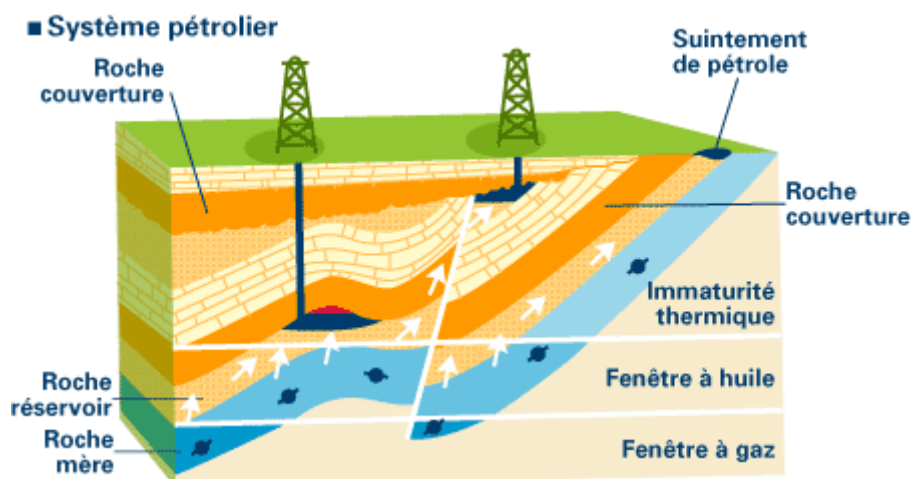


Figure 1.1 : Représentation schématique d'un système pétrolier³

2.1.2. L'exploitation d'un champ de pétrole

Après la réalisation d'études sismiques destinées à localiser les réservoirs de pétrole, ces derniers sont forés : un tuyau d'acier est inséré dans un trou préalablement formé à partir d'une plate-forme pétrolière. La récupération du pétrole présent dans les réservoirs peut alors démarrer.

La récupération du pétrole est un procédé complexe qui se déroule en plusieurs étapes. La première d'entre elles est la « récupération primaire ». Cela correspond au moment où la pression à l'intérieur du puits est suffisante pour faire remonter le pétrole à la surface. Ainsi, par simple agencement de vannes reliées à un système de canalisation, le pétrole extrait peut être récupéré pour stockage ou traitement ultérieur (**Figure 1.2**). A l'issue de cette première étape, entre 5 et 15% du pétrole présent dans le gisement est récupéré.



Figure 1.2 : Jaillissement de pétrole suite au forage (à gauche) et agencement d'un "Arbre de Noël" en tête de puits de pétrole (à droite)

C'est alors qu'intervient la seconde étape, dite « récupération secondaire ». Cette dernière consiste à injecter des fluides (eau et/ou gaz) de façon à maintenir la pression au sein du réservoir et ainsi « pousser » l'huile vers la surface (**Figure 1.3**). On estime alors que l'on récupère en moyenne 30% de pétrole supplémentaire.

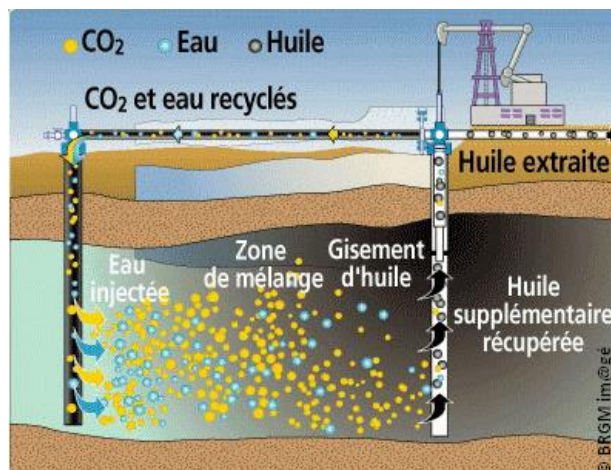


Figure 1.3 : Schéma de principe de la récupération secondaire

Cela signifie qu'après ces deux étapes, plus de 60% du pétrole est toujours bloqué à l'intérieur du réservoir. C'est pour améliorer ce taux de récupération que la « récupération tertiaire », plus connue sous le nom de « récupération assistée du pétrole », est alors mise en œuvre.

2.2. La récupération assistée du pétrole

L'objectif de cette dernière étape d'exploitation d'un champ de pétrole est d'augmenter le taux de récupération de 5 à 20%. Pour cela, trois techniques principales existent :

- L'injection thermique de vapeur d'eau :

Cette technique consiste à injecter de la vapeur d'eau dans le puits de façon à augmenter la température à l'intérieur de ce dernier pour réduire la viscosité, voire vaporiser une partie du pétrole et ainsi augmenter sa mobilité.

- L'injection de gaz miscibles :

Dans certaines conditions de pression et de température, des mélanges d'hydrocarbures légers ou du CO₂ peuvent agir comme un solvant du pétrole et ainsi le rendre plus fluide et le faire gonfler pour faciliter son extraction. Il s'agit de la technique la plus couramment utilisée aujourd'hui.

- **L'injection de produits chimiques :**

Cette dernière technique regroupe deux méthodes principales : l'injection de tensio-actifs et l'injection de polymères. La première méthode consiste à réduire l'adhésion du pétrole sur la roche tandis que la seconde permet d'améliorer les propriétés rhéologiques de l'eau injectée et ainsi obtenir un meilleur balayage à l'intérieur du puits.

L'utilisation de l'une ou l'autre des techniques dépend principalement de la viscosité de l'huile à récupérer (**Figure 1.4**). Pour les huiles dites « conventionnelles » ($0,1 < \eta < 1000$ cP), les injections de gaz ou de produits chimiques seront privilégiées tandis que les méthodes thermiques seront employées pour les huiles « extra-lourdes » ($\eta > 1000$ cP).

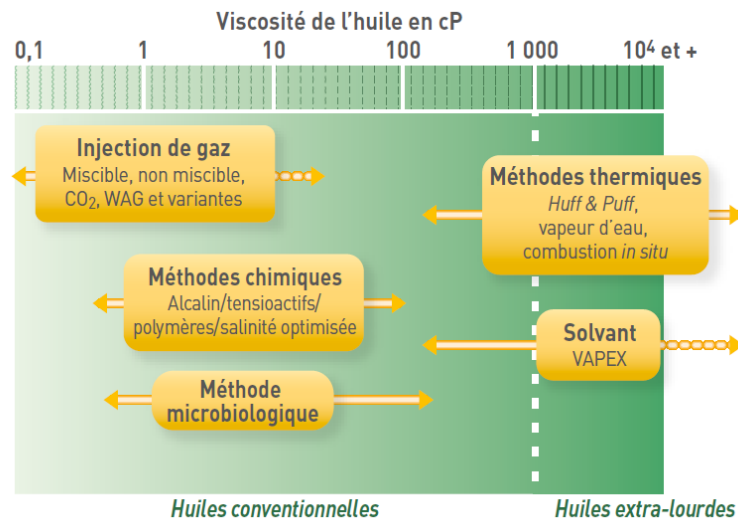


Figure 1.4 : Méthode de récupération tertiaire employée selon le degré de viscosité des huiles

2.3. L'injection de polymères

2.3.1. Principe

Lorsqu'elle est injectée en récupération secondaire, parce qu'elle a presque toujours une viscosité plus faible que l'huile, l'eau tend à emprunter des chemins de moindre résistance, balayant inefficacement l'intérieur du puits. Pour pallier à cela, il est donc nécessaire de réduire la mobilité de l'eau en augmentant sa viscosité. La solution réside dans l'ajout de chaînes de polymères hydrosolubles. Une fois mises en solution, ces dernières vont pouvoir se déplier et ainsi augmenter la viscosité de l'eau.

Cela aura un effet sur le rapport de mobilité qui est défini comme le rapport entre la mobilité du fluide déplaçant (eau) et la mobilité du fluide déplacé (huile) :

$$M = \frac{\text{mobilité du fluide déplaçant}}{\text{mobilité du fluide déplacé}} \propto \frac{k_{rw} * \eta_o}{k_{ro} * \eta_w} \quad [1.1]$$

Équation 1.1 : Calcul du rapport de mobilité M

avec k_{rw} et η_w la perméabilité relative et la viscosité du fluide déplaçant et k_{ro} et η_o celles du fluide déplacé.

Le balayage sera d'autant plus efficace que le rapport de mobilité est faible ($M < 1$) et inversement (Figure 1.5). En effet, dans le cas où le rapport de mobilité est supérieur à 1, des instabilités peuvent apparaître telles que des « langues » ou des « digitations », influant négativement sur le balayage.

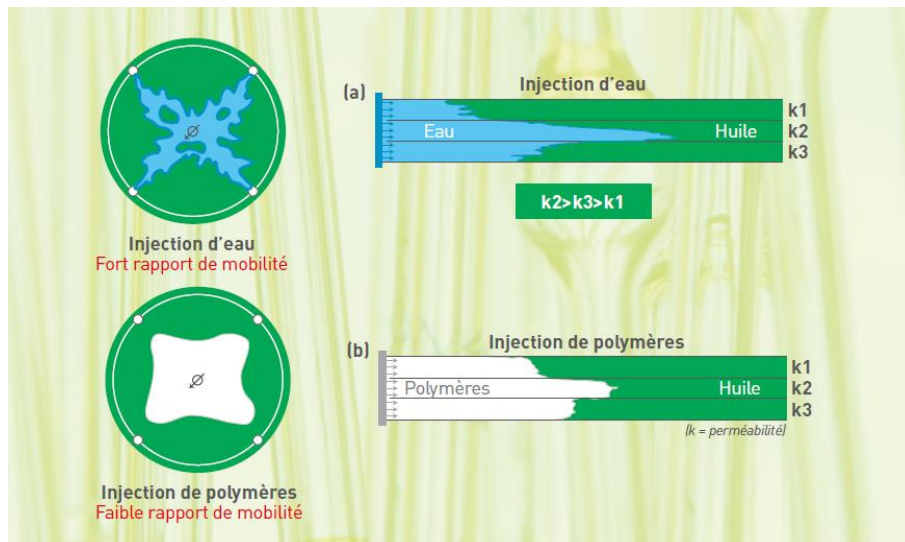


Figure 1.5 : Comparaison du balayage lors de l'injection d'eau versus lors de l'injection de polymères

2.3.2. Polymères utilisés

- Polyacrylamide partiellement hydrolysé

La première opération pilote de récupération assistée du pétrole par injection de polymères date de 1977, sur le champ français argilo-gréseux de Châteaurenard, dans le sud du Bassin parisien. Pour cette exploitation, un polyacrylamide (PAM) est utilisé. Si ce dernier n'est plus employé sous cette forme, le polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) reste aujourd'hui encore le polymère le plus utilisé en récupération assistée du pétrole.⁴ Il peut être obtenu de deux manières distinctes : soit par hydrolyse partiel du polyacrylamide, soit par copolymérisation de l'acrylamide avec l'acrylate de sodium. Disponible commercialement et peu coûteux, la présence de charges électrostatiques le long de la chaîne du polyacrylamide partiellement hydrolysé permet notamment une plus grande augmentation de viscosité comparativement à la forme neutre. Cependant, il résiste assez mal aux conditions sévères fréquemment rencontrées dans un champ de pétrole : fortes contraintes mécaniques, hautes températures et hautes salinités.

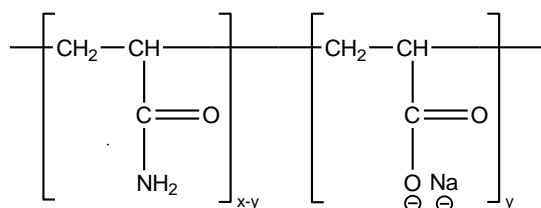


Schéma 1.1 : Structure chimique du HPAM

- Gomme Xanthane

La gomme xanthane est un polysaccharide produit par la fermentation du glucose ou du fructose par des bactéries.⁵ Bien qu'il s'agisse, comme le HPAM, d'un polyélectrolyte, ses très hautes masses molaires et la rigidité des chaînes améliorent fortement sa résistance au sel. En effet lors d'addition de sel, les chaînes de xanthane passent d'une structure désordonnée à une structure ordonnée et rigide.⁶ Cette transition conformationnelle permet également une meilleure résistance à la dégradation mécanique ainsi qu'aux hautes températures. Cependant, l'utilisation de ce type de polymère présente également des désavantages majeurs. Au-delà du coût bien plus élevé comparé au HPAM, la gomme xanthane est très sensible à la dégradation bactérienne, ce qui limite son utilisation en récupération assistée du pétrole.

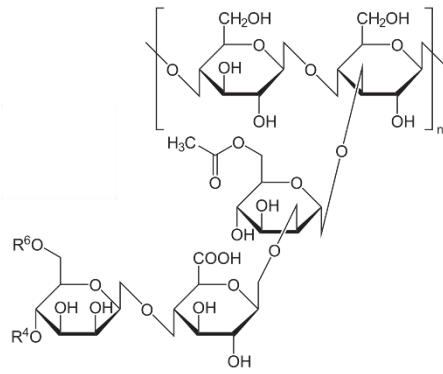


Schéma 1.2 : Structure chimique de la gomme xanthane

3. Les polymères associatifs

Les polymères associatifs sont des polymères contenant des sites capables de former des liaisons réversibles et qui peuvent ainsi donner naissance à des réseaux pouvant se faire et se défaire en fonction des conditions. Ces interactions peuvent être de différentes natures. Dans l'étude bibliographique proposée ici, trois types de polymères associatifs en solution aqueuse seront étudiés : ceux basés sur des interactions hydrophobes, ceux mettant en jeu des interactions ioniques et ceux utilisant la chimie covalente réversible et dynamique, qui seront traités dans une partie à part.

3.1. Polymères associatifs basés sur les interactions hydrophobes

3.1.1. Polyacrylamide modifié hydrophobe (HMPAM)

Comme expliqué précédemment, le HPAM est, malgré sa faible résistance à la dégradation mécanique, aux hautes températures et aux fortes salinités, aujourd'hui encore, le polymère le plus utilisé en récupération assistée du pétrole. Par conséquent, de nombreuses recherches ont été menées afin d'améliorer ce système et augmenter son efficacité. Pour cela, le groupe de *F. Candau* a notamment travaillé sur la modification hydrophobe du HPAM.⁷⁻⁸ L'une des difficultés pour cette synthèse réside dans l'insolubilité du monomère hydrophobe dans l'eau, solvant couramment utilisé pour la polymérisation de l'acrylamide. La polymérisation hétérogène ne donnant pas de résultats satisfaisants, deux nouvelles méthodes ont été mises au point : la polymérisation dans un solvant organique (ou dans un mélange de solvant avec de l'eau) et la polymérisation micellaire. Cette dernière, inventée par *R. Turner* en 1985,⁹ permet de contrôler efficacement l'incorporation du monomère hydrophobe et ainsi adapter les propriétés du polymère synthétisé.

Cette technique consiste à solubiliser dans l'eau le monomère hydrosoluble et le monomère hydrophobe grâce à l'ajout de tensioactifs. Ces derniers conduisent à la formation de micelles contenant le monomère hydrophobe, ce qui permet l'obtention d'une solution de polymérisation homogène et optiquement transparente. L'ajout d'un amorceur hydrosoluble tel que le persulfate de potassium (KPS) permet d'amorcer la polymérisation du monomère hydrosoluble. Les chaînes polymères vont alors croître en copolymérisant parfois le monomère hydrophobe contenu dans les micelles, conduisant à la formation de copolymères « séquencés » (**Figure 1.6**).

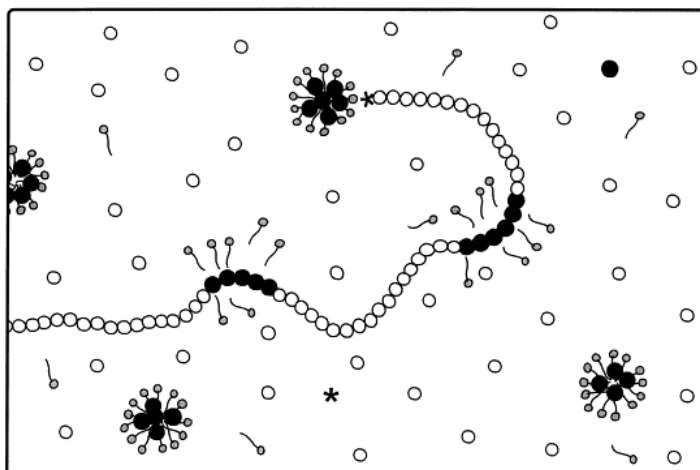


Figure 1.6 : Représentation schématique d'un milieu de copolymérisation micellaire lors de la synthèse d'un HMPAM. Les ronds blancs représentent les monomères hydrosolubles, les ronds noirs les monomères hydrophobes et les ronds gris munis d'une queue les tensioactifs, responsables de la formation de micelles de monomères hydrophobes⁸

En jouant sur différents paramètres lors de la synthèse, tels que le rapport entre monomères hydrosolubles et hydrophobes, la concentration totale en monomères ou encore la concentration en tensioactifs, il est alors possible de modifier la structure du copolymère obtenu et ainsi modifier les propriétés rhéologiques des solutions résultantes. Par exemple, varier la concentration en monomère hydrophobe permet de décaler l'augmentation de la viscosité en fonction de la concentration en polymères. Le même résultat peut être obtenu en modifiant d'autres paramètres tels que la longueur des blocs hydrophobes ou la taille des chaînes.^{8,10}

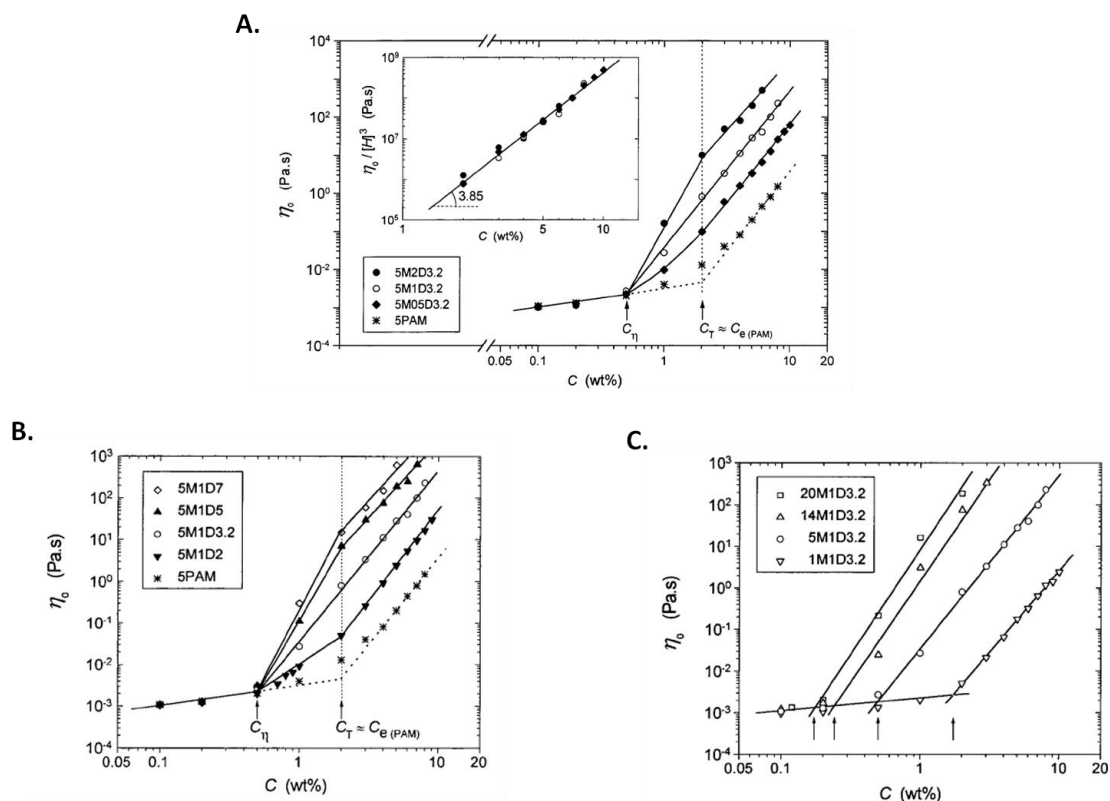


Figure 1.7 : Évolution de la viscosité à taux de cisaillement nul en fonction de la concentration pour différentes concentrations en monomères hydrophobes **(A.)**, différentes longueurs de blocs hydrophobes **(B.)** et différentes masses molaires **(C.)**¹⁰

Ainsi, plus la concentration en monomère hydrophobe augmente, plus l'augmentation de viscosité au-dessus d'une concentration critique (C_{η}) est brutale (**Figure 1.7A.**). Le même résultat peut être obtenu en augmentant la longueur des blocs hydrophobes (**Figure 1.7B.**). Dans le cas où les tailles de chaînes varient, ce n'est pas la pente qui diffère mais la valeur de la concentration critique qui diminue lorsque la masse molaire augmente (**Figure 1.7C.**).

Par ailleurs, d'autres travaux ont été menés sur les HMPAM. Une étude menée par le même groupe de recherche a notamment montré que la structure du monomère hydrophobe influait fortement sur la dérive de composition ainsi que sur les propriétés viscosifiantes des copolymères formés.¹¹ Pour cela, plusieurs copolymères d'acrylamide ont été synthétisés, en modifiant notamment l'hydrophobicité du co-monomère utilisé (**Schéma 1.3.**).

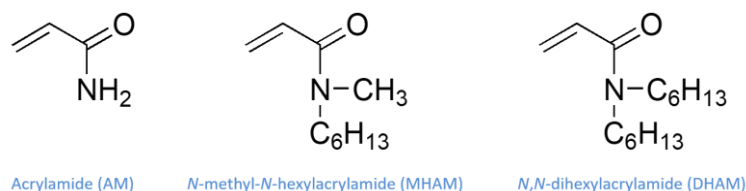


Schéma 1.3 : Structures des monomères utilisés pour l'étude de l'influence de l'hydrophobicité sur les propriétés rhéologiques des copolymères d'acrylamides en solution

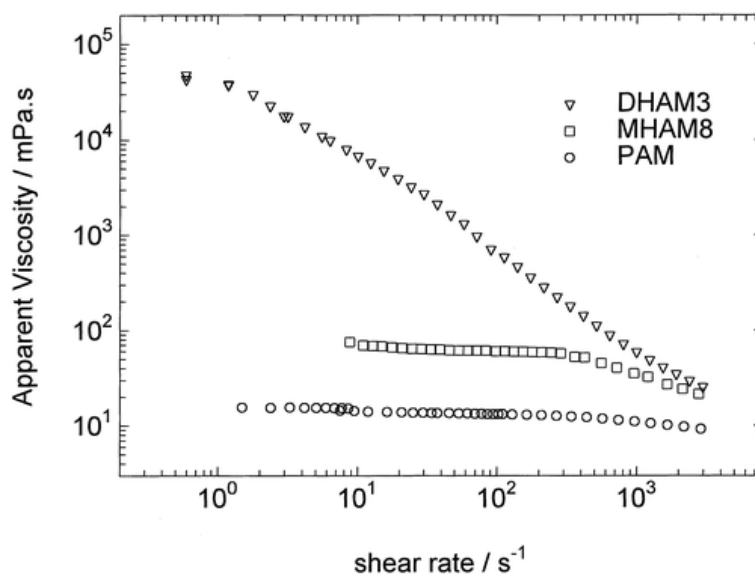


Figure 1.8 : Évolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour des copolymères d'acrylamides plus ou moins hydrophobes et pour un polyacrylamide ($C_p = 1.0 \text{ wt}\%$)¹¹

Parmi les différents copolymères synthétisés, deux d'entre eux ont été caractérisés par rhéologie : un poly(AM-co-MHAM) ($M_w = 1,4 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$) et un poly(AM-co-DHAM) ($M_w = 2,1 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$). En comparaison, un poly(AM) ($M_w = 2,5 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$) non hydrophobe a également été étudié. La **Figure 1.8** ci-dessus présente les courbes d'écoulement obtenues pour ces trois polymères en solution, à une concentration de 1,0 wt%. Les résultats montrent alors que pour une même concentration en polymère, la solution de poly(AM-co-DHAM) est plus visqueuse que celle de poly(AM-co-MHAM), elle-même plus visqueuse que la solution de poly(AM). Cela signifie donc que plus le co-monomère employé est hydrophobe, plus l'impact du copolymère sur la viscosité de la solution est important.

D'autres études font état d'une meilleure stabilité à l'hydrolyse de ce type de système lors de l'ajout d'un troisième monomère, tel que l'AMPS.¹² Bock et al.¹³ ont notamment suivi le taux d'hydrolyse à haute température de trois polymères contenant plus ou moins d'AMPS : 0 (PAM), 20 et 40 mol%. Pour cela, des solutions de chaque polymère ont été préparées à une concentration de 0,2 wt% dans une eau salée (3 wt% NaCl et 0,3 wt% CaCl₂). Ces dernières ont ensuite été vieilles à haute température et

des prélèvements ont été réalisés après 20, 40, 60 et 100 jours de vieillissement. Le taux d'hydrolyse a pu être mesuré par titrage après purification des polymères. Les résultats obtenus montrent alors que pour une température de 93 °C, plus le polymère contient d'AMPS, moins il est sensible à l'hydrolyse (**Figure 1.9**) : après 100 jours de vieillissement à cette température, le polyacrylamide présente un taux d'hydrolyse de 78%, contre 47% pour le polymère contenant 20 mol% d'AMPS, et seulement 36% pour celui contenant 40 mol% d'AMPS.

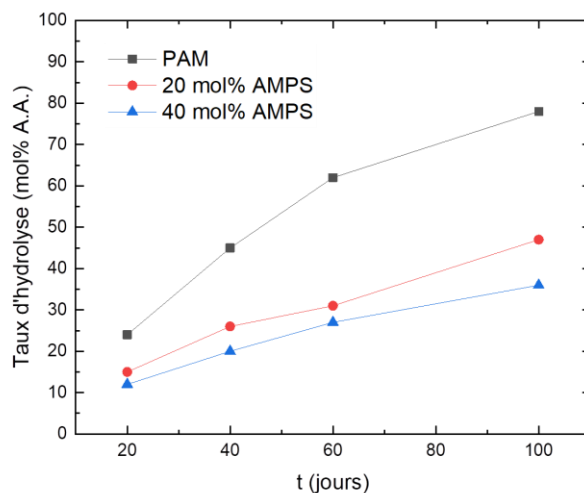
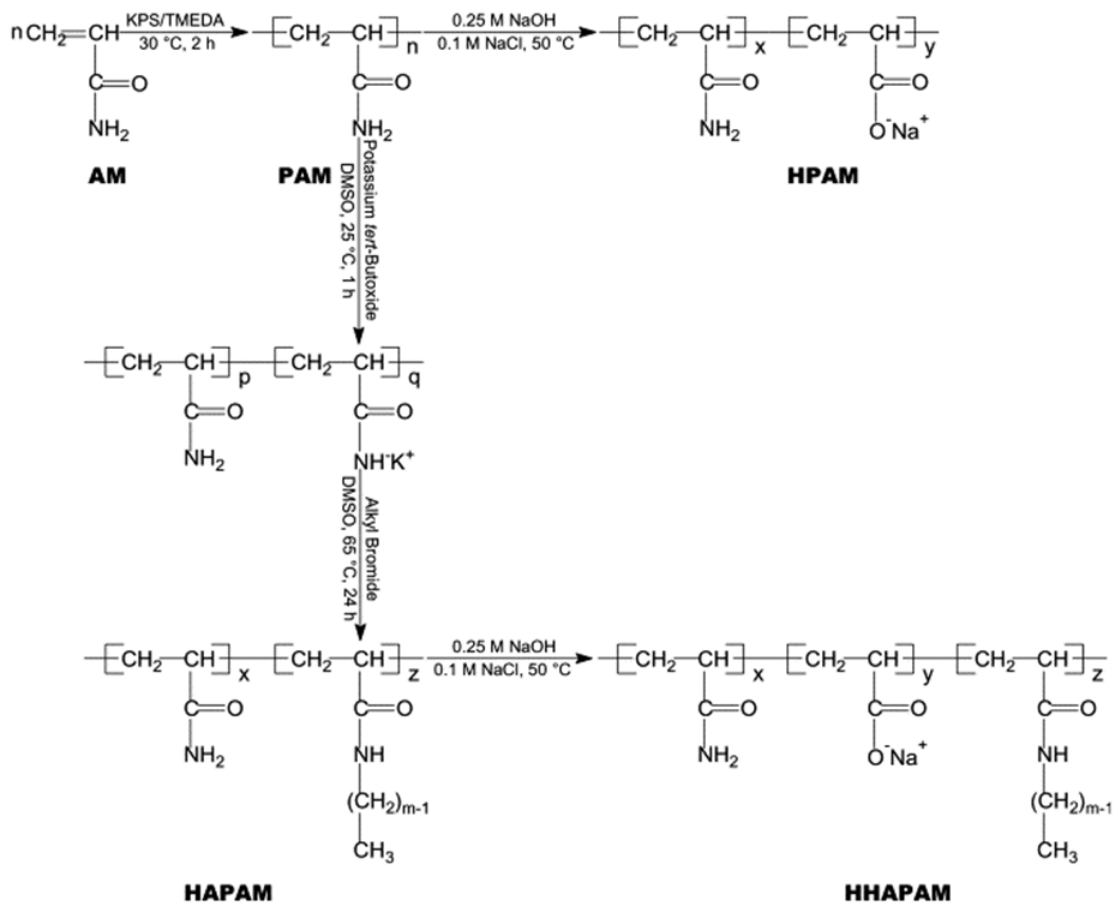


Figure 1.9 : Évolution du taux d'hydrolyse en fonction du temps de vieillissement pour des polymères contenant plus ou moins de monomère AMPS (d'après¹³)

Toutefois, la présence de ce monomère chargé entraîne une dérive de composition liée à la présence de répulsions électrostatiques entre la chaîne chargée négativement et le tensioactif anionique (SDS) utilisé pour stabiliser les micelles dans lesquelles se trouve le monomère hydrophobe.¹⁴

Enfin, une autre voie de synthèse a été mise au point pour la formation de HMPAM via la post-modification d'un PAM.¹⁵ Pour cela, un homopolymère d'acrylamide est synthétisé avant que des chaînes alkyles hydrophobes ne soient greffées par déprotonation des acrylamides et substitution nucléophile avec divers bromures d'alkyles (**Schéma 1.4**).



Designation

AM acrylamide

PAM polyacrylamide

HPAM partially hydrolyzed polyacrylamide

HHAPAM partially hydrolyzed hydrophobically associating polyacrylamide

HAPAM hydrophobically associating polyacrylamide

$m=8, z=1.0$ mol%, H00C8-1.0

$m=12, z=1.0$ mol%, H00C12-1.0

$m=12, z=0.5$ mol%, H00C12-0.5

Schéma 1.4 : Schéma réactionnel pour la post-modification d'un PAM¹⁵

Avec cette voie de synthèse, les fonctions hydrophobes sont distribuées de manière aléatoire le long des chaînes,¹⁶ ce qui a pour conséquence de limiter les interactions intra-chaînes et ainsi améliorer les propriétés viscosifiantes des solutions.¹⁷ La **Figure 1.10** ci-dessous montre les profils rhéologiques de différents polymères, plus ou moins modifiés hydrophobes, dont la synthèse a été détaillée plus tôt.

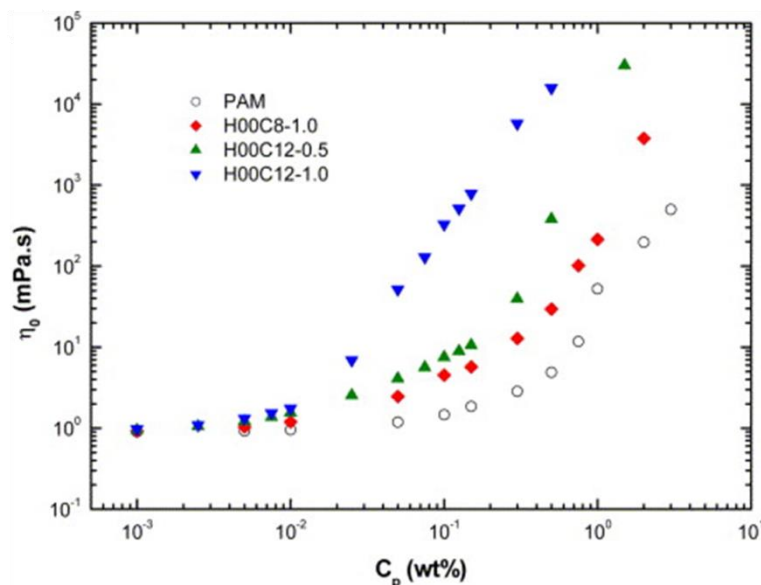


Figure 1.10 : Profils rhéologiques de PAM modifiés hydrophobes et comparaison avec un PAM non-modifié¹⁷

Trois principaux résultats peuvent être tirés de la **Figure 1.10** ci-dessus. Le premier concerne la différence observée entre le PAM non-modifié et les PAM modifiés hydrophobes. Pour ces derniers, la viscosité augmente pour des concentrations en polymères plus faibles. Le deuxième résultat est que plus la chaîne hydrophobe greffée est longue, plus l'effet sur la viscosification est important. Par exemple, pour une concentration en polymère de 0,1 wt%, le H00C8-1.0, qui contient 1.0 mol% de greffons hydrophobes constitués de chaînes alkyle à 8 carbones, présente une viscosité d'environ 4 mPa.s, contre 300 mPa.s pour le H00C12-1.0, qui contient le même pourcentage molaire de greffons hydrophobes constitués de chaînes alkyle à 12 carbones. Enfin, cette étude montre également que plus le polymère contient de greffons, plus son pouvoir viscosifiant est élevé. Pour deux polymères présentant le même type de greffons hydrophobes (chaînes dodécyle, *i.e.* en C12), mais des pourcentages molaires différents (0.5 mol% et 1.0 mol%), les profils rhéologiques diffèrent. Aux mêmes concentrations, les viscosités obtenues avec le H00C12-1.0 sont ainsi plus grandes que celles obtenues avec le H00C12-0.5.

3.1.2. Autres systèmes

D'autres systèmes basés sur les interactions hydrophobes ont été décrits dans la littérature. Parmi eux, les systèmes HEUR et HASE sont les plus étudiés.

Hydrophobically-modified Ethoxylate Urethane (HEUR). Les HEUR sont des polymères hydrophobes téléchéliques, c'est à dire des polymères dont les fonctions hydrophobes sont situées aux extrémités des chaînes (**Figure 1.11**). Ces fonctions hydrophobes sont liées au squelette principal par des fonctions uréthanes, ce qui les différencie de l'autre grande famille de polymères associatifs téléchéliques, les α,ω -end-capped PEO (poly(ethylene oxide)), sur lesquels la fonction hydrophobe est directement attachée au PEO.¹⁸

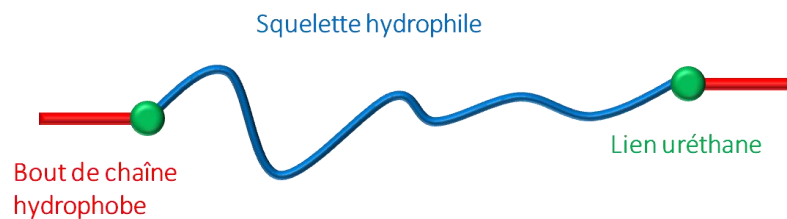


Figure 1.11 : Représentation schématique d'un polymère HEUR

Initialement synthétisés pour l'industrie,¹⁹ de nombreuses recherches ont été entreprises depuis afin de mieux comprendre la relation entre la structure d'un tel système et ses propriétés. D'un point de vue synthétique, ces polymères sont généralement synthétisés par réaction d'un PEO terminé par des fonctions hydroxyles avec un diisocyanate, conduisant à l'obtention d'un PEO fonctionnalisé sur lequel des fonctions hydrophobes, telles que des alkyls, peuvent être greffées ultérieurement.²⁰

Parmi les différents paramètres étudiés sur ces systèmes, la variation de la concentration est celui qui influence le plus les propriétés des solutions. En effet, au-dessus d'une certaine concentration critique (CMC, Concentration Micellaire Critique), les chaînes de polymère, initialement isolées en solution, commencent à s'associer en formant des dimères, trimères... jusqu'à former des micelles (**Figure 1.12**). A encore plus haute concentration, ces micelles s'organisent en formant à réseau, impactant fortement les propriétés viscosifiantes des formulations.²¹

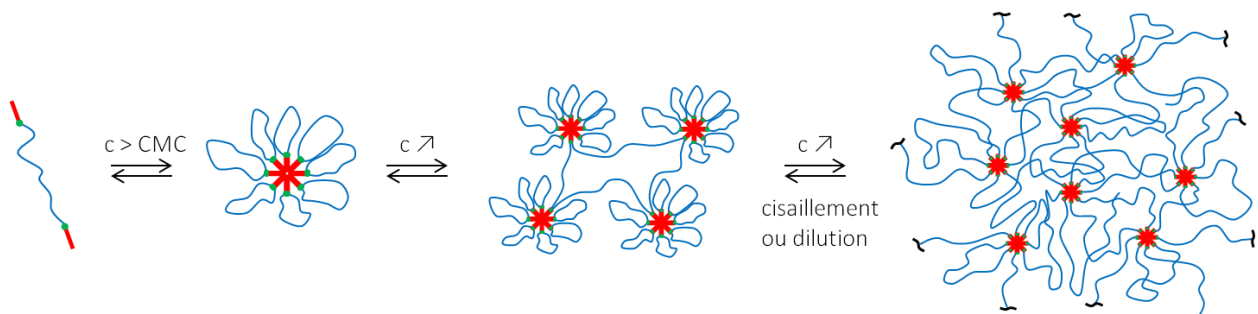


Figure 1.12 : Représentation schématique de la structuration des polymères HEUR par augmentation de la concentration en solution (d'après²¹)

De la même manière que pour les HMPAM, d'autres paramètres ont été étudiés dans la littérature afin d'adapter la viscosité des formulations. *J.P. Kaczmarzki et al.*²² ont par exemple montré que la longueur de la chaîne hydrophile séparant les fonctions hydrophobes avaient un effet non-négligeable. En effet, couplées à des mesures de fluorescence, des mesures de viscosité ont montré que plus la chaîne hydrophile est grande, plus l'augmentation de viscosité intervient à de faibles concentrations en fonctions hydrophobes (**Figure 1.13**). Cela suggère que lorsque ces chaînes sont courtes, les interactions intramoléculaires sont favorisées, tandis que les plus longues chaînes permettent des interactions intermoléculaires, impactant fortement la viscosité des solutions.

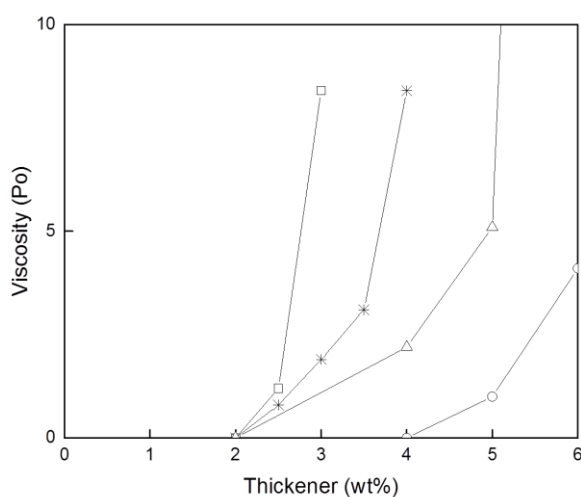


Figure 1.13 : Viscosité à faible taux de cisaillement (2 s^{-1}) de PEO modifiés en fonction de la concentration en fonctions hydrophobes (wt%) : (o) HEUR avec 182 fonctions EtO ; (Δ) HEUR avec 331 fonctions EtO ; (\square) HEUR avec 531 fonctions EtO ; (*) HEUR avec 663 fonctions EtO (d'après²²)

Hydrophobically-modified Alkali-Soluble Emulsions (HASE). Les HASE sont des copolymères d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et d'un macromonomère hydrophobe, lui-même composé d'un espaceur hydrophile (PEO) et d'une chaîne alkyl. Généralement synthétisés par polymérisation en émulsion, ces polymères sont largement utilisés dans l'industrie des formulations aqueuses (**Figure 1.14**).²³⁻²⁴

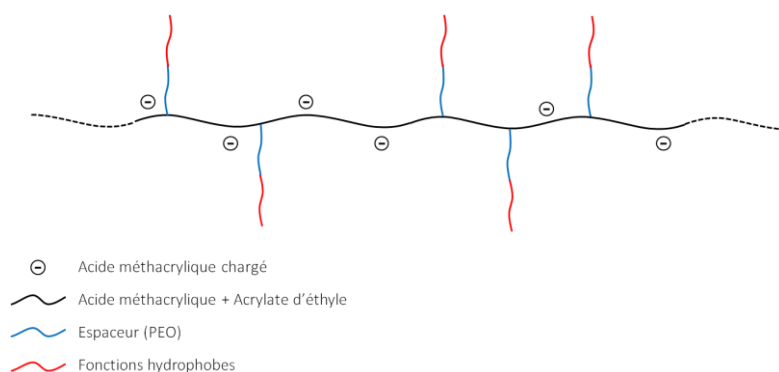


Figure 1.14 : Représentation schématique d'un polymère HASE sous sa forme carboxylate

La présence d'acides carboxyliques le long des chaînes rend ces systèmes très sensibles au pH. Cela s'avère être un avantage, à la fois pour la synthèse de ces polymères qui est généralement réalisée à pH acide, entraînant la formation de latex insolubles, et pour le contrôle de la viscosité de ces systèmes en solution. En effet, une augmentation de pH permet l'ionisation des acides carboxyliques, entraînant une solubilisation du latex.²⁵ La **Figure 1.15** montre notamment l'évolution de la viscosité d'une solution de HASE à 2,0 g/L en fonction du pH. Les résultats montrent qu'à partir de pH=6, la viscosité augmente brutalement. Ce résultat s'explique par le fait qu'en dessous de cette valeur de pH, les acides carboxyliques du squelette principal ne sont pas chargés, favorisant les interactions intramoléculaires dû à la conformation des chaînes en solution. A plus haut pH en revanche, les acides carboxyliques sont ionisés, entraînant un dépliement des chaînes et favorisant ainsi les interactions intermoléculaires (**Figure 1.16**), d'où la nette augmentation de viscosité. Ces résultats ont été confirmés par les travaux de *Tam et al.* qui ont observé une augmentation de la viscosité de leur système, jusqu'à plafonner à partir d'une certaine valeur de pH.²⁶

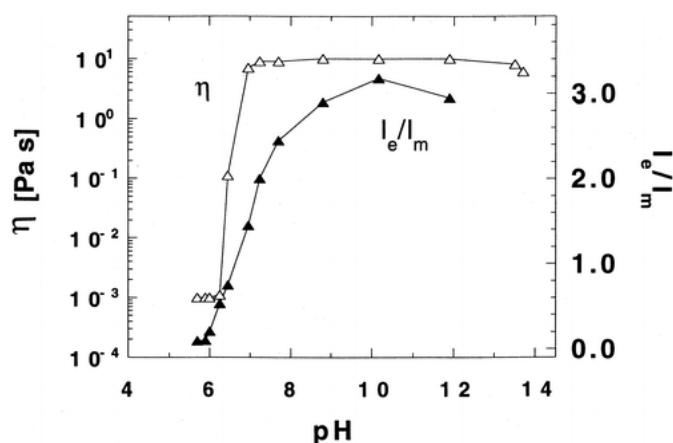


Figure 1.15 : Effet du pH sur la viscosité d'une solution de polymères HASE (I_e/I_m représente le rapport des intensités des excimères et des monomères respectivement, mesurées par fluorimétrie)²⁵

Ce plafond de viscosité n'est cependant pas observé dans tous les cas. En effet, *Verbrugge* a montré que dans certains cas, la viscosité passe par un maximum, avant de diminuer en continuant d'augmenter le pH, jusqu'à atteindre un plateau.²⁷ L'auteur explique ce résultat par le fait qu'en augmentant le pH, les particules de latex gonflent jusqu'à atteindre une taille maximale pour laquelle l'impact sur la viscosité est le plus grand. En continuant d'augmenter le pH, les chaînes finissent par se solubiliser complètement, impactant moins la viscosité de la solution. Le comportement de ces systèmes avec le pH peut alors être modulé en jouant sur la composition du système, et notamment sur la quantité et la structure du macromonomère hydrophobe.

La présence de charges sur le squelette entraîne cependant une forte influence de la salinité sur la viscosité de ces systèmes. *Tan et al.*²⁸ ont étudié l'influence de la salinité sur un système modèle, notamment en réalisant des courbes d'écoulement sur une large gamme de salinité (de 0 à 1 M en NaCl). Les résultats montrent que plus la salinité augmente, plus la viscosité diminue. Cela s'explique par l'écrantage des charges présentes sur les chaînes de polymères par le sel ajouté, modifiant la conformation de ces dernières en solution et favorisant les interactions intramoléculaires.

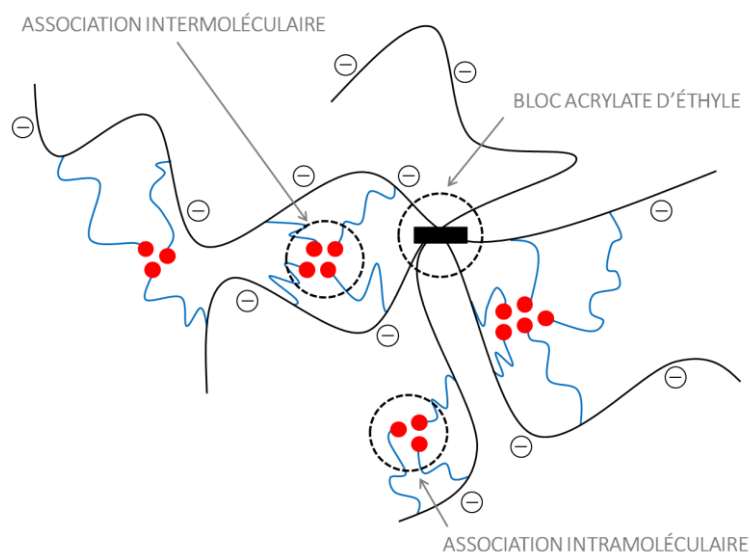


Figure 1.16 : Représentation schématique d'un réseau formé par la mise en solution de polymères HASE (d'après²⁸)

3.2. Polymères associatifs basés sur les interactions ioniques

Un autre type de polymères associatifs repose sur la création d'interactions ioniques. Différents systèmes ont été largement décrits dans la littérature : les agrégats protéiniques,²⁹⁻³⁰ les complexes de polyélectrolytes de charges opposées³¹⁻³² ou encore les réseaux obtenus par coordination métal-ligand.³³

Les derniers nommés sont très utilisés dans l'industrie, notamment pour des applications biomédicales, car ils présentent de nombreux avantages. En effet, selon le couple métal/ligand utilisé, la constante d'association K_{eq} varie fortement, ainsi que les propriétés du réseau formé.³⁴⁻³⁵

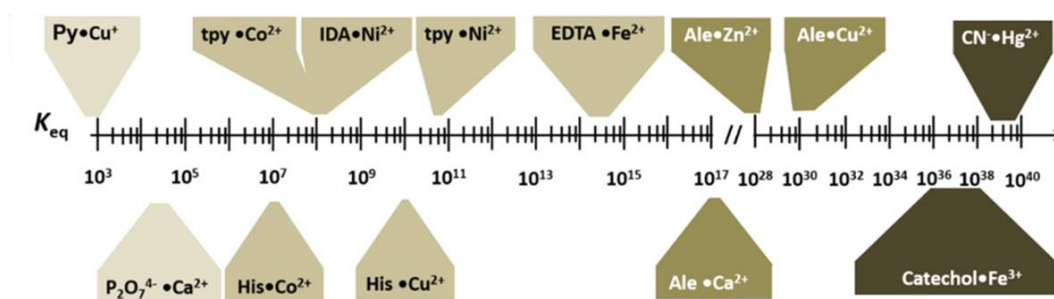


Figure 1.17 : Valeurs de constantes d'équilibre (K_{eq}) obtenues pour différents couples Ligand•Métal³⁴

Une autre façon de contrôler les propriétés des matériaux formés par coordination métal-ligand est de jouer sur la structure des ligands. Ces derniers peuvent être attachés aux chaînes de polymères de différentes manières, entraînant des architectures variées telles que des architectures linéaires, branchées ou encore cycliques (Figure 1.18).³⁶

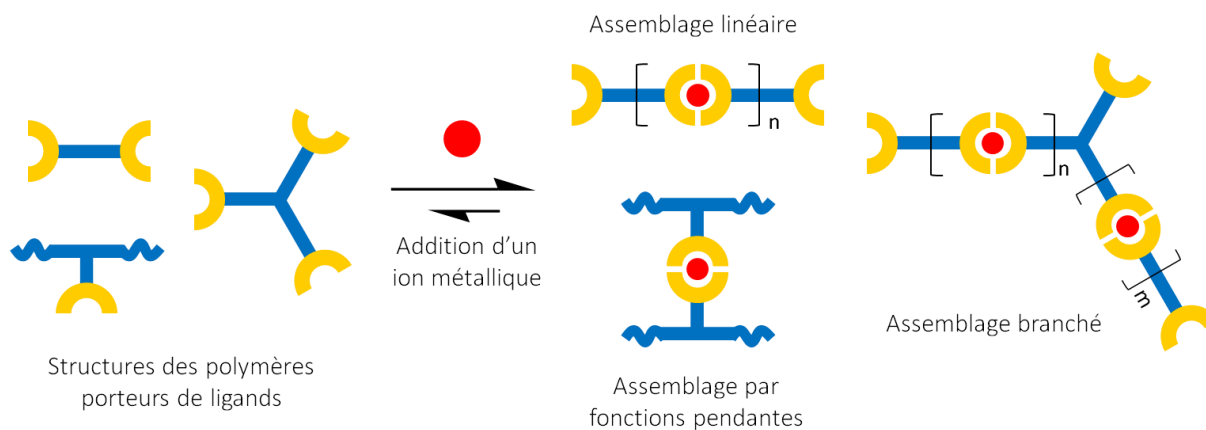


Figure 1.18 : Représentation schématique d'une sélection d'architectures possibles de polymères métallosupramoléculaire (d'après³³)

Dans ce cas, les cations métalliques utilisés sont toujours divalents et les ligands peuvent être ditopiques ou multitopiques. Dans la littérature, les assemblages métallo-supramoléculaires peuvent être classés selon trois types :

- **Type I** : cations métalliques multivalents + ligands ditopiques
- **Type II** : cations métalliques divalents + ligands multitopiques
- **Type III** : combinaison de coordinations métal-ligand et d'interactions non-covalentes

Dans le cas des assemblages de Type I, c'est le cation métallique qui permet la réticulation. Un exemple de ce type d'assemblage est celui développé par *Vermonden et al.*,³⁷⁻³⁸ basé sur la coordination d'ions Neodymium (III) ou Lanthanum (III) avec des ligands C4 ou C6 (**Schéma 1.5**).

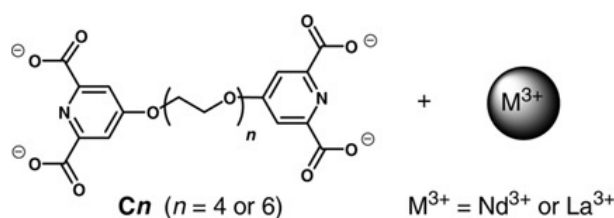


Schéma 1.5 : Représentation schématique des ligands et des cations métalliques utilisés³⁸

Dans cette étude, les auteurs montrent entre autres que les propriétés rhéologiques des formulations peuvent être ajustées en jouant sur la concentration des espèces en solution. La **Figure 1.19A** ci-dessous montre l'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration d'un mélange Nd³⁺/C4 à un ratio de 0.71 dans une solution tampon PIPES à 0,1M (pH=5,4).

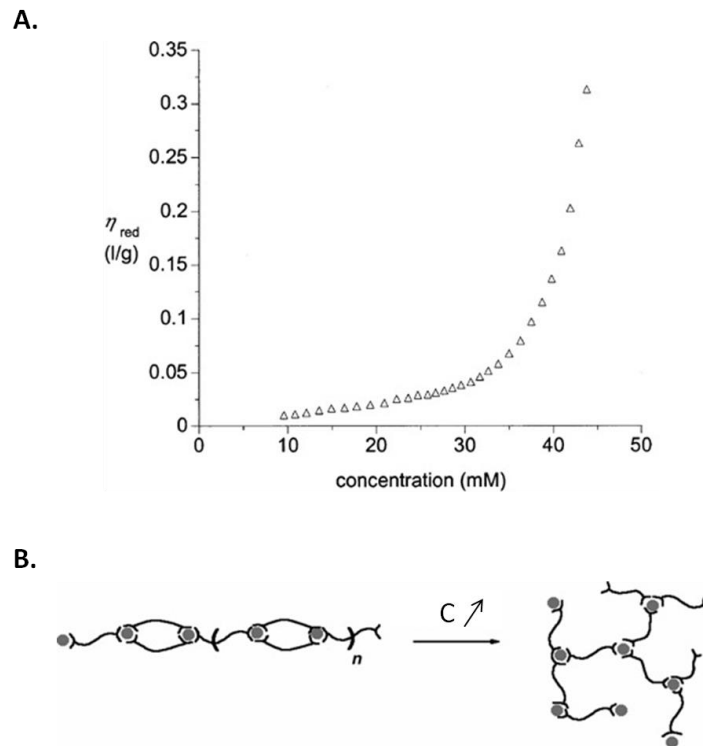


Figure 1.19 : **A.** Évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour un mélange $Nd^{3+}/C4$ à un ratio de 0.71 dans une solution tampon PIPES à 0,1M (pH=5,4) **B.** Représentation schématique du changement de conformation responsable de l'augmentation de la viscosité avec la concentration³⁸

Si l'augmentation de la viscosité semble constante entre 10 et 30mM, elle augmente brutalement pour de plus hautes concentrations. Cette augmentation brusque est la conséquence d'un changement de structure des agrégats avec la concentration (**Figure 1.19B.**). À faible concentration, deux ligands se coordonnent avec deux mêmes cations métalliques, entraînant la formation de longues chaînes responsables de l'augmentation de viscosité. En augmentant la concentration, les ligands se lient à des cations différents, entraînant la formation d'un réseau qui impacte beaucoup plus fortement la viscosité.

D'autres paramètres permettent également de moduler les propriétés rhéologiques de ces systèmes. Par exemple, dans le même article, l'influence de la taille du ligand (C4 ou C6) est discutée, tout comme celle du rapport molaire métal/ligand. Dans un autre article, les auteurs étudient l'influence d'autres paramètres tels que la température, permettant la réversibilité du système développé.³⁹

A l'inverse des assemblages de Type I, ce sont les ligands qui permettent la réticulation dans les assemblages de Type II. Dans ce cas, l'utilisation de ligands polymériques permet de limiter la tendance à la cyclisation généralement observée avec ces systèmes. Parmi les différentes études menées à ce sujet, *Fullenkamp et al.*⁴⁰ ont développé un système bio-inspiré composé d'un poly(éthylène glycol)

(PEG) modifié histidine sous forme d'étoile à quatre branches et d'un cation métallique divalent (**Figure 1.20**).

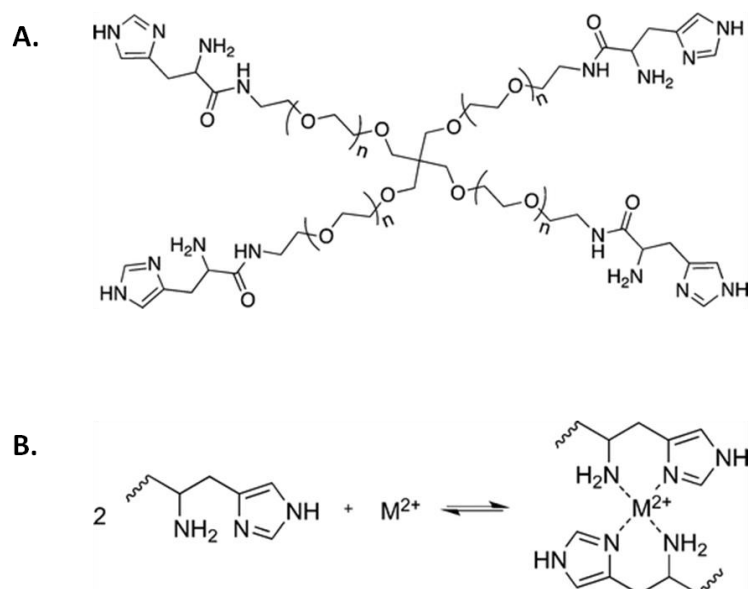


Figure 1.20 : A. Structure chimique du ligand 4A-PEG-His B. Réaction de coordination des unités histidines avec un cation métallique divalent⁴⁰

Des mesures en rhéologie réalisées sur des gels ont alors permis de montrer que les propriétés de ces derniers pouvaient être modulées en jouant sur différents paramètres tels que la nature du cation métallique mis en jeu, la concentration ou encore la température. Preuve de l'intérêt d'un tel système, de nombreux travaux ont par la suite été entrepris sur la base de ces observations.⁴¹⁻⁴³

Enfin, les assemblages de Type III sont les plus complexes. Ces derniers mettent en jeu des interactions non-covalentes en plus des liaisons métal-ligand. Ces interactions peuvent alors être de plusieurs natures : liaisons hydrogènes,⁴⁴⁻⁴⁶ complexation hôte-invité,⁴⁷⁻⁴⁸ ou encore effets hydrophobes.⁴⁹⁻⁵¹

4. Polymères associatifs basés sur la chimie covalente réversible et dynamique

4.1. Introduction

La dernière famille de polymères associatifs détaillée dans ce chapitre est celle reposant sur le principe de la chimie covalente réversible et dynamique. Grâce à ce principe, des matériaux répondant à des stimuli (température, pH...) peuvent être mis au point pour diverses applications. Avant de les détailler, les mécanismes à l'origine de cette réversibilité/dynamique seront développés. En effet, les mécanismes mis en jeu dans le cadre de la chimie covalente réversible sont différents de ceux mis en jeu dans le cadre de la chimie covalente dynamique.⁵² Dans le premier cas, il s'agit d'un équilibre association/dissociation tandis que le second repose sur des réactions d'échange.

4.1.1. Équilibre association/dissociation

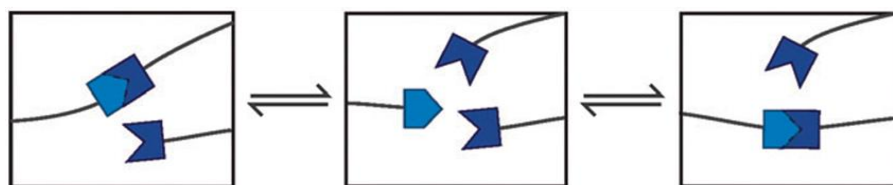
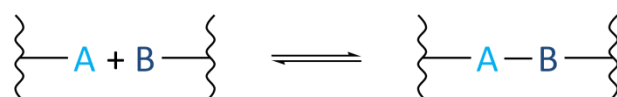


Schéma 1.6 : Représentation schématique du mécanisme d'addition réversible

Dans le cas des réactions de chimie covalente réversible, les réactifs et les produits sont de natures chimiques différentes. Parmi ces réactions se trouvent par exemple certaines réactions d'addition et de condensation (Schéma 1.7). Dans les deux cas, la liaison est réversible en cela qu'elle peut se rompre et se reformer avec un temps caractéristique dépendant de la température. A basse température, la forme associée est favorisée tandis qu'à haute température, l'augmentation de la dynamique s'accompagne d'un déplacement de l'équilibre vers la forme dissociée (Équations 1.2 et 1.3). Par ailleurs, dans le cas des réactions de condensation, l'association des réactifs « A » et « B » entraîne le relargage d'une molécule « C ». La présence de cette dernière dans le milieu est alors indispensable pour assurer la réversibilité de la réaction.

Réaction d'addition



Ré

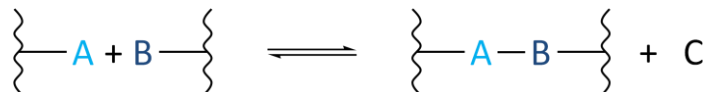


Schéma 1.7 : Représentation schématiques des deux grandes familles de réaction de chimie covalente réversible : réaction d'addition (haut) et réaction de condensation (bas)

$$K = \frac{k_{formation}}{k_{rupture}} = \frac{[A - B]}{[A][B]} = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad [1.2]$$

$$K = \frac{k_{formation}}{k_{rupture}} = \frac{[A - B][C]}{[A][B]} = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad [1.3]$$

4.1.2. Réactions d'échange

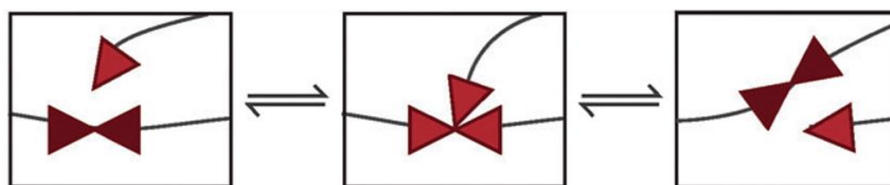
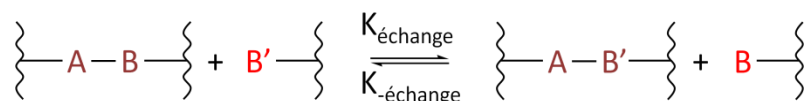


Schéma 1.8 : Représentation schématique du mécanisme d'échange réversible

A l'inverse des réactions réversibles, les réactions d'échange mettent en jeu des réactifs et des produits de même nature chimique. Dans ce cas, le nombre de liens chimiques est constant à toute température et la constante d'équilibre thermodynamique des réactions d'échange est toujours égale à 1 (Équation 1.4). Ainsi, une augmentation de la température entrainera une augmentation de la dynamique du système, et donc une diminution du temps de vie du lien échangeable, sans que la connectivité du système ne soit diminuée (Équation 1.5).

Réaction d'échange



Métathèse

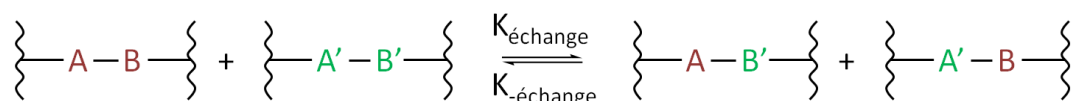


Schéma 1.9 : Représentation schématiques des deux grandes familles de réaction de chimie covalente dynamique : réaction d'échange (haut) et réaction de métathèse (bas)

$$K = \frac{k_{\text{échange}}}{k_{\text{-échange}}} = \frac{[A-B][B']}{[A-B'][B]} = 1 \quad [1.4]$$

$$k_{\text{échange}} = k_{\text{-échange}} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad [1.5]$$

4.2. Chimie covalente réversible

4.2.1. Réversibilité par changement de température

La réaction thermoréversible la plus connue est sans doute la réaction de Diels-Alder.⁵³⁻⁵⁴ Il s'agit d'une cycloaddition [4+2] impliquant un diène et un diénophile, formant un adduit à basse température qui se dissocie à haute température. Le couple le plus utilisé dans la littérature est le couple furane/maléimide (**Schéma 1.10**), dont l'adduit se forme à température ambiante (environ 25°C) et se dissocie pour des températures supérieures à 120°C.⁵⁵

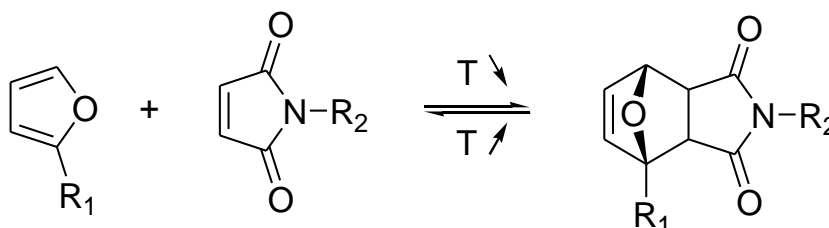


Schéma 1.10 : Réaction de Diels-Alder entre un furane (diène) et un maléimide (diénophile)

Récemment, de nombreux travaux se sont intéressés à la synthèse d'hydrogels réticulés par la réaction de Diels-Alder entre un furane (diène) et un maléimide (diénophile).⁵⁶⁻⁵⁷ Koehler et al. ont par

exemple montré qu'il est possible de contrôler le relargage de peptides en fonction de la température grâce à la réaction de Diels-Alder.⁵⁸ Pour cela, un réseau covalent formé par addition de Michael de fonctions thiols sur des maléimides a été réalisé avec un excès de maléimide, permettant l'accrochage de séquences peptidiques fonctionnalisées furane par réaction de Diels-Alder (**Figure 1.21**).

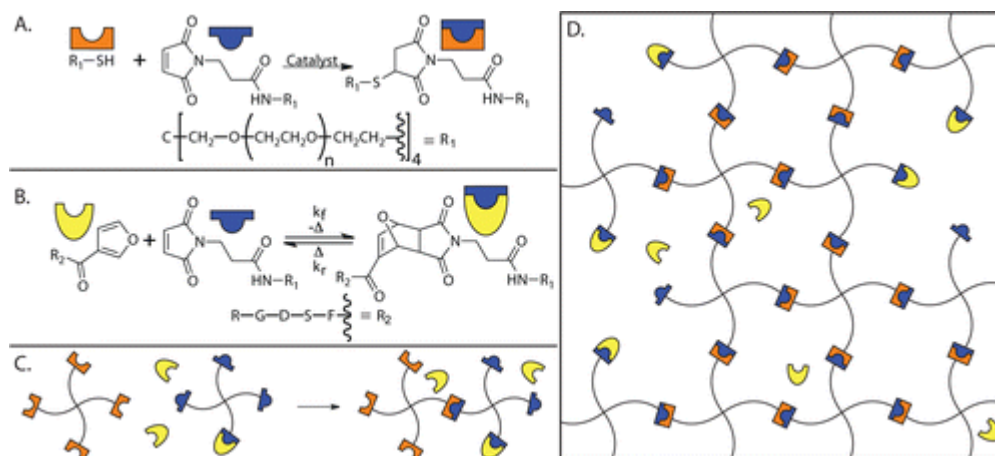


Figure 1.21 : Création d'un hydrogel PEG comportant des sites d'accroche pour la réaction de Diels-Alder. **(A)** Création du réseau par addition de Michael d'un thiol sur un maléimide. **(B)** Accrochage/déaccrochage des fonctions par réaction de Diels-Alder/rétro-Diels-Alder. **(C)** Représentation schématique de l'addition de Michael et de la réaction de Diels-Alder utilisées pour la création de l'hydrogel. **(D)** Représentation schématique de l'hydrogel réticulé par addition de Michael. Les séquences peptidiques sont représentées attachées et détachées du réseau⁵⁸

La séquence peptidique ayant été synthétisée pour être fluorescente, la quantité de peptides relargués a pu être suivie par fluorimétrie. Les résultats obtenus montrent alors que plus la température est haute, plus cette valeur est grande (**Figure 1.22**). Cela montre donc qu'à haute température, la forme dissociée est d'avantage favorisée qu'à basse température, confirmant le caractère thermoréversible de cette réaction.

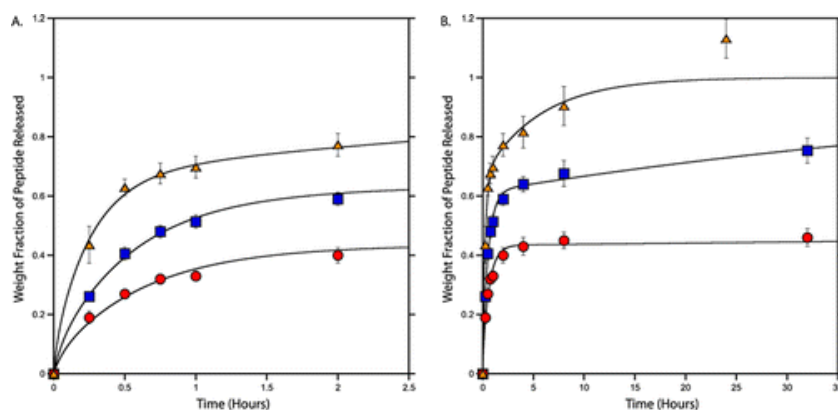


Figure 1.22 : Évolution de la quantité de peptides libérés à différentes températures : 37°C (●), 60°C (■) et 80°C (▲). **(A)** Suivi aux temps courts. **(B)** Suivi aux temps longs⁵⁸

D'autres articles décrivent la synthèse de polymères portant des fonctions maléimides.⁵⁹⁻⁶² L'obtention de tels objets permet alors la synthèse de structures complexes, les maléimides étant de bons candidats pour des réactions de fonctionnalisation. L'incorporation de ces fonctions représente cependant un défi synthétique. En effet, les maléimides sont connus pour facilement homopolymériser dans des conditions classiques de polymérisation.⁵⁹⁻⁶⁰ En 2007, *Dispinar et al.* ont utilisé la réaction de Diels-Alder pour la synthèse de tels polymères.⁶¹ Le monomère maléimide est alors copolymérisé sous sa forme d'adduit avec un furane puis déprotégé par réaction de rétro-Diels-Alder à 125°C (**Schéma 1.11**).

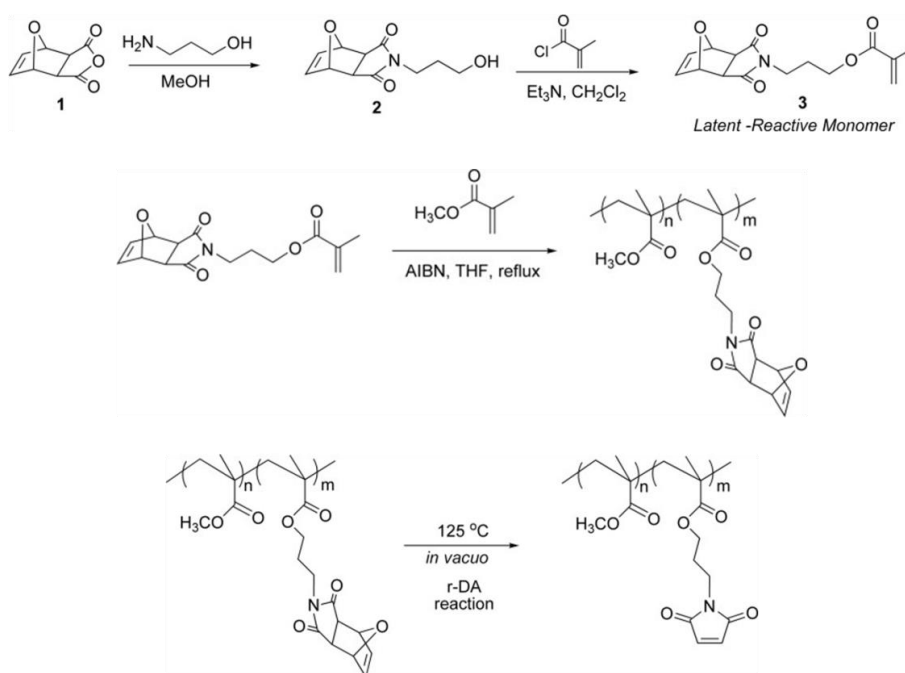


Schéma 1.11 : Synthèse d'un polymère porteur de fonctions maléimide⁶¹

Pour simplifier la synthèse des systèmes basés sur la réaction de Diels-Alder, il paraît donc plus simple de préparer un polymère porteur de fonctions furane. C'est l'objet de l'article de *Toncelli et al.* qui présente les propriétés réversibles d'un système basé sur la réaction de Diels-Alder entre un furane et un maléimide.⁶² Pour cela, un polycétone est modifié par réaction de Paal-Knoor avec la furfurylamine (Schéma 1.12). Par l'ajout d'un bis-maléimide, un matériau réticulé peut alors être obtenu.

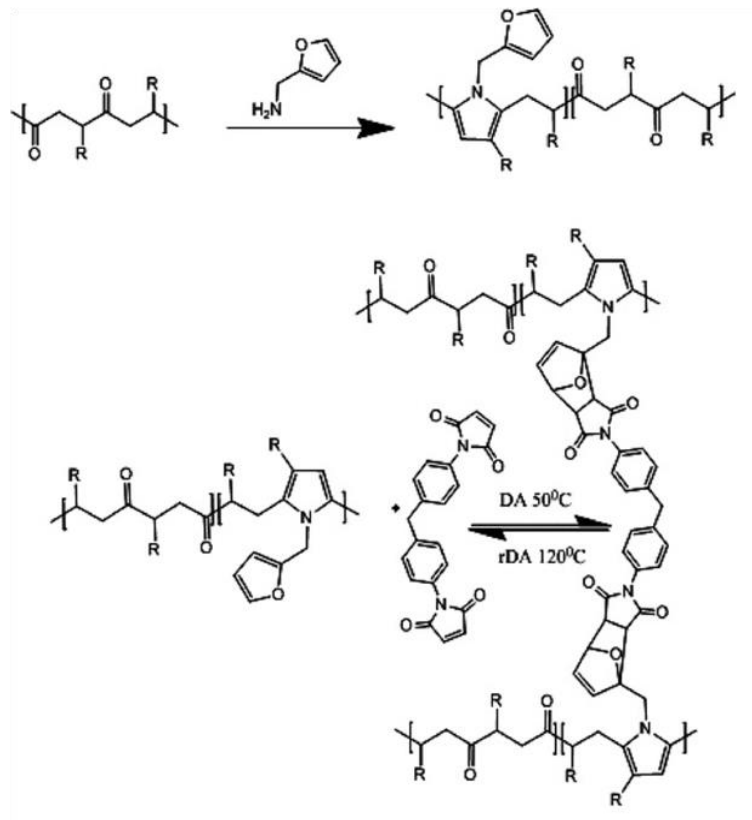


Schéma 1.12 : Synthèse d'un polycétone porteur de fonctions furane et réticulation par ajout d'un bis-maléimide et réaction de Diels-Alder⁶²

Code	Polymer [g]	Furfurylamine [g]	Conv. [%]	T _g °C
PK50_20	40.95	6.31	20.1	26 °C
PK50_40	46.81	14.4	39.9	44 °C
PK50_60	44.71	20.75	57.7	55 °C

Tableau 1.1 : Caractéristiques des trois polycétones synthétisés⁶²

En jouant sur la densité de réticulation (nombre de furanes par chaîne + quantité de bis-maléimide ajoutée), des matériaux avec des propriétés différentes peuvent être obtenus. La **Figure 1.23** ci-dessous montre l'évolution des modules de conservation et de perte en fonction de la température pour trois polymères différents (**Tableau 1.1**) auxquels ont été ajoutés le réticulant dans des rapports stœchiométriques différents.

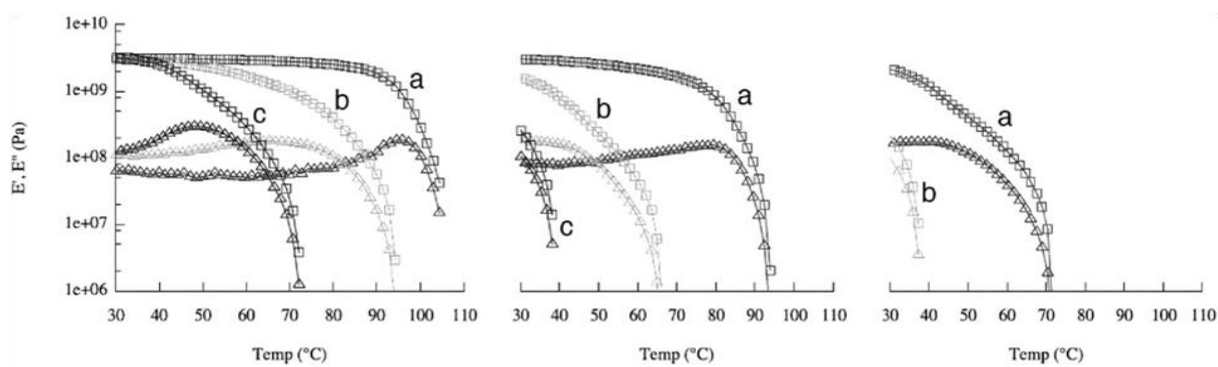


Figure 1.23 : Évolution des modules de conservation et de perte en fonction de la température pour PK50_60 (à gauche), PK50_40 (au centre) et PK50_20 (à droite) auxquels ont été ajoutés 1 (a), 0,5 (b) et 0,25 (c) équivalent de bis-maléimide⁶²

Les résultats montrent alors que plus le taux de réticulation est élevé, plus la température pour laquelle les valeurs des modules diminuent est élevée : pour le matériau composé du polymère le plus fonctionnalisé (PK50_60) et d'un équivalent de bis-maléimide, E' ne diminue qu'à partir de 90°C tandis que pour le même polymère auquel 0,25 équivalent de réticulant est ajouté, cette baisse apparaît dès 40°C. Par conséquent, les propriétés des matériaux synthétisés peuvent être modulées en fonction des applications et de la résistance en température souhaitée.

4.2.2. Réversibilité par changement de pH

De nombreuses réactions covalentes réversibles sont sensibles au pH. La formation d'imines, par condensation d'un aldéhyde avec une amine primaire,⁶³⁻⁶⁴ ou d'esters boroniques, par condensation d'un acide boronique avec un diol,⁶⁵ sont deux exemples caractéristiques (**Schéma 1.13**). Ces réactions permettent donc la mise au point d'hydrogels sensibles aux variations de pH, très utilisés pour des applications médicales, et notamment pour l'administration de médicaments : selon la partie du corps où doit être libéré le principe actif, le pH diffère et le système utilisé doit donc être adapté.⁶⁶

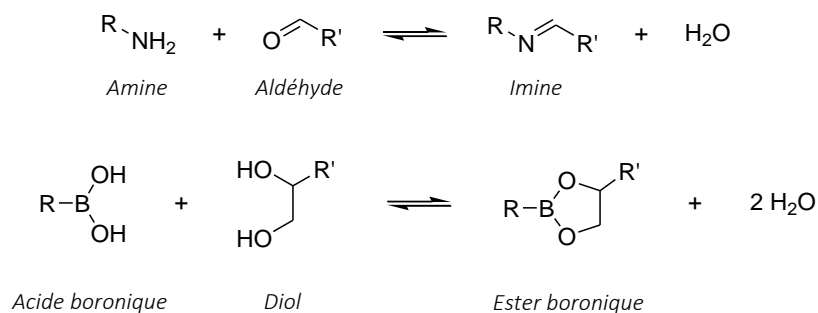


Schéma 1.13 : Réactions covalentes réversibles de formation d'imines et d'esters boroniques

Imine

La liaison imine est obtenue par condensation d'un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) et d'une amine primaire, et s'accompagne de la formation d'une molécule d'eau (**Schéma 1.13**). La réactivité des amines primaires dépend notamment de leur basicité. Généralement, le pKa des amines primaires varie entre 9 et 11. Cette valeur dépend notamment de la nature du groupement R lié à l'atome d'azote. En dessous de ces valeurs de pKa, les amines se protonent et ne peuvent donc plus réagir avec les composés carbonylés. Des exemples d'études liées à l'utilisation de la liaison imine seront donnés par la suite, dans une partie dédiée à cette liaison.

Ester boronique

La fonction ester boronique est obtenue par condensation d'un diol (1,2- ou 1,3-) avec un acide boronique, et s'accompagne de la formation de deux molécules d'eau (**Schéma 1.13**). La réactivité des acides boroniques dépendent notamment de la nature du groupement R lié à l'atome de bore.⁶⁷ Généralement, le pKa de ces acides vaut environ 9. Au-delà de cette valeur, l'atome de bore prend alors une conformation tétrahédrique par complexation d'un ion hydroxyde (**Schéma 1.14**).

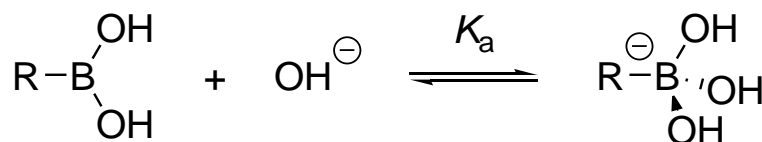


Schéma 1.14 : Équilibre acido-basique entre l'acide boronique et l'ion boronate

Dans le cadre de cette étude bibliographique, une attention particulière est portée sur l'utilisation de cette chimie lors des thèses des Dr. *Ulysse Naessens*⁶⁸ et *Rémi Fournier*.⁶⁹ Ces deux thèses, réalisées au laboratoire Matière Molle et Chimie de l'ESPCI Paris, traitent des polymères associatifs reposant sur des interactions covalentes réversibles diol-acide boronique pour une application en récupération assistée du pétrole. Le système développé dans la thèse du Dr. *Ulysse Naessens* se compose d'un poly(alcool vinylique), jouant le rôle de diol et d'un HPAM greffé acide boronique (**Figure 1.24**).

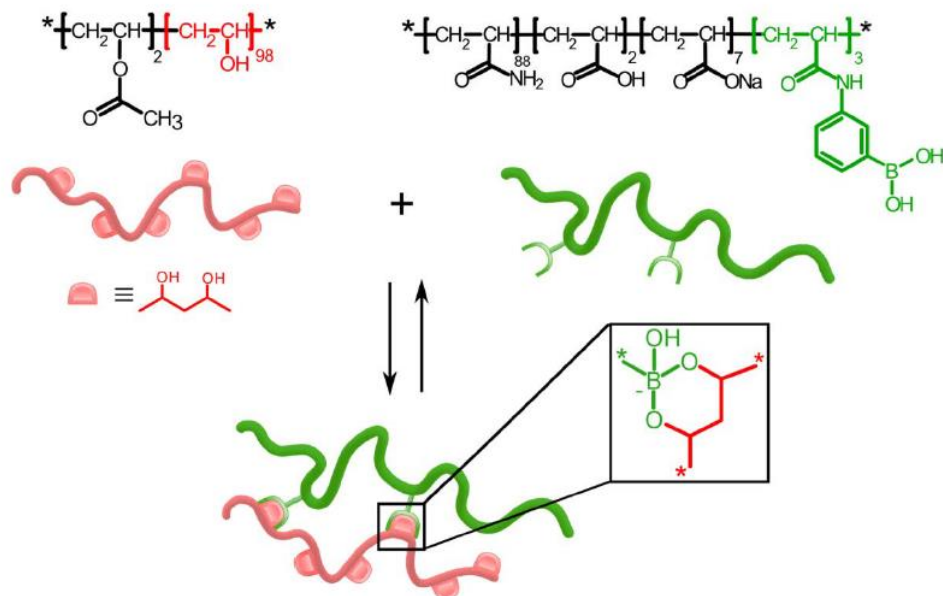


Figure 1.24 : Représentation schématique du système associatif composé de poly(acrylamide) partiellement hydrolysé greffé acide boronique et de poly(alcool vinylique)

Une étude complète de ce système a été réalisée lors de la thèse du Dr. *Rémi Fournier*, notamment en fonction de paramètres physico-chimiques d'intérêt pour l'application visée.⁶⁹ Pour cela, un poly(alcool vinylique) saponifié à 99% ($M_w = 1,15 \cdot 10^5$ g/mol ; $D = 1,29$) ainsi qu'un poly(acrylamide) partiellement hydrolysé greffé acide boronique (3 mol% ; $M_w = 7,80 \cdot 10^5$ g/mol ; $D = 2,11$) ont été utilisés. L'obtention du HPAM greffé a été réalisée par greffage de l'acide 3-aminophénylboronique sur les groupements carboxylates de ce dernier, par une réaction d'amidification assistée par un carbodiimide et dont le mécanisme est présenté dans le **Schéma 1.15** ci-dessous.⁷⁰

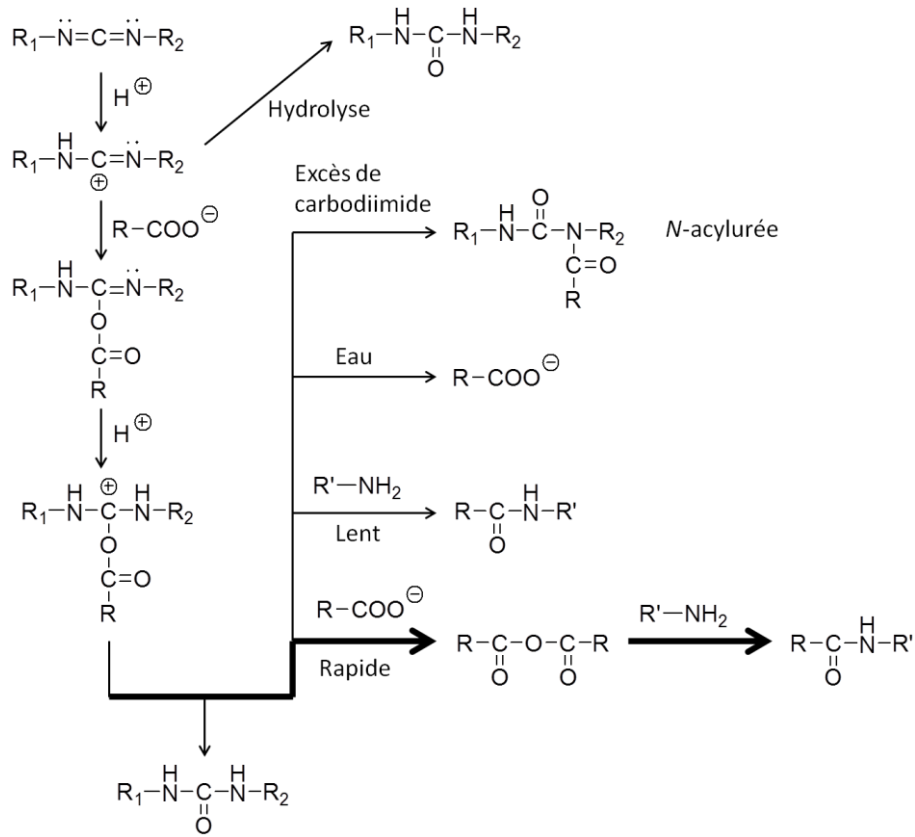


Schéma 1.15 : Mécanisme d'amidification dans l'eau assistée par un carbodiimide (d'après⁷⁰)

Dans un premier temps, une comparaison de la viscosification de solutions diluées est effectuée entre le système développé et un système modèle non-associatif afin de prouver l'efficacité de l'association (Figure 1.25). Les résultats montrent alors une nette augmentation de viscosité : pour une concentration de seulement 1,0 wt%, η_0 passe de $8 \cdot 10^{-3}$ à 20 Pa.s, soit 3 ordres de grandeurs au-dessus.

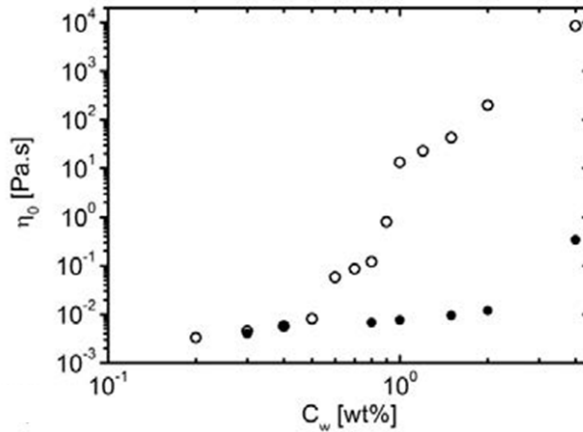


Figure 1.25 : Viscosité newtonienne d'un mélange associatif (O) et d'un mélange de référence (●) dans l'eau déionisée en fonction de la concentration totale en polymères⁶⁹

L'influence du pH, de la salinité et de la température ont ensuite été étudiés, aussi bien sur des solutions visqueuses que sur des gels. En effet, le pH a un effet important sur l'association ; en solution aqueuse, la condensation des diols et des acides boroniques est favorisée lorsque l'ion borate est majoritaire, c'est-à-dire à des pH supérieurs au pKa de l'acide boronique (≈ 9). L'influence de la force ionique et de la température, deux paramètres très variables dans le cadre de l'application de récupération assistée du pétrole et qui ne peuvent être modulés lors de la formulation des mélanges, a également été étudiée.

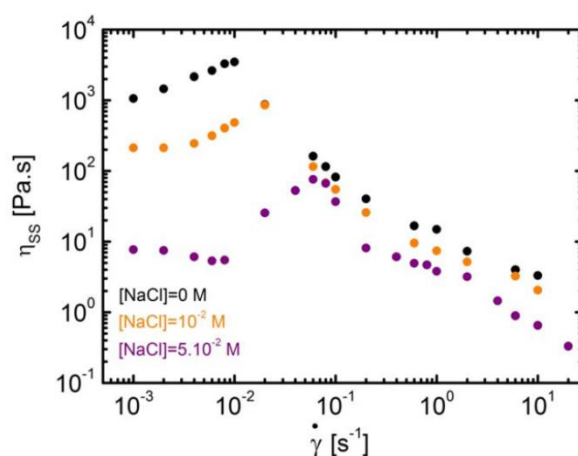


Figure 1.26 : Courbes d'écoulement de solutions de polymères associatifs à 0,2 wt% avec différentes concentrations en NaCl, de 0 à $5.10^{-2}M$ ⁶⁹

La **Figure 1.26** présente les courbes d'écoulement de solutions de polymères associatifs à une concentration de 0,2 wt% avec différentes concentrations en NaCl. Les résultats montrent alors qu'une faible concentration de sel suffit à entraîner une très forte diminution la viscosité des solutions. Par ailleurs, une séparation de phase a été observée pour un mélange à 0,25 wt% avec une concentration en NaCl supérieure à $10^{-2}M$, c'est-à-dire supérieure à 0,58 g/L, ce qui prouve la grande sensibilité de ce système à la force ionique.

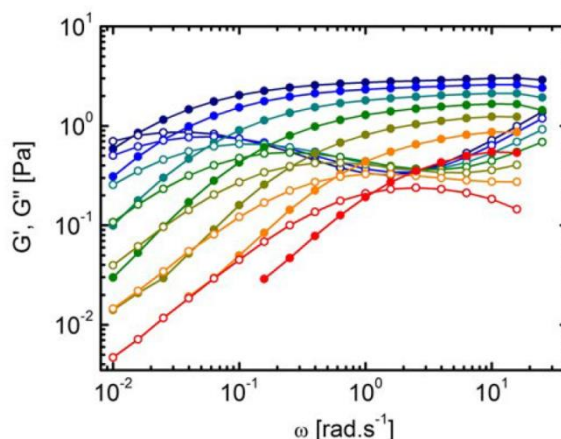


Figure 1.27 : Spectres fréquentiels pour un mélange associatif à 0,4 wt% dans l'eau déionisée pour des températures allant de 2°C (bleu marine) à 30°C (rouge) par tranche de 5°C⁶⁹

L'étude en température a quant à elle été réalisée sur un gel, pour une température maximale de 30°C (**Figure 1.27**). Là encore, bien qu'une réversibilité ait été observée, les résultats montrent une forte dépendance du système avec la température : il est ainsi possible de passer d'un gel viscoélastique à un liquide visqueux avec un écart de 10°C seulement.

Par conséquent, le système développé avec la chimie réversible dynamique des esters boroniques, bien que prometteur en terme d'augmentation de viscosité, s'avère être trop sensible à la force ionique et à la température pour être utilisé en récupération assistée du pétrole.

Par ailleurs, deux chimies covalentes réversibles peuvent être combinées dans un seul matériau afin d'obtenir un système encore plus complexe. Dans un article récent, *Collins et al.*⁷¹ ont mis au point un polymère, dont la structure principal est un polyéthylène glycol (PEG), contenant deux types de liaisons covalentes réversibles : des liens imines et des liens oximes (**Schéma 1.16**).

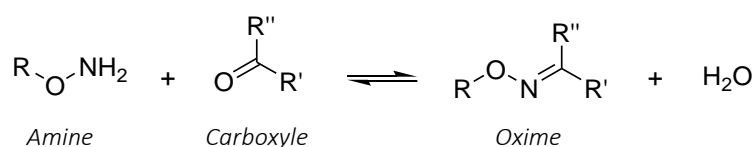


Schéma 1.16 : Réaction de formation d'une oxime par condensation d'une hydroxylamine primaire avec un dérivé carbonyle (aldéhyde → aldoxime ; cétone → cétoxime)

Les matériaux ont été préparés par polycondensation de chaînes PEG terminées amines ou hydroxylamines avec des chaînes PEG terminées benzaldéhyde (**Figure 1.28**). Dans les conditions physiologiques (pH 7.4), les cinétiques d'hydrolyses sont alors très différentes entre les liens imine et

les liens oxime. Si les premiers montrent une hydrolyse rapide, inférieure à 4 heures, les seconds montrent une bien meilleure stabilité, avec un temps d'hydrolyse supérieur à 5 jours.

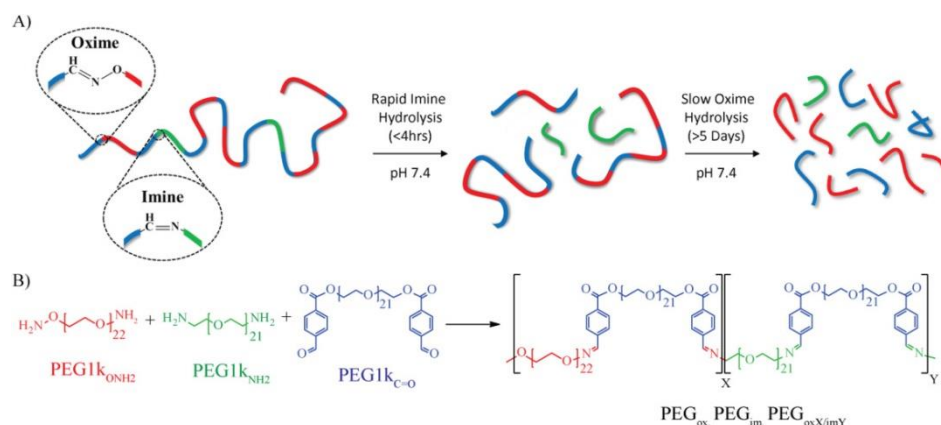


Figure 1.28 : (A) Représentation schématique des copolymères PEG incorporant des liens oxime et imine. (B) Synthèse des copolymères dégradables par hydrolyse des liens oxime et imines⁷¹

La cinétique de dégradation peut alors être ajustée en modulant la composition des chaînes de polymères. La **Figure 1.29** montre l'évolution de la dégradation des chaînes de polymères à pH 7.4 pendant 5 jours. Pour cela, une analyse SEC (chromatographie d'exclusion stérique) est réalisée à différents temps et la cinétique de dégradation est évaluée en suivant la diminution de la masse molaire moyenne en nombre, M_n , du polymère. Les résultats montrent alors que plus le polymère contient de liaisons oximes, plus la dégradation est lente : après 1 jour, un PEG contenant 75% de liens oximes et 25% de liens imines (\blacktriangle) perd environ 20% de sa masse molaire moyenne en nombre, alors qu'un PEG contenant 25% de liens oximes et 75% de liens imines (\times) voit sa M_n diminuée de plus de 50%. Ce résultat est, comme indiqué précédemment, la conséquence d'une différence de cinétique d'hydrolyse entre les liens imine et les liens oxime dans les conditions étudiées. L'élaboration d'un tel système pourrait alors avoir de réelles applications pour la préparation de polymères biodégradables, destinés à l'administration de médicaments par exemple.

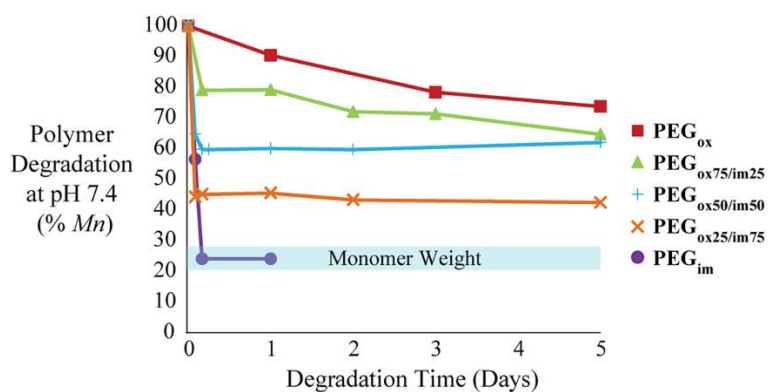


Figure 1.29 : Suivi, par analyse SEC, de la dégradation, des polymères PEG oxime/imine à pH 7.4 sur 5 jours⁷¹

Dans ce cas, les deux liaisons utilisées sont sensibles au même stimulus, à savoir le pH. Des systèmes sensibles à plusieurs stimuli ont également été mis au point, soit avec une même chimie sensible à plusieurs stimuli,⁷²⁻⁷³ soit avec deux chimies, chacune sensible à un stimulus.⁷⁴⁻⁷⁵

Parmi ceux-là, *Jackson* et *Fulton* ont mis au point un assemblage de polymères réticulés à la fois par des liaisons imine et par des liaisons disulfure.⁷⁵ Comme indiqué précédemment, la liaison imine est sensible au pH, au contraire de la liaison disulfure qui est quant à elle sensible aux conditions réductrices. Par conséquent, il est possible de modifier la réticulation de l'assemblage polymérique en jouant sur l'un et/ou l'autre de ces leviers (**Figure 1.30**).

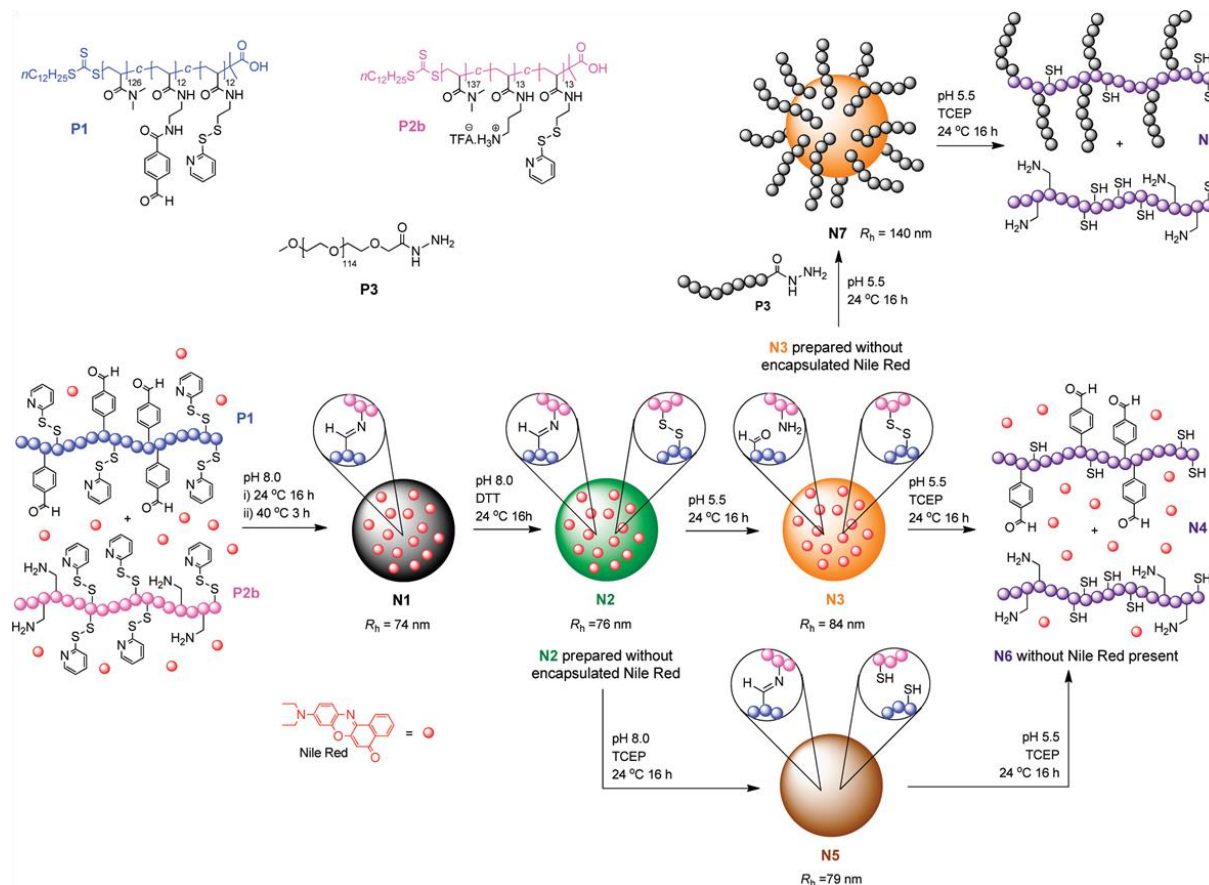


Figure 1.30 : Les chaînes de polymère **P1** et **P2b** sont réticulées par formation de liaisons imine en présence de colorant (rouge du Nil) pour former **N1**. La réticulation suivante par formation de liaisons disulfure permet de former **N2**. La décomposition totale de l'assemblage est réalisée par hydrolyse des imines à pH acide (**N3**) et réduction des liaisons S-S par ajout d'un agent réducteur, la TCEP (**N4**). L'autre voie consiste à d'abord réduire les liaisons S-S (**N5**) puis hydrolyser les imines (**N6**). La fonctionnalisation des nanoparticules **N3** avec un PEG-hydrazide (**P3**) permet la formation de **N7**, dont la décomposition est réalisée par réduction des liaisons S-S⁷⁵

La réticulation et la décomposition des assemblages sont suivies par chromatographie d'exclusion stérique dans le DMF (**Figure 1.31**).

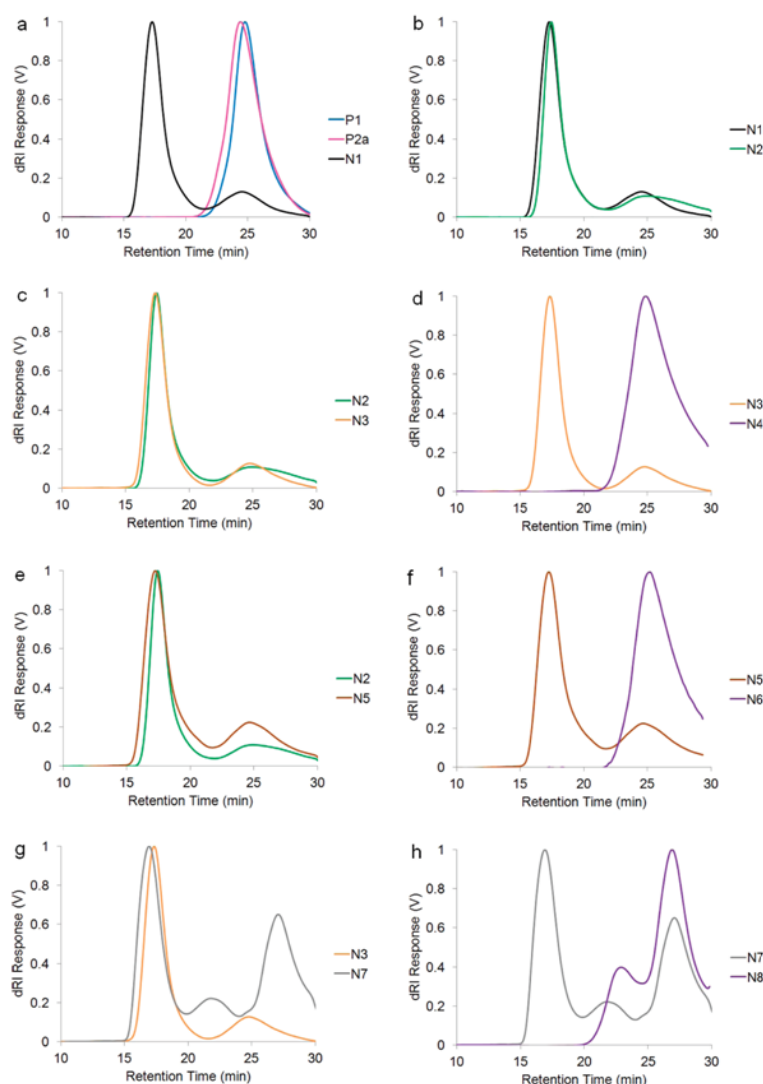


Figure 1.31 : Chromatogrammes de SEC des nanoparticules polymériques formées puis décomposées⁷⁵

Les chromatogrammes de chromatographie d'exclusion stérique obtenus montrent alors que le mélange des polymères **P1** et **P2b** conduit à la formation de nanoparticules de plus grande taille que les polymères seuls, caractérisé par un temps de rétention plus court (**Figure 1.31a**). L'augmentation de la réticulation par formation de liaisons disulfure ne semble pas avoir d'impact sur la taille des assemblages obtenus, comme le montre la **Figure 1.31b**. De même, la rupture de l'une ou l'autre des liaisons ne modifie pas la taille des nanoparticules (**Figures 1.31c** et **1.31e**). En revanche, lorsque les assemblages sont intégralement décomposés, les chromatogrammes obtenus indiquent que l'on retrouve de plus petits objets, de tailles similaires aux polymères seuls (**Figures 1.31d** et **1.31f**). Ces résultats confirment donc la possibilité de former et de rompre indépendamment les deux liaisons mis en jeu dans ce système.

Pour mieux s'en rendre compte, les auteurs ont également réalisé des mesures de fluorescence. Lors de l'assemblage des nanoparticules, un colorant (rouge du Nil) a été ajouté. S'agissant d'un composé lipophile, il ne colore pas les solutions aqueuses s'il est seul en solution. En revanche, une fois encapsulé dans les nanoparticules, il colore les solutions en rose (**Figure 1.32**).

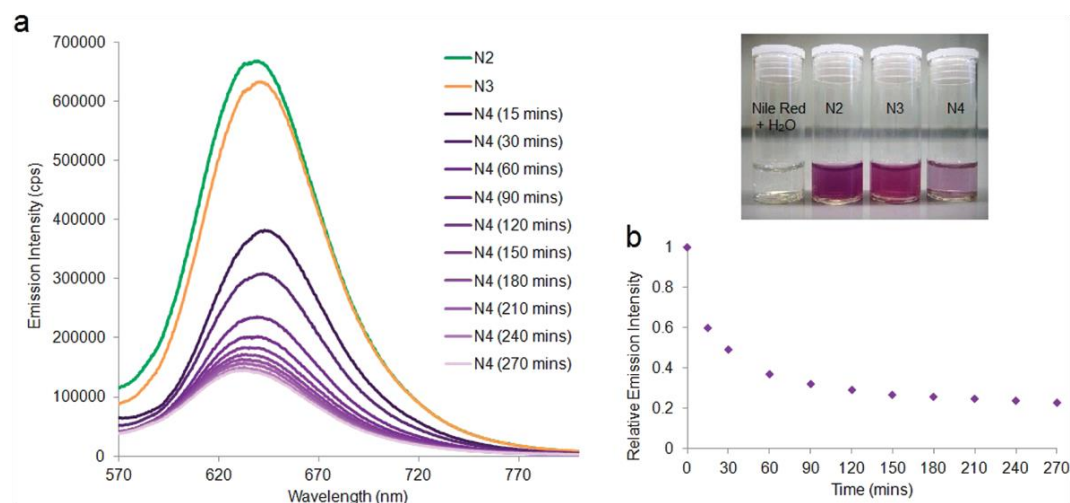


Figure 1.32 : (a) Spectres de fluorescence des solutions de **N2**, **N3** et **N4**. (b) Évolution de l'intensité de fluorescence de la solution **N4** au cours du temps⁷⁵

Les résultats montrent alors, comme expliqué précédemment, que le colorant dans l'eau pure n'entraîne aucune coloration du fait de sa non-solubilisation. En revanche, une fois encapsulé dans **N2**, il colore la solution avec la plus grande intensité. Cette intensité diminue pour **N3** qui est moins réticulée que **N2**. Une petite partie du colorant (environ 5%) s'échappe alors de la nanoparticule qui est légèrement plus poreuse, expliquant cette baisse d'intensité. Il en est de même pour **N4**, dont l'intensité est beaucoup plus faible et diminue avec le temps (**Figure 1.32b**), permettant ainsi d'avoir une indication sur la cinétique de décomposition des assemblages. Cela prouve donc que ce type de système permet un relargage par application de divers stimuli.

4.3. Chimie covalente dynamique

De nombreuses réactions chimiques peuvent donner lieu à des réactions d'échanges dans des conditions précises. Depuis le début des années 2000, les références sur cette famille de réactions chimiques se font de plus en plus nombreuses.⁷⁶⁻⁷⁷ Parmi ces réactions capables d'échanges, on peut citer la transestérification, l'échange thiol-disulfure, la transestérification des esters boroniques ou encore l'échange amine-imine.

4.3.1. Transestérification

La réaction de transestérification correspond à l'échange entre un ester et un alcool. Récemment, cette chimie a été employée par *Leibler et al.*⁷⁸ pour mettre au point une nouvelle classe de matériaux polymères, les *vitrimères*, combinant à la fois les avantages des thermoplastiques (faciles à mettre en forme et recyclables) et des thermodurcissables (bonnes propriétés mécaniques et insolubilité).

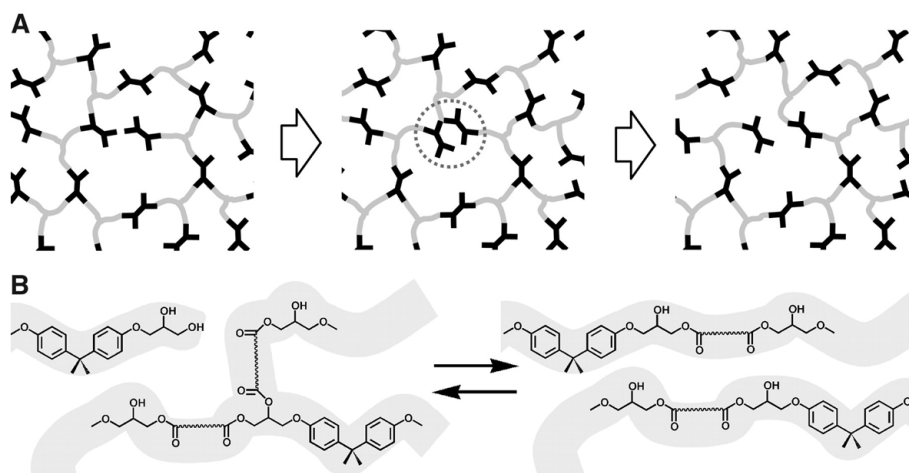


Figure 1.33 : A. Représentation schématique du réseau dont le processus d'échange permet de garder le nombre de liaisons et de points de réticulation constants. B. Réaction d'échange par transestérification dans le réseau vitrimère⁷⁸

Pour cela, les auteurs ont utilisé la chimie des époxy : le réseau est formé par réaction du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) avec un mélange d'acides dicarboxyliques et tricarboxyliques. Pour accélérer la dynamique de l'échange par transestérification, de l'acétate de zinc ($Zn(AcO)_2$) est également ajouté au mélange. Le matériau obtenu est alors insoluble, comme un thermodurcissable (Figure 1.34A.), et recyclable comme un thermoplastique (Figure 1.34B.).

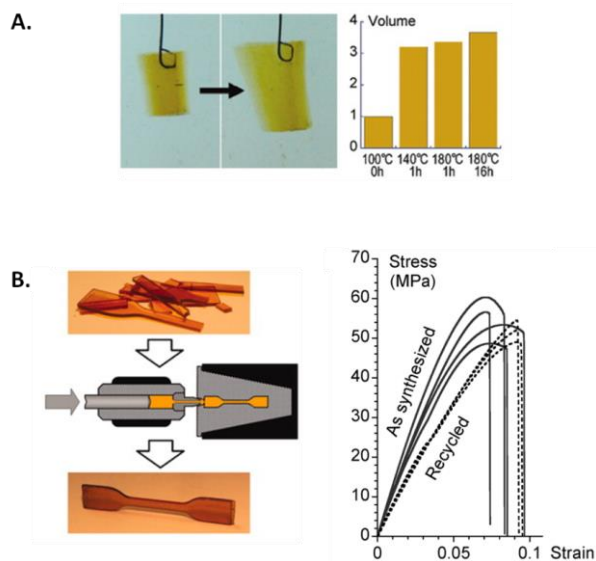


Figure 1.34 : A. Tests de gonflements des matériaux vitrimères par immersion dans du trichlorobenzène. L'histogramme représente le volume de gonflement en fonction du temps d'immersion et de la température B. Recyclage du matériau cassé en plusieurs morceaux et reformé par injection. Le graphique présente les résultats de tests de traction sur le matériau avant et après recyclage⁷⁸

En 2019, ce concept a été utilisé par *Losseda et al.* pour la mise au point de matériaux vitrimères en solution aqueuse.⁷⁹ Pour cela, un copolymère de méthacrylamides et de méthacrylates a été synthétisé puis solubilisé dans l'eau, accompagné d'acétate de zinc qui permet la formation de films « pré-vitrimères ». Par simple augmentation de température, un film vitrimère peut alors être formé (**Figure 1.35**). Les propriétés des films peuvent être ajustées en modulant la composition du copolymère ou en modifiant la concentration du catalyseur.

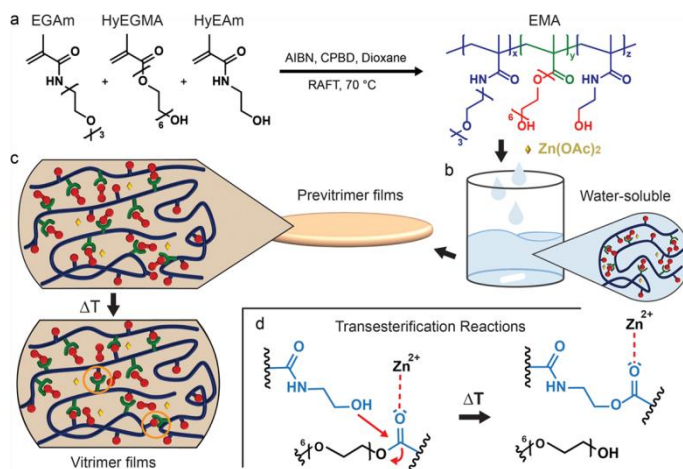


Figure 1.35 : Représentation schématique de la préparation de films vitrimères⁷⁹

4.3.2. Échange thiol-disulfure

La deuxième réaction d'échange discutée est celle mettant en jeu un thiol et une liaison disulfure.⁸⁰ De par sa stabilité à l'hydrolyse, la liaison disulfure est très utilisée dans des applications biologiques telles que la catalyse enzymatique ou la protection anti-oxydante. En présence d'un thiol (plus précisément d'un ion thiolate S^- qui est l'espèce réactive), une réaction d'échange a lieu par attaque nucléophile sur l'un des deux soufres de la liaison S-S.⁸¹

Récemment, cette chimie d'échange a été utilisée pour la mise au point d'hydrogels aux propriétés spécifiques,⁸²⁻⁸⁴ notamment des hydrogels injectables auto-réparants.⁸⁴ Pour cela, un polymère commercial (Pluronic® F127) fonctionnalisé -SH est mélangé avec un PEG modifié dithiolane pour former un hydrogel dynamique (**Figure 1.36**).

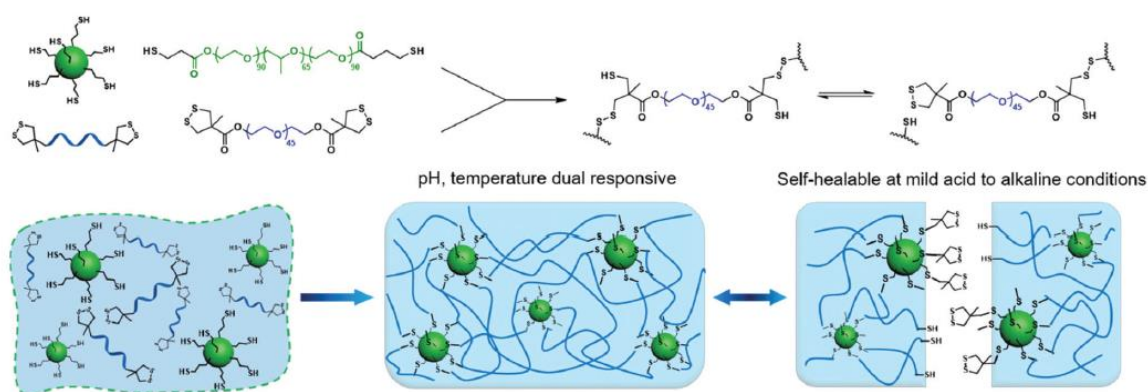


Figure 1.36 : Représentation schématique et synthèse d'un hydrogel injectable auto-réparant utilisant la réaction d'échange thiol/disulfure⁸⁴

Un balayage en température a été réalisé sur l'hydrogel et montre une transition sol-gel à 34°C, causée par la transition de phase, de « lower critical solution temperature » (LCST), des micelles de Pluronic®. Par conséquent, le gel formé est injectable à basse température et peut gélifier dans les conditions de température du corps humain (37°C).

De plus, du fait de la structure cyclique du dithiolane, la liaison disulfure utilisée ici est plus réactive. Par conséquent, si les échanges thiol-disulfure ont généralement lieu dans des conditions basiques, le système développé ici permet de les observer à pH neutre, voire légèrement acide, ce qui élargit considérablement la gamme d'utilisation de cette chimie.

4.3.3. Transestérification des esters boroniques

Récemment, la transestérification des esters boroniques a fait l'objet d'un grand intérêt pour la synthèse de matériaux innovants, recyclables et auto-réparants.⁸⁵⁻⁸⁷ Cette réaction met en jeu l'échange entre une fonction ester boronique et un diol. *Sumerlin et al.* ont notamment développé différents systèmes sur la base de cette réaction d'échange.⁸⁸⁻⁸⁹

Parmi ces systèmes figure un matériau capable d'auto-cicatrisation à température ambiante. Ce dernier est synthétisé par addition radicalaire photo-amorcée de diènes, portés par les fonctions ester boronique, sur des dithiols ou des tétrathiols (**Figure 1.37**). Certaines propriétés des matériaux synthétisés, telle que la contrainte à la rupture, peuvent alors être ajustées en jouant sur le ratio dithiol/tétrathiol utilisé lors de la synthèse.

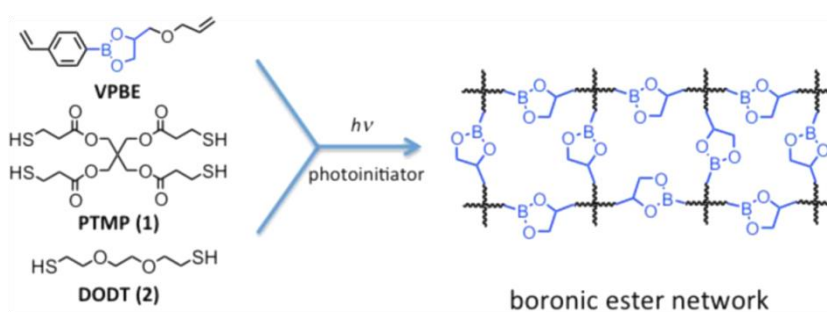


Figure 1.37 : Synthèse d'un matériau utilisant la chimie des esters boroniques par réaction thiol-ène amorcée⁸⁹

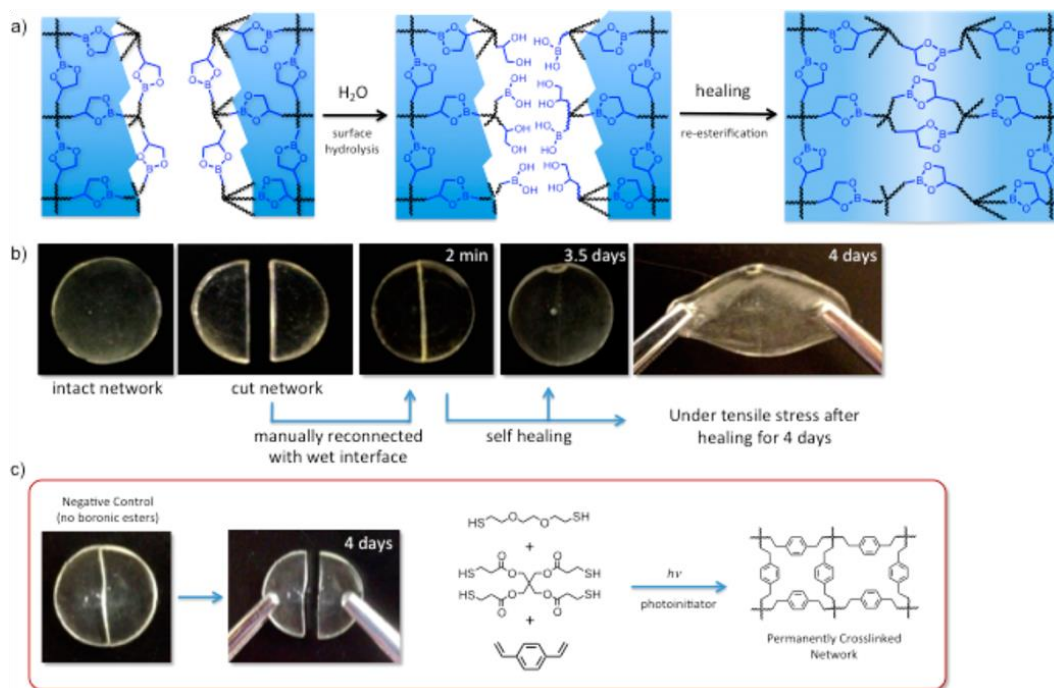


Figure 1.38 : Auto-cicatrisation des matériaux incorporant des liens ester boronique **a)** Mécanisme proposé pour la cicatrisation (l'image centrale suggère une hydrolyse complète des esters boroniques à l'interface, mais des esters boroniques sont présents et participent à la cicatrisation par transestérification). **b)** Photos du processus d'auto-cicatrisation pour un matériau avec un ratio DODT:PTMP de 75:25. **c)** Contrôle avec un matériau contenant le même ratio DODT:PTMP de 75:25 mais réticulé de manière irréversible avec du divinylbenzène, afin de mettre en la cicatrisation par les esters boroniques⁸⁹

La **Figure 1.38** ci-dessus résume le système développé par l'intermédiaire d'un schéma récapitulatif du mécanisme de cicatrisation et de photos démontrant son efficacité. La **Figure 1.38b)** montre notamment qu'après quatre jours, un matériau coupé en deux peut s'auto-réparer par simple contact après avoir mouillé les interfaces avec quelques gouttes d'eau. L'efficacité de l'auto-cicatrisation peut alors être quantifiée par un test de traction sur un matériau avant et après avoir été coupé et reformé. C'est justement l'objet de la **Figure 1.39** ci-dessous, qui représente la contrainte à la rupture pour un matériau formulé avec un ratio 25:75 DODT:PTMP avant et après cicatrisation.

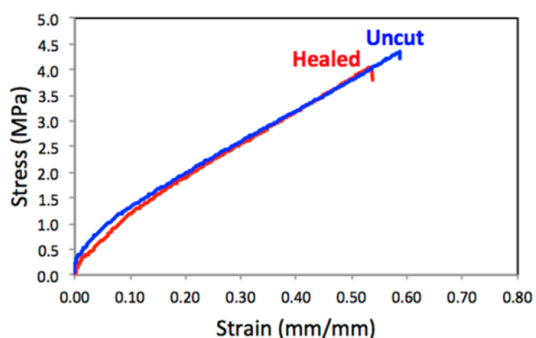


Figure 1.39 : Test de traction pour un matériau avec 25:75 DODT:PTMP avant (bleu) et après cicatrisation pendant trois jours dans un environnement avec 85% d'humidité (rouge)⁸⁹

Les résultats obtenus montrent que la contrainte à la rupture est quasiment identique : 4.5 MPa pour le matériau avant cicatrisation, contre 4 MPa après cicatrisation. Dans le cas présent, la cicatrisation repose à la fois sur la transestérification des esters boroniques avec les diols et sur l'équilibre condensation/hydrolyse entre les diols et les acides boroniques.

4.3.4. Échange amine-imine

La dernière réaction d'échange présentée dans cette revue bibliographique est l'échange amine-imine. De façon comparable aux esters boroniques, la présence d'eau déplace l'équilibre vers la forme dissociée des imines, conduisant à la formation d'une amine primaire et d'un composé carbonylé (cétone ou aldéhyde). Si la synthèse d'hydrogels basés sur la liaison imine a déjà été décrite dans la littérature,⁹⁰ peu d'articles discutent de l'échange amine-imine en solution aqueuse.

En 2016, *Chao et al.*⁹¹ ont étudié le caractère malléable et les propriétés auto-cicatrisantes de réseaux basés sur le lien imine en fonction du solvant utilisé. Le réseau, obtenu par formation d'imines entre un PEO-diamine et un trialdéhyde, a été préparé et étudié dans plusieurs solvants (acétonitrile, DMF, toluène...) (**Figure 1.40**). La dynamique d'échange peut alors varier d'une décade selon le solvant utilisé.

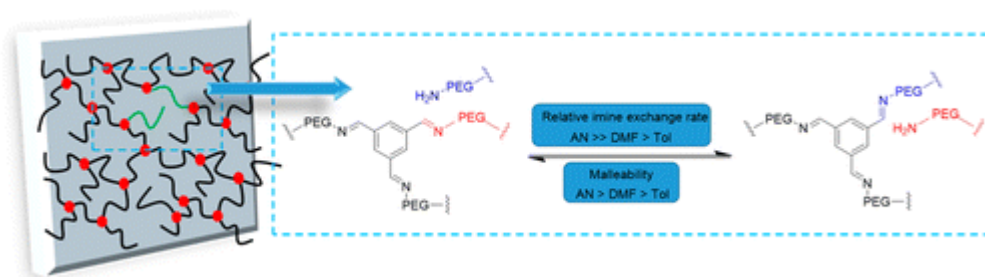


Figure 1.40 : Représentation schématique du système mis en place pour l'étude de l'échange amine-imine dans différents solvants⁹¹

Les auteurs ont ensuite mis en évidence l'existence de l'échange amine-imine par étude RMN ¹H dans les mêmes solvants, deutérés cette fois et sans trace d'eau afin de limiter la réaction d'équilibre association/dissociation. Les résultats sont alors en tout point cohérents avec ceux obtenus pour la caractérisation mécanique : la réaction d'échange est plus rapide dans l'acétonitrile que dans le DMF et dans le toluène, solvants avec lesquels les modules les plus élevés étaient obtenus en comparaison avec le premier.

5. La liaison imine

La liaison imine, en plus d'être réversible, est une liaison dynamique capable d'échanges.⁹² Cette caractéristique en fait une réaction de choix pour la synthèse de matériaux aux propriétés uniques tels que les hydrogels injectables⁹³ ou les vitrimères.⁹⁴ L'avantage de cette liaison est qu'elle peut s'établir en milieu aqueux comme en milieu organique, et qu'elle est capable, comme détaillée ci-après, de diverses réactions d'échange.

5.1. Synthèse d'imines

La condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde pour former une imine est une réaction importante en chimie organique (**Schéma 1.17**). Également connue sous le nom de « base de Schiff », nommé d'après *Hugo Schiff* qui découvrit cette réaction en 1864,⁹⁵ la formation d'une liaison imine (C=N) entraîne la libération d'une molécule d'eau après réaction. S'agissant d'un équilibre association/dissociation, la présence d'eau déplace fortement l'équilibre de la réaction vers la forme dissociée.

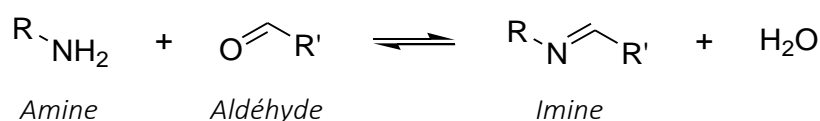


Schéma 1.17 : Réaction de formation d'une imine par condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde

En plus d'être réversible, la liaison imine peut également être impliquée dans trois autres réactions, à savoir les échanges amine-imine et aldéhyde-imine, ainsi que la métathèse des imines. Par conséquent, elle participe à quatre équilibres⁹⁶ :

- *Hydrolyse* : par ajout d'une molécule d'eau, l'imine redonne une amine primaire et un aldéhyde ;
- *Échange amine-imine* : par ajout d'une amine libre, les groupements liés à cette dernière et à l'imine peuvent s'échanger par transimination ;
- *Échange aldéhyde-imine* : par ajout d'un aldéhyde libre, les groupements liés à ce dernier et à l'imine peuvent s'échanger ;
- *Métathèse* : par ajout d'une seconde imine, les groupements liés aux deux imines peuvent s'échanger.

Les trois derniers équilibres cités sont détaillés davantage dans la partie ci-dessous.

5.2. Réactions d'échange sur les imines

Comme indiqué, les imines sont capables de réactions d'échange, soit avec une amine libre par transimination, soit avec une autre imine par métathèse. Une troisième réaction d'échange sera brièvement présentée, l'échange aldéhyde-imine, très peu décrite dans la littérature.⁹⁷⁻⁹⁸

- Échange amine-imine

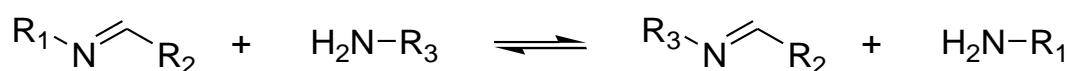


Schéma 1.18 : Réaction d'échange entre une imine et une amine libre

La réaction d'échange amine-imine met en jeu une imine et une amine libre dont les groupements s'échangent par mécanisme associatif (Schéma 1.19). La position de l'équilibre dépend principalement de la basicité des amines employées, l'imine se formant préférentiellement avec l'amine la plus basique. Ce résultat a été démontré par *Schultz et Nitschke*⁹⁹ qui ont calculé des constantes d'équilibre pour des amines plus ou moins basiques.

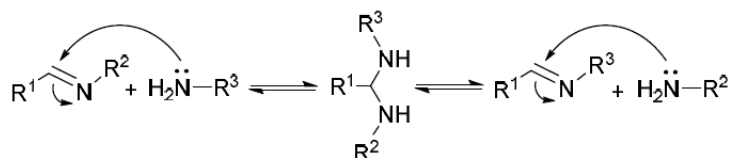


Schéma 1.19 : Mécanisme de transimination par formation d'un aminoacétal⁹⁶

- Échange aldéhyde-imine

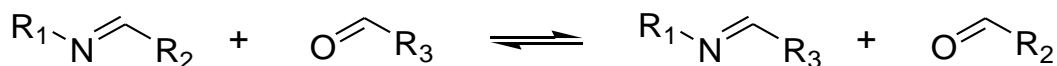


Schéma 1.20 : Réaction d'échange entre une imine et un aldéhyde libre

Très peu présentée dans la littérature, la réaction d'échange aldéhyde-imine met en jeu une imine et un aldéhyde libre dont les groupements s'échangent. Cette réaction a cependant été mise en évidence par *Herrmann et al.* dans un article où la purification de cristaux liquides par application d'un

champs électrique est étudiée.⁹⁷ *Nicolaÿ, Leibler et al.*⁹⁸ ont également utilisé cette chimie pour la mise au point de polymères réticulés par liaisons capables d'échanges aldéhyde-imine ou imine-imine.

- *Métathèse des imines*

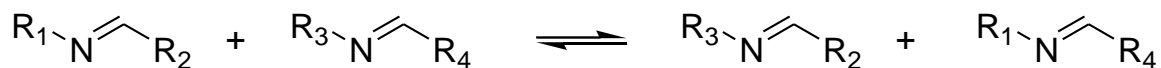


Schéma 1.21 : Réaction de métathèse entre deux imines

L'échange imine-imine, également appelé métathèse des imines, est la troisième et dernière réaction d'échange impliquant des imines. Parmi les trois réactions détaillées ici, la métathèse des imines est la plus connue et la plus développée dans la littérature. Mise en évidence par *Ingold et al.* il y a un siècle environ,¹⁰⁰⁻¹⁰¹ elle met en jeu deux imines dont les groupements liés à l'atome d'azote s'échangent. Si les premières études suggéraient que l'échange se faisait par un mécanisme concerté entraînant la formation d'un intermédiaire dimérique (**Schéma 1.22(a)**), *Messmer et al.*¹⁰² ont suggéré que le mécanisme pouvait faire l'objet d'une catalyse acide faisant intervenir un intermédiaire ionique (**Schéma 1.22(b)**).

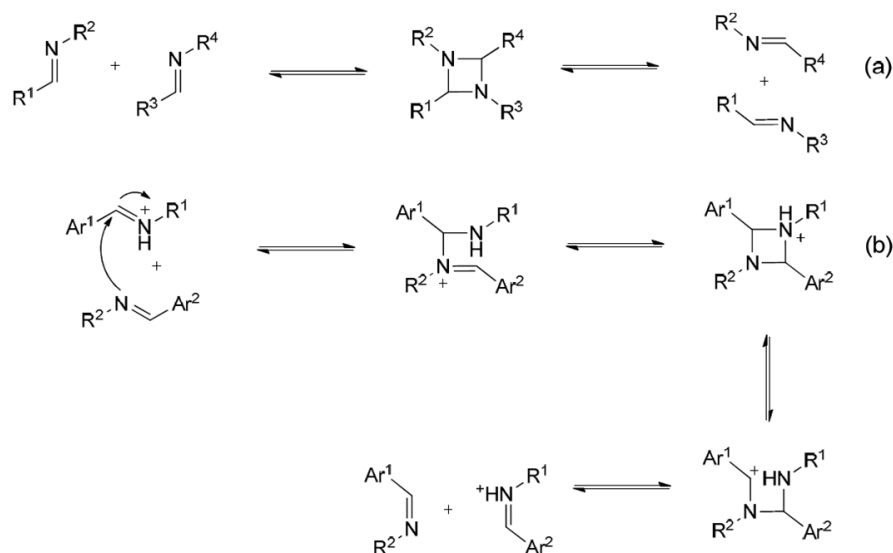


Schéma 1.22 : Mécanismes proposés pour la métathèse des imines : **(a)** par mécanisme concerté et **(b)** par catalyse acide

Plus récemment, des études ont également été réalisées sur la métathèse des imines par catalyse métallique.¹⁰³⁻¹⁰⁴ Dans ce cas, le mécanisme proposé (**Schéma 1.23**) n'implique pas de réaction directe entre les imines : un complexe métallique contenant une liaison double nitrène-métal réagit avec une imine pour former un intermédiaire cyclique qui, par rupture de cycle, forme la nouvelle imine.

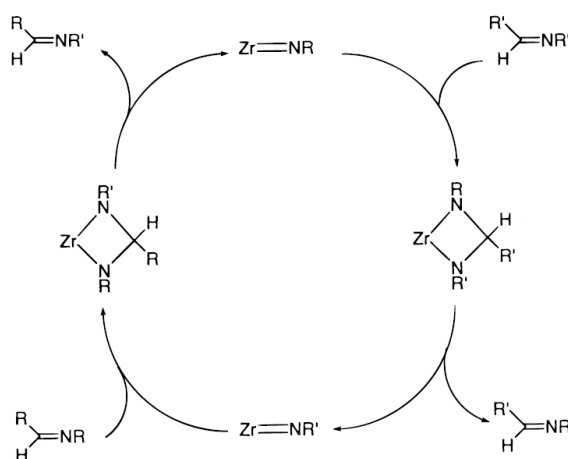


Schéma 1.23 : Mécanisme de métathèse des imines par catalyse métallique (ici avec le Zirconium)¹⁰⁴

Le groupe de *M. Ciaccia*, déjà à l'origine de nombreuses études sur la réaction de transamination, a également étudié la métathèse des imines.¹⁰⁵⁻¹⁰⁶ Ils ont alors montré que la réaction de métathèse des imines peut être catalysée par l'ajout d'amines primaires, par un procédé de transaminations couplées.

6. Conclusion

Ce premier chapitre, articulé sous forme de revue bibliographique, présente les enjeux économiques, ainsi que le contexte industriel et scientifique dans lequel s'inscrit ce projet de thèse. Une première partie a permis de mettre en lumière l'intérêt industriel situé derrière le projet qui sera développé dans ce manuscrit. En effet, dans un monde où les ressources fossiles se font de plus en plus rares, trouver un moyen de récupérer davantage de pétrole dans les puits existants, dans lesquels seuls 30 à 40% du pétrole en place est extrait, est un enjeu majeur. Si l'injection de polymères est une technique déjà employée aujourd'hui, elle est limitée par la forte dégradation mécanique induite par l'injection qui casse les chaînes de manière irréversible, diminuant fortement les propriétés rhéologiques du fluide d'extraction et impactant négativement le balayage à l'intérieur du puits. Il est donc nécessaire de mettre au point un système capable de résister à la dégradation mécanique, mais également aux dégradations chimique et thermique, induites par les conditions sévères à l'intérieur du puits.

Pour cela, une des solutions serait d'utiliser un système basé sur les polymères associatifs, qui font l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Parmi ceux-là, les polymères basés sur des interactions hydrophobes, sur des interactions ioniques ou encore sur la chimie covalente réversible et dynamique ont été présentés. Cette dernière famille de polymères associatifs s'avère particulièrement intéressante pour l'application visée, de par son caractère modulable en fonction de paramètres physico-chimiques d'intérêt, tels que la température ou le pH.

C'est la raison pour laquelle elle est développée dans la troisième partie de ce chapitre. Après avoir introduit les mécanismes qui permettent de différencier les réactions réversibles des réactions dynamiques, certaines d'entre elles ont été présentées. Parmi celles-ci, la condensation et la transestérification des esters boroniques a été particulièrement étudiée. Utilisée lors de précédents travaux au laboratoire, cette chimie d'échange s'est finalement montrée trop sensible à des paramètres primordiaux pour une utilisation en récupération assistée du pétrole, tels que le pH, la force ionique ou la température.

C'est pour cette raison que dans la quatrième et dernière partie de ce chapitre, une nouvelle chimie, à savoir la chimie des imines, a été présentée. Formée par condensation d'un aldéhyde avec une amine primaire, cette liaison réversible est également dynamique, de par sa capacité à participer à diverses réactions d'échange, telles que la transamination ou la métathèse. Déjà employée pour la formation de matériaux innovants tels que les vitrimères, cette chimie sera donc celle utilisée pour la mise au point du système développé au cours de cette thèse.

7. Références

1. Planète énergies Du piège géologique au gisement exploitable. <https://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/du-piege-geologique-au-gisement-exploitable> (accessed 24 Juillet 2019).
2. Connaissance des énergies Formation du pétrole. <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/formation-du-petrole> (accessed 24 Juillet 2019).
3. IFP Energies Nouvelles Tout savoir sur le pétrole. <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-fossiles/tout-savoir-petrole>.
4. Wever, D. A. Z.; Picchioni, F.; Broekhuis, A. A., Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36* (11), 1558-1628.
5. Krishna Leela, J.; Sharma, G., Studies on xanthan production from *Xanthomonas campestris*. *Bioprocess Engineering* **2000**, *23* (6), 687-689.
6. Holzwarth, G., Conformation of the extracellular polysaccharide of *Xanthomonas campestris*. *Biochemistry* **1976**, *15* (19), 4333-4339.
7. Hill, A.; Candau, F.; Selb, J., Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. *Macromolecules* **1993**, *26* (17), 4521-4532.
8. Candau, F.; Selb, J., Hydrophobically-modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization1Part of this paper was presented at the conference on 'Associating Polymer', Fontevraud, France, November 1997.1. *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, *79* (2), 149-172.
9. Turner, R. S.; Siano, D. B.; Bock, J., Micellar process for the production of acrylamide-alkyl acrylamide copolymers. US4528348, **1985**.
10. Regalado, E. J.; Selb, J.; Candau, F., Viscoelastic Behavior of Semidilute Solutions of Multisticker Polymer Chains. *Macromolecules* **1999**, *32* (25), 8580-8588.
11. Volpert, E.; Selb, J.; Candau, F., Influence of the Hydrophobe Structure on Composition, Microstructure, and Rheology in Associating Polyacrylamides Prepared by Micellar Copolymerization. *Macromolecules* **1996**, *29* (5), 1452-1463.
12. Taylor, K. C.; Nasr-El-Din, H. A., Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **1998**, *19* (3–4), 265-280.
13. Bock, J.; Valint, P. L.; Pace, S. J. Enhanced oil recovery with hydrophobically associating polymers containing a sulfonate functionality. US4702319A, **1987**.
14. Kujawa, P.; Audibert-Hayet, A.; Selb, J.; Candau, F., Compositional heterogeneity effects in multisticker associative polyelectrolytes prepared by micellar polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41* (21), 3261-3274.
15. Feng, Y.; Billon, L.; Grassl, B.; Khoukh, A.; François, J., Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 1. Synthesis and characterization. *Polymer* **2002**, *43* (7), 2055-2064.

16. Magny, B.; Lafuma, F.; Iliopoulos, I., Determination of microstructure of hydrophobically modified water-soluble polymers by ^{13}C n.m.r. *Polymer* **1992**, *33* (15), 3151-3154.
17. Feng, Y.; Billon, L.; Grassl, B.; Bastiat, G.; Borisov, O.; François, J., Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine. *Polymer* **2005**, *46* (22), 9283-9295.
18. François, J.; Maitre, S.; Rawiso, M.; Sarazin, D.; Beinert, G.; Isel, F., Neutron and X-ray scattering studies of model hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) Aqueous solutions at rest and under shear. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *112* (2), 251-265.
19. Emmons, W. D.; Stevens, T. E., Polyurethane thickeners for aqueous compositions. US4155892A, **1979**.
20. Jenkins, R. D.; Bassett, D. R.; Silebi, C. A.; El-Aasser, M. S., Synthesis and characterization of model associative polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, *58* (2), 209-230.
21. Xu, B.; Yekta, A.; Winnik, M. A.; Sadeghy-Dalivand, K.; James, D. F.; Jenkins, R.; Bassett, D., Viscoelastic Properties in Water of Comb Associative Polymers Based On Poly(ethylene oxide). *Langmuir* **1997**, *13* (26), 6903-6911.
22. Kaczmarek, J. P.; Glass, J. E., Synthesis and solution properties of hydrophobically modified ethoxylated urethanes with variable oxyethylene spacer lengths. *Macromolecules* **1993**, *26* (19), 5149-5156.
23. Wu, W.; Shay, G. D., Tailoring HASE rheology through polymer design: Effects of hydrophobe size, acid content, and molecular weight. *Journal of Coatings Technology and Research* **2005**, *2* (6), 423-433.
24. Jenkins, R. D.; DeLong, L. M.; Bassett, D. R., Influence of Alkali-Soluble Associative Emulsion Polymer Architecture on Rheology. In *Hydrophilic Polymers*, American Chemical Society: **1996**; Vol. 248, pp 425-447.
25. Kumacheva, E.; Rharbi, Y.; Winnik, M. A.; Guo, L.; Tam, K. C.; Jenkins, R. D., Fluorescence Studies of an Alkaline Swellable Associative Polymer in Aqueous Solution. *Langmuir* **1997**, *13* (2), 182-186.
26. Tam, K. C.; Farmer, M. L.; Jenkins, R. D.; Bassett, D. R., Rheological properties of hydrophobically modified alkali-soluble polymers—effects of ethylene-oxide chain length. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1998**, *36* (13), 2275-2290.
27. Verbrugge, C. J., Mechanism of alkali thickening of acid-containing emulsion polymers. I. Examination of latexes by means of viscosity. *Journal of Applied Polymer Science* **1970**, *14* (4), 897-909.
28. Tan, H.; Tam, K. C.; Jenkins, R. D., Network structure of a model HASE polymer in semidilute salt solutions. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *79* (8), 1486-1496.
29. Topp, S.; Prasad, V.; Cianci, G. C.; Weeks, E. R.; Gallivan, J. P., A Genetic Toolbox for Creating Reversible Ca^{2+} -Sensitive Materials. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (43), 13994-13995.

30. Li, H.; Kong, N.; Laver, B.; Liu, J., Hydrogels Constructed from Engineered Proteins. *Small* **2016**, *12* (8), 973-987.
31. Spruijt, E.; Westphal, A. H.; Borst, J. W.; Cohen Stuart, M. A.; van der Gucht, J., Binodal Compositions of Polyelectrolyte Complexes. *Macromolecules* **2010**, *43* (15), 6476-6484.
32. Wang, Q.; Schlenoff, J. B., The Polyelectrolyte Complex/Coacervate Continuum. *Macromolecules* **2014**, *47* (9), 3108-3116.
33. Metallosupramolecular Polymers, Networks, and Gels. In *Molecular Recognition and Polymers*, pp 157-178.
34. Shi, L.; Ding, P.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Ossipov, D.; Hilborn, J., Self-Healing Polymeric Hydrogel Formed by Metal–Ligand Coordination Assembly: Design, Fabrication, and Biomedical Applications. *Macromolecular Rapid Communications* **2019**, *40* (7), 1800837.
35. Appel, E. A.; del Barrio, J.; Loh, X. J.; Scherman, O. A., Supramolecular polymeric hydrogels. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (18), 6195-6214.
36. Brassinne, J.; Fustin, C.-A.; Gohy, J.-F., Polymer Gels Constructed Through Metal–Ligand Coordination. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2013**, *23* (1), 24-40.
37. Vermonden, T.; van Steenberghe, M. J.; Besseling, N. A. M.; Marcelis, A. T. M.; Hennink, W. E.; Sudhölter, E. J. R.; Cohen Stuart, M. A., Linear Rheology of Water-Soluble Reversible Neodymium(III) Coordination Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (48), 15802-15808.
38. Vermonden, T.; de Vos, Wiebe M.; Marcelis, Antonius T. M.; Sudhölter, Ernst J. R., 3-D Water-Soluble Reversible Neodymium(III) and Lanthanum(III) Coordination Polymers. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004* (14), 2847-2852.
39. Beck, J. B.; Rowan, S. J., Multistimuli, Multiresponsive Metallo-Supramolecular Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (46), 13922-13923.
40. Fullenkamp, D. E.; He, L.; Barrett, D. G.; Burghardt, W. R.; Messersmith, P. B., Mussel-Inspired Histidine-Based Transient Network Metal Coordination Hydrogels. *Macromolecules* **2013**, *46* (3), 1167-1174.
41. Holten-Andersen, N.; Jaishankar, A.; Harrington, M. J.; Fullenkamp, D. E.; DiMarco, G.; He, L.; McKinley, G. H.; Messersmith, P. B.; Lee, K. Y. C., Metal-coordination: using one of nature's tricks to control soft material mechanics. *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, *2* (17), 2467-2472.
42. Menyo, M. S.; Hawker, C. J.; Waite, J. H., Rate-Dependent Stiffness and Recovery in Interpenetrating Network Hydrogels through Sacrificial Metal Coordination Bonds. *ACS Macro Letters* **2015**, *4* (11), 1200-1204.
43. Grindy, S. C.; Learsch, R.; Mozhdehi, D.; Cheng, J.; Barrett, D. G.; Guan, Z.; Messersmith, P. B.; Holten-Andersen, N., Control of hierarchical polymer mechanics with bioinspired metal-coordination dynamics. *Nature Materials* **2015**, *14*, 1210.
44. Nair, K. P.; Breedveld, V.; Weck, M., Multiresponsive Reversible Polymer Networks Based on Hydrogen Bonding and Metal Coordination. *Macromolecules* **2011**, *44* (9), 3346-3357.

45. Pollino, J. M.; Nair, K. P.; Stubbs, L. P.; Adams, J.; Weck, M., Cross-linked and functionalized 'universal polymer backbones' via simple, rapid, and orthogonal multi-site self-assembly. *Tetrahedron* **2004**, *60* (34), 7205-7215.
46. Ghossoub, A.; Lehn, J.-M., Dynamic sol–gel interconversion by reversible cation binding and release in G-quartet-based supramolecular polymers. *Chemical Communications* **2005**, (46), 5763-5765.
47. Yan, X.; Xu, D.; Chi, X.; Chen, J.; Dong, S.; Ding, X.; Yu, Y.; Huang, F., A Multiresponsive, Shape-Persistent, and Elastic Supramolecular Polymer Network Gel Constructed by Orthogonal Self-Assembly. *Advanced Materials* **2012**, *24* (3), 362-369.
48. Wang, F.; Zhang, J.; Ding, X.; Dong, S.; Liu, M.; Zheng, B.; Li, S.; Wu, L.; Yu, Y.; Gibson, H. W.; Huang, F., Metal Coordination Mediated Reversible Conversion between Linear and Cross-Linked Supramolecular Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (6), 1090-1094.
49. Guillet, P.; Mugemana, C.; Stadler, F. J.; Schubert, U. S.; Fustin, C.-A.; Bailly, C.; Gohy, J.-F., Connecting micelles by metallo-supramolecular interactions: towards stimuli responsive hierarchical materials. *Soft Matter* **2009**, *5* (18), 3409-3411.
50. Brassinne, J.; Mugemana, C.; Guillet, P.; Bertrand, O.; Auhl, D.; Bailly, C.; Fustin, C.-A.; Gohy, J.-F., Tuning micellar morphology and rheological behaviour of metallo-supramolecular micellar gels. *Soft Matter* **2012**, *8* (16), 4499-4506.
51. Buwalda, S. J.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J., Poly(ethylene glycol)–poly(L-lactide) star block copolymer hydrogels crosslinked by metal–ligand coordination. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50* (9), 1783-1791.
52. Kloxin, C. J.; Bowman, C. N., Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (17), 7161-7173.
53. Diels, O.; Alder, K., Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1928**, *460* (1), 98-122.
54. Diels, O.; Alder, K., Synthesen in der hydro-aromatischen Reihe, II. Mitteilung: Über Cantharidin. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1929**, *62* (3), 554-562.
55. Tasdelen, M. A., Diels–Alder "click" reactions: recent applications in polymer and material science. *Polymer Chemistry* **2011**, *2* (10), 2133-2145.
56. Kirchhof, S.; Brandl, F. P.; Hammer, N.; Goepferich, A. M., Investigation of the Diels–Alder reaction as a cross-linking mechanism for degradable poly(ethylene glycol) based hydrogels. *Journal of Materials Chemistry B* **2013**, *1* (37), 4855-4864.
57. Smith, L. J.; Taimoory, S. M.; Tam, R. Y.; Baker, A. E. G.; Bintah Mohammad, N.; Trant, J. F.; Shoichet, M. S., Diels–Alder Click-Cross-Linked Hydrogels with Increased Reactivity Enable 3D Cell Encapsulation. *Biomacromolecules* **2018**, *19* (3), 926-935.
58. Koehler, K. C.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N., Diels–Alder Mediated Controlled Release from a Poly(ethylene glycol) Based Hydrogel. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (2), 538-547.

59. Nakayama, Y.; Smets, G., Radical and anionic homopolymerization of maleimide and N-n-butylmaleimide. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1967**, 5 (7), 1619-1633.
60. Sahu, U. S.; Bhadani, S. N., Homopolymerization of maleimide. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1982**, 3 (2), 103-107.
61. Dispinar, T.; Sanyal, R.; Sanyal, A., A Diels-Alder/retro Diels-Alder strategy to synthesize polymers bearing maleimide side chains. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45 (20), 4545-4551.
62. Toncelli, C.; De Reus, D. C.; Picchioni, F.; Broekhuis, A. A., Properties of Reversible Diels–Alder Furan/Maleimide Polymer Networks as Function of Crosslink Density. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, 213 (2), 157-165.
63. Zhang, Y.; Tao, L.; Li, S.; Wei, Y., Synthesis of Multiresponsive and Dynamic Chitosan-Based Hydrogels for Controlled Release of Bioactive Molecules. *Biomacromolecules* **2011**, 12 (8), 2894-2901.
64. Jackson, A. W.; Fulton, D. A., pH triggered self-assembly of core cross-linked star polymers possessing thermoresponsive cores. *Chemical Communications* **2011**, 47 (24), 6807-6809.
65. Xu, J.; Yang, D.; Li, W.; Gao, Y.; Chen, H.; Li, H., Phenylboronate-diol crosslinked polymer gels with reversible sol-gel transition. *Polymer* **2011**, 52 (19), 4268-4276.
66. Rizwan, M.; Yahya, R.; Hassan, A.; Yar, M.; Azzahari, A. D.; Selvanathan, V.; Sonsudin, F.; Abouloula, C. N., pH sensitive hydrogels in drug delivery: Brief history, properties, swelling, and release mechanism, material selection and applications. *Polymers* **2017**, 9 (4), 137.
67. Structure, Properties, and Preparation of Boronic Acid Derivatives. In *Boronic Acids*, pp 1-133.
68. Naessens, U. Polymères associatifs complémentaires pour le contrôle de la rhéologie de formulations aqueuses. **2012**.
69. Fournier, R. m. Polymères associatifs par interaction covalente réversible diol-acide boronique. **2016**.
70. Nakajima, N.; Ikada, Y., Mechanism of Amide Formation by Carbodiimide for Bioconjugation in Aqueous Media. *Bioconjugate Chemistry* **1995**, 6 (1), 123-130.
71. Collins, J.; Xiao, Z.; Connal, L. A., Tunable degradation of polyethylene glycol-like polymers based on imine and oxime bonds. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, 55 (23), 3826-3831.
72. Xu, X.; Flores, J. D.; McCormick, C. L., Reversible Imine Shell Cross-Linked Micelles from Aqueous RAFT-Synthesized Thermoresponsive Triblock Copolymers as Potential Nanocarriers for “pH-Triggered” Drug Release. *Macromolecules* **2011**, 44 (6), 1327-1334.
73. Roy, D.; Cambre, J. N.; Sumerlin, B. S., Triply-responsive boronic acidblock copolymers: solution self-assembly induced by changes in temperature, pH, or sugar concentration. *Chemical Communications* **2009**, (16), 2106-2108.
74. Zhang, P.; Deng, F.; Peng, Y.; Chen, H.; Gao, Y.; Li, H., Redox- and pH-responsive polymer gels with reversible sol–gel transitions and self-healing properties. *RSC Advances* **2014**, 4 (88), 47361-47367.

75. Jackson, A. W.; Fulton, D. A., Triggering Polymeric Nanoparticle Disassembly through the Simultaneous Application of Two Different Stimuli. *Macromolecules* **2012**, *45* (6), 2699-2708.
76. Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F., Dynamic Covalent Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (6), 898-952.
77. Jin, Y.; Yu, C.; Denman, R. J.; Zhang, W., Recent advances in dynamic covalent chemistry. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (16), 6634-6654.
78. Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L., Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **2011**, *334* (6058), 965-968.
79. Lossada, F.; Jiao, D.; Yao, X.; Walther, A., Waterborne Methacrylate-Based Vitrimers. *ACS Macro Letters* **2019**, 70-76.
80. Gilbert, H. F., [2] Thiol/disulfide exchange equilibria and disulfidebond stability. In *Methods in Enzymology*, Academic Press: **1995**; Vol. 251, pp 8-28.
81. Yoon, J. A.; Kamada, J.; Koynov, K.; Mohin, J.; Nicolaÿ, R.; Zhang, Y.; Balazs, A. C.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K., Self-Healing Polymer Films Based on Thiol–Disulfide Exchange Reactions and Self-Healing Kinetics Measured Using Atomic Force Microscopy. *Macromolecules* **2012**, *45* (1), 142-149.
82. Wang, L.; Li, L.; Wang, X.; Huang, D.; Yang, F.; Shen, H.; Li, Z.; Wu, D., UV-triggered thiol–disulfide exchange reaction towards tailored biodegradable hydrogels. *Polymer Chemistry* **2016**, *7* (7), 1429-1438.
83. Wu, D.-C.; Loh, X. J.; Wu, Y.-L.; Lay, C. L.; Liu, Y., ‘Living’ Controlled in Situ Gelling Systems: Thiol–Disulfide Exchange Method toward Tailor-Made Biodegradable Hydrogels. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (43), 15140-15143.
84. Yu, H.; Wang, Y.; Yang, H.; Peng, K.; Zhang, X., Injectable self-healing hydrogels formed via thiol/disulfide exchange of thiol functionalized F127 and dithiolane modified PEG. *Journal of Materials Chemistry B* **2017**, *5* (22), 4121-4127.
85. Marco-Dufort, B.; Tibbitt, M. W., Design of moldable hydrogels for biomedical applications using dynamic covalent boronic esters. *Materials Today Chemistry* **2019**, *12*, 16-33.
86. Brooks, W. L. A.; Sumerlin, B. S., Synthesis and Applications of Boronic Acid-Containing Polymers: From Materials to Medicine. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (3), 1375-1397.
87. Bapat, A. P.; Sumerlin, B. S.; Sutti, A., Bulk network polymers with dynamic B–O bonds: healable and reprocessable materials. *Materials Horizons* **2020**.
88. Bapat, A. P.; Roy, D.; Ray, J. G.; Savin, D. A.; Sumerlin, B. S., Dynamic-Covalent Macromolecular Stars with Boronic Ester Linkages. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (49), 19832-19838.
89. Cash, J. J.; Kubo, T.; Bapat, A. P.; Sumerlin, B. S., Room-Temperature Self-Healing Polymers Based on Dynamic-Covalent Boronic Esters. *Macromolecules* **2015**, *48* (7), 2098-2106.

90. Boehnke, N.; Cam, C.; Bat, E.; Segura, T.; Maynard, H. D., Imine Hydrogels with Tunable Degradability for Tissue Engineering. *Biomacromolecules* **2015**, *16* (7), 2101-2108.
91. Chao, A.; Negulescu, I.; Zhang, D., Dynamic Covalent Polymer Networks Based on Degenerative Imine Bond Exchange: Tuning the Malleability and Self-Healing Properties by Solvent. *Macromolecules* **2016**, *49* (17), 6277-6284.
92. Belowich, M. E.; Stoddart, J. F., Dynamic imine chemistry. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (6), 2003-2024.
93. Xu, Y.; Li, Y.; Chen, Q.; Fu, L.; Tao, L.; Wei, Y., Injectable and Self-Healing Chitosan Hydrogel Based on Imine Bonds: Design and Therapeutic Applications. *International Journal of Molecular Sciences* **2018**, *19* (8), 2198.
94. Feng, Z.; Yu, B.; Hu, J.; Zuo, H.; Li, J.; Sun, H.; Ning, N.; Tian, M.; Zhang, L., Multifunctional Vitriimer-Like Polydimethylsiloxane (PDMS): Recyclable, Self-Healable, and Water-Driven Malleable Covalent Networks Based on Dynamic Imine Bond. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, *58* (3), 1212-1221.
95. Schiff, H., Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1864**, *131* (1), 118-119.
96. Ciaccia, M.; Di Stefano, S., Mechanisms of imine exchange reactions in organic solvents. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2015**, *13* (3), 646-654.
97. Herrmann, A.; Giuseppone, N.; Lehn, J.-M., Electric-Field Triggered Controlled Release of Bioactive Volatiles from Imine-Based Liquid Crystalline Phases. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15* (1), 117-124.
98. Leibler, L.; Nicolay, R.; Rottger, M. Composition comprising a cross-linked polymer network comprising pending links and cross-links exchangeable by aldehyde-imine and/or by imine-imine exchange reactions, preparation process and use. FR3040171A1, **2017**.
99. Schultz, D.; Nitschke, J. R., Designing Multistep Transformations Using the Hammett Equation: Imine Exchange on a Copper(I) Template. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (30), 9887-9892.
100. Ingold, C. K.; Piggott, H. A., CCCXXXIV.—The additive formation of four-membered rings. Part I. The synthesis and division of derivatives from 1 : 3-dimethindiazidine. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1922**, *121* (0), 2793-2804.
101. Ingold, C. K.; Piggott, H. A., CCCXVI.—The additive formation of four-membered rings. Part II. The conditions which confer stability on the dimethinediazidines. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1923**, *123* (0), 2745-2752.
102. Tóth, G.; Pintér, I.; Messmer, A., Mechanism of the exchange reaction of aromatic Schiff bases. *Tetrahedron Letters* **1974**, *15* (9), 735-738.
103. Cantrell, G. K.; Meyer, T. Y., Transition-Metal-Catalyzed Imine Metathesis. *Organometallics* **1997**, *16* (25), 5381-5383.

104. Zuckerman, R. L.; Krska, S. W.; Bergman, R. G., Zirconium-Mediated Metathesis of Imines: A Study of the Scope, Longevity, and Mechanism of a Complicated Catalytic System. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (5), 751-761.
105. Ciaccia, M.; Cacciapaglia, R.; Mencarelli, P.; Mandolini, L.; Di Stefano, S., Fast transimination in organic solvents in the absence of proton and metal catalysts. A key to imine metathesis catalyzed by primary amines under mild conditions. *Chemical Science* **2013**, *4* (5), 2253-2261.
106. Ciaccia, M.; Pilati, S.; Cacciapaglia, R.; Mandolini, L.; Di Stefano, S., Effective catalysis of imine metathesis by means of fast transiminations between aromatic-aromatic or aromatic-aliphatic amines. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2014**, *12* (20), 3282-3287.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des polymères associatifs

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des polymères associatifs

1. Introduction	83
2. Synthèse des monomères et d'un benzaldéhyde hydrosoluble	84
2.1 Synthèse du monomère Amine (<i>N</i> -(2-aminoethyl)acrylamide)	84
2.2 Synthèse du monomère Aldéhyde (<i>N</i> -(3-formylphenyl)acrylamide)	85
2.3 Synthèse du benzaldéhyde hydrosoluble (4-(2,3-dihydroxypropoxy)benzaldehyde)	86
3. Synthèse des polymères	88
3.1 Polymérisation en milieu aqueux	88
3.2 Polymérisation en milieu organique	97
4. Partie expérimentale	109
4.1 Matériel et Méthodes	109
4.2 Synthèse des monomères Amine et Aldéhyde et d'un benzaldéhyde hydrosoluble	110
4.3 Synthèse des polymères en milieu aqueux	114
4.4 Synthèse des polymères en milieu organique.....	114
5. Conclusion	120
6. Références	121

1. Introduction

Ce chapitre présente la synthèse et la caractérisation des polymères mis en œuvre dans les chapitres suivants. Ces derniers peuvent être répartis en deux grands « groupes » :

- Les *poly(amines)* : copolymères porteurs des fonctions amine
- Les *poly(aldéhydes)* : copolymères porteurs des fonctions aldéhyde

Chaque groupe est formé de plusieurs polymères dont les structures diffèrent principalement par leurs taux de charge et de fonction. En effet, un des paramètres étudiés dans le cadre de cette thèse est l'influence du caractère polyélectrolyte des copolymères sur leur association. Ainsi, deux monomères commerciaux, le *N,N*-diméthylacrylamide (DMAm) et l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique (AMPS) (**Schéma 2.1**), ont été utilisés pour moduler le taux de charge des copolymères. Ces deux monomères ont été copolymérisés avec les monomères Amine et Aldéhyde dont la synthèse est détaillée dans la suite du chapitre.

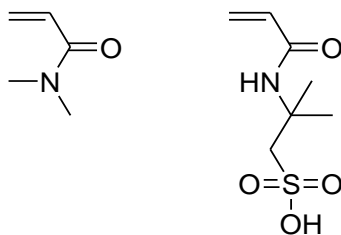


Schéma 2.1 : Structure chimique des monomères DMAm (gauche) et AMPS (droite)

2. Synthèse des monomères et d'un benzaldéhyde hydrosoluble

2.1. Synthèse du monomère Amine (*N*-(2-aminoéthyl)acrylamide)

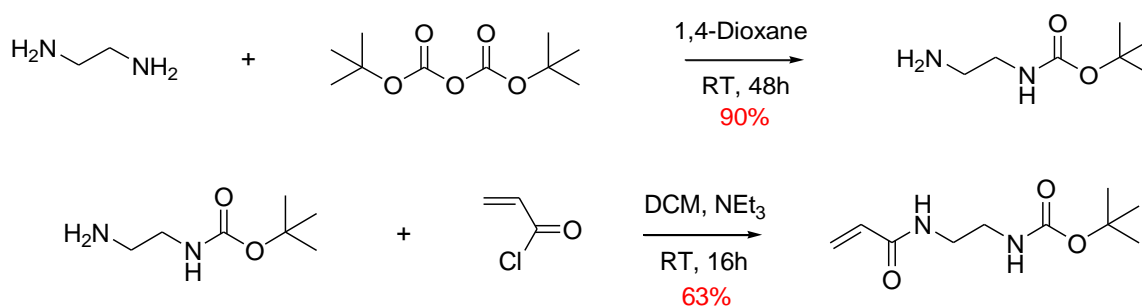


Schéma 2.2 : Synthèse du monomère Amine

Le monomère Amine est synthétisé en suivant le protocole mis au point par Roy et Sumerlin¹ (Schéma 2.2). Cette synthèse se réalise en deux étapes. La première correspond à la protection par le groupement *tert*-butoxycarbonyl (BOC) d'une des deux fonctions de l'éthylènediamine. Cette étape permet de dissymétriser l'éthylènediamine afin qu'une seule amine ne réagisse par la suite avec le chlorure d'acryloyle pour former l'amide cible lors de la seconde étape. Le monomère ainsi obtenu est filtré sur colonne d'alumine afin d'éliminer les sels formés au cours de la seconde étape (Figure 2.1). Ce dernier est ensuite conservé sous sa forme protégée pour des raisons de stabilité. En effet, il est connu que les amines primaires sont de bons nucléophiles qui peuvent réagir, sous certaines conditions, avec les acrylamides par addition de Michael.²

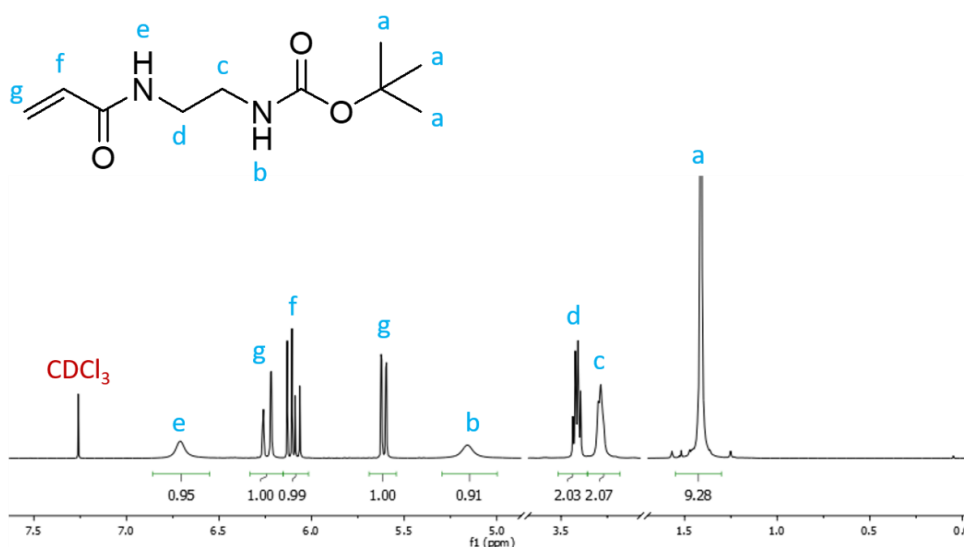


Figure 2.1 : Spectre RMN ¹H du *N*-(2-aminoéthyl)acrylamide protégé dans CDCl₃

2.2. Synthèse du monomère Aldéhyde (*N*-(3-formylphenyl)acrylamide)

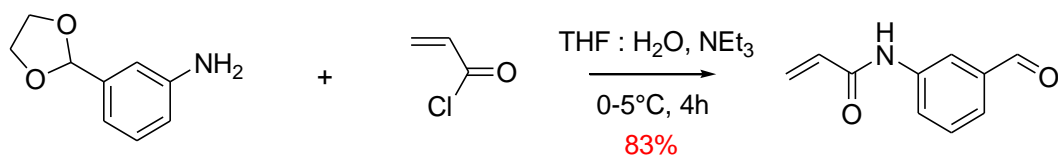


Schéma 2.3 : Synthèse du monomère Aldéhyde

La synthèse de cette molécule (Schéma 2.3) n'est pas décrite dans la littérature. Le protocole mis en place est une adaptation de la procédure décrite par Roy, Cambre et Sumerlin pour la synthèse de l'acide 3-acrylamidophénylboronique.³ La synthèse du monomère aldéhyde est réalisée en une seule étape à partir du 3-aminobenzaldéhyde éthylène acétal. En effet, l'acide chlorhydrique généré par couplage de l'amine primaire et du chlorure d'acryloyle permet la déprotection de l'aldéhyde par hydrolyse acide de la fonction dioxolane. Le spectre RMN ^1H du monomère Aldéhyde dans le chloroforme deutéré est présenté en Figure 2.2.

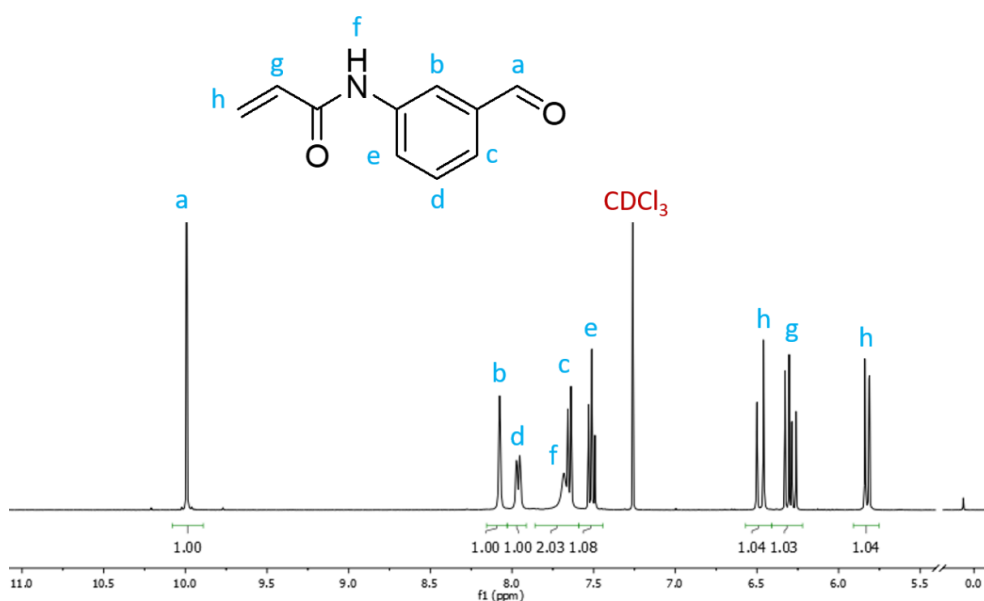


Figure 2.2 : Spectre RMN ^1H du *N*-(3-formylphenyl)acrylamide) dans CDCl_3

2.3. Synthèse du benzaldéhyde hydrosoluble (4-(2,3-dihydroxypropoxy)benzaldehyde)

Un des objectifs de cette thèse est d'étudier le lien imine, et plus précisément l'équilibre entre la forme associée (imine) et la forme dissociée (amine + aldéhyde) en fonction de divers paramètres. Afin d'être pertinente pour l'application visée, cette étude devra être réalisée dans l'eau. Pour cela, il est donc nécessaire de disposer de molécules hydrosolubles dont les structures chimiques sont les plus proches possible de celles présentes sur les copolymères fonctionnels. Concernant la fonction amine, il est aisé de trouver des amines aliphatiques solubles dans l'eau. En revanche, la solubilité des aldéhydes aromatiques dans l'eau est limitée. Il faut donc trouver une méthode de synthèse permettant d'améliorer la solubilité de ces derniers dans l'eau, et ce idéalement indépendamment du pH.

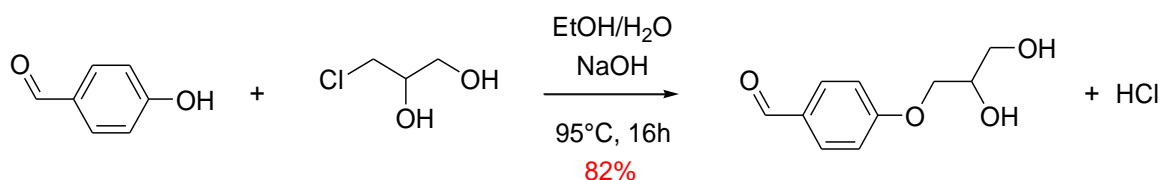


Schéma 2.4 : Synthèse du benzaldéhyde hydrosoluble

La synthèse présentée dans le **Schéma 2.4** consiste à modifier le 4-hydroxybenzaldéhyde en y attachant un groupement diol et ainsi augmenter le nombre de fonctions capables de former des liaisons H avec l'eau. Le 4-(2,3-dihydroxypropoxy)benzaldéhyde est ainsi obtenu par simple réaction de substitution nucléophile du 4-hydroxybenzaldéhyde sur le 3-chloro-1,2-propanediol en milieu basique. Le spectre RMN ^1H du 4-(2,3-dihydroxypropoxy)benzaldéhyde dans l'eau lourde est présenté en **Figure 2.3**.

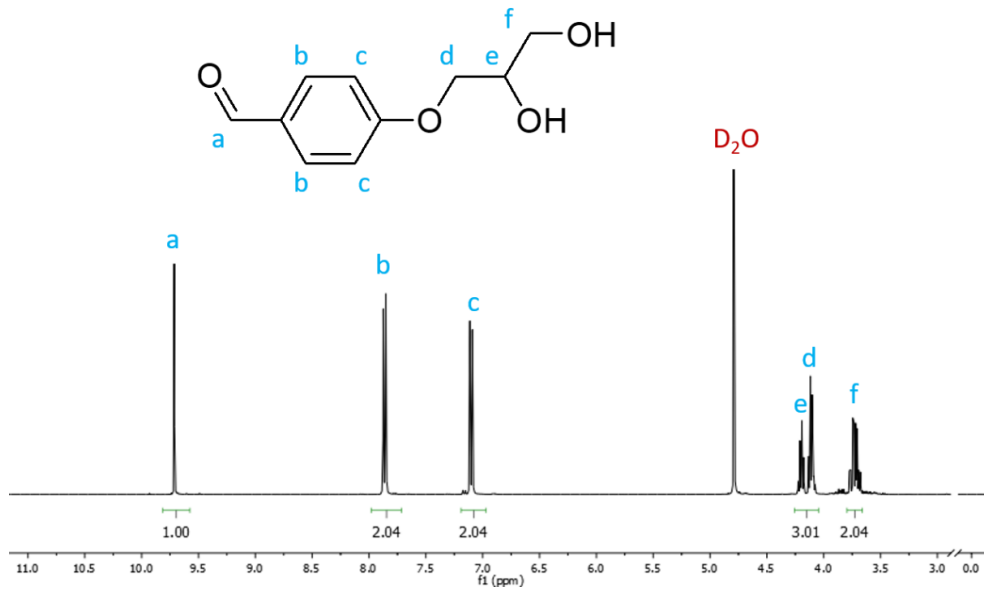


Figure 2.3 : Spectre RMN ^1H du 4-(2,3-dihydroxypropoxy)benzaldéhyde dans D_2O

3. Synthèse des polymères

3.1. Polymérisation en milieu aqueux

La synthèse des polyacrylamides est connue et bien documentée dans la littérature.⁴⁻⁵ Dans cette étude, un acrylamide particulier, l'AMPS, est utilisé comme co-monomère. Là aussi, de nombreux articles font état de son homopolymérisation ou de la copolymérisation de ce dernier avec l'acrylamide.⁶⁻⁷ Dans tous les cas, les conditions définies sont les mêmes : l'eau est utilisée comme solvant de polymérisation et le persulfate de potassium (KPS) est utilisé comme amorceur redox, combiné au tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) (**Schéma 2.5**), ou comme amorceur thermique (**Schéma 2.6**).

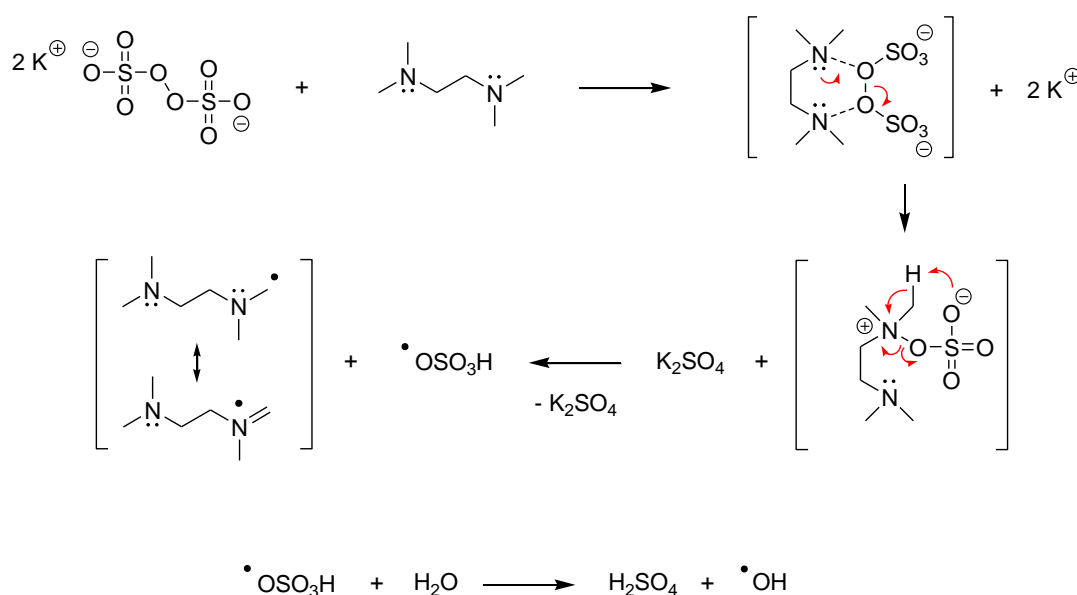


Schéma 2.5 : Formation des radicaux amorçant la polymérisation des acrylamides, par amorçage redox KPS/TMEDA (d'après ⁸ et ⁹)

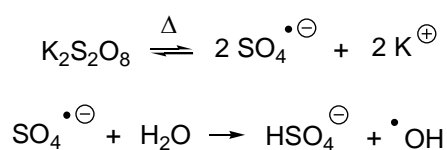


Schéma 2.6 : Formation des radicaux amorçant la polymérisation des acrylamides par amorçage thermique du KPS

Dans un premier temps, l'homopolymérisation de l'AMPS amorcée thermiquement par le KPS a été étudiée (**Schéma 2.7**). La conversion a pu être suivie par RMN ^1H en intégrant l'ensemble des pics liés au monomère et au polymère, puis en calculant le rapport entre les intégrations liées au second et la somme de toutes les intégrations. Dans les conditions définies (**Tableau 2.1**), on atteint alors une conversion de 95% après 2 heures de polymérisation.

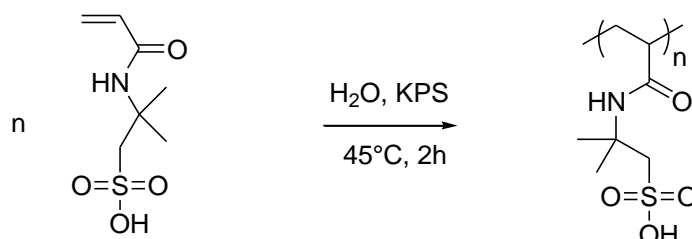


Schéma 2.7 : Homopolymérisation de l'AMPS en solution aqueuse

Poly(AMPS ₁₀₀)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
AMPS	100%	207	$2,68 \cdot 10^{-2}$	5,55
KPS	-	270	$2,68 \cdot 10^{-5}$	$7,24 \cdot 10^{-3}$
Concentration		10 wt%		Solvant
m _{solvant} (g)		50		Température
m _{monomère} (g)		5,55		Agitation
				400 rpm
$M_n = 1,50 \cdot 10^6$ g/mol		$M_w = 2,72 \cdot 10^6$ g/mol		$D = 1,81$

Tableau 2.1 : Tableau récapitulatif de la synthèse du Poly(AMPS₁₀₀)

La copolymérisation de ce monomère avec les monomères d'intérêts précédemment synthétisés, à savoir les monomères Amine et Aldéhyde, a ensuite été étudiée. Ces derniers n'étant pas solubles dans l'eau, il est nécessaire de trouver un moyen de les copolymériser avec l'AMPS. Deux méthodes principales existent pour la copolymérisation d'un acrylamide avec un monomère hydrophobe : la polymérisation en phase homogène dans un solvant organique, ou dans un mélange eau/solvant organique dans lequel les deux monomères sont solubles, ou la polymérisation micellaire.¹⁰ La polymérisation micellaire étant plus complexe à mettre en œuvre, tout en entraînant une distribution inhomogène des monomères, celle en solvant organique ou en mélange de solvants est privilégiée.

L'AMPS étant soluble dans peu de solvants organiques et le KPS très soluble dans l'eau, un mélange de solvants avec de l'eau apparaît comme la solution idéale pour la copolymérisation. Après avoir testé plusieurs mélanges, le mélange eau/éthanol s'est avéré être la meilleure solution. Un suivi cinétique en RMN ^1H a donc été réalisé dans un mélange équimolaire des deux solvants et le résultat obtenu est détaillé ci-dessous (Tableau 2.2 et Figure 2.4).

Poly(AMPS _{90-co} -Amine ₁₀)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
AMPS	90%	207	$1,20 \cdot 10^{-2}$	2,49
Amine	10%	214	$1,34 \cdot 10^{-3}$	0,287
KPS	-	270	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$3,62 \cdot 10^{-3}$
Concentration	10 wt%			
m_{solvant} (g)	25			
$m_{\text{monomère}}$ (g)	2,78			
Solvant	Eau/Ethanol (50/50)			
Température	45°C			
Agitation	400 rpm			

Tableau 2.2 : Tableau récapitulatif de la copolymérisation AMPS/amine mise en œuvre pour le suivi cinétique par RMN ^1H

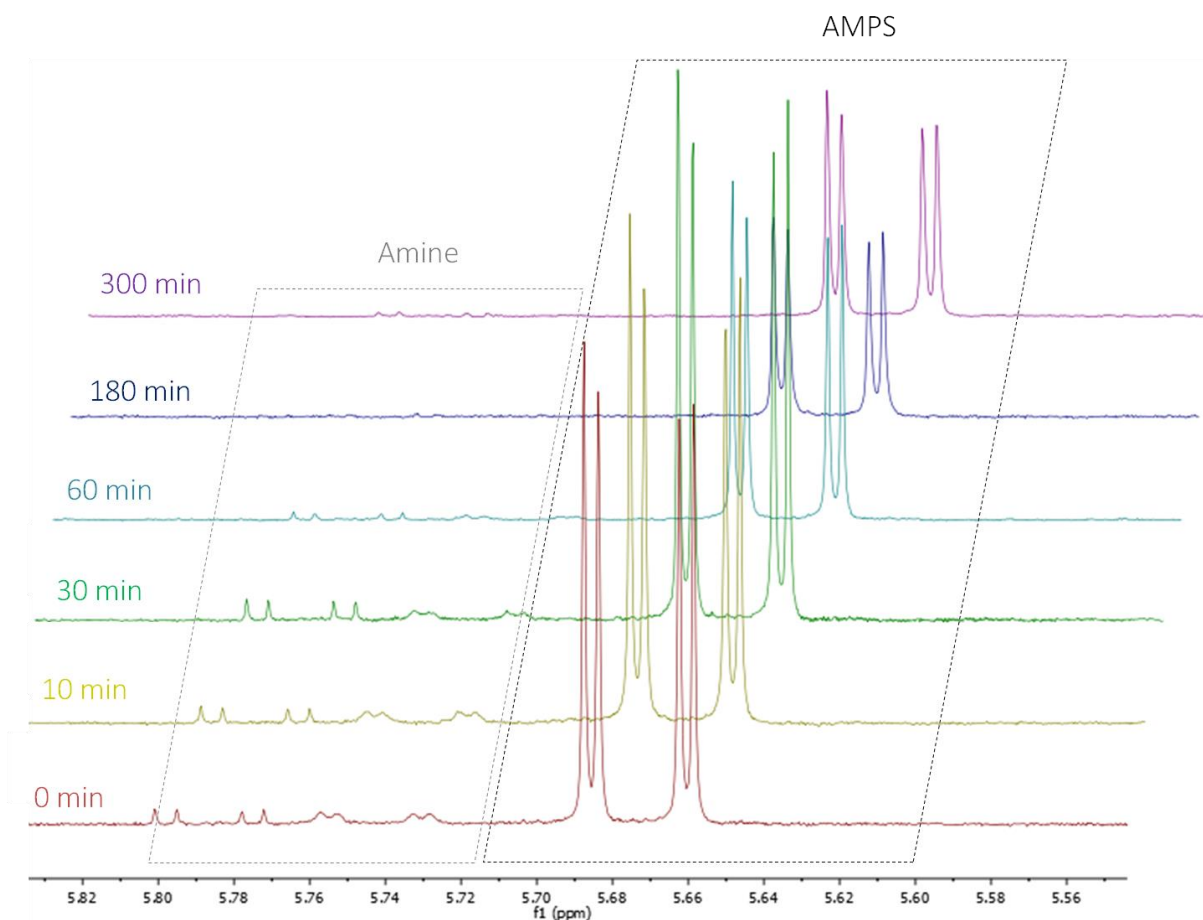


Figure 2.4 : Suivi cinétique par RMN ^1H d'une copolymérisation AMPS/Amine dans un mélange équimolaire eau/éthanol

L'analyse des spectres RMN ^1H obtenus à différents temps de la polymérisation, par intégration des pics relatifs à l'un des protons vinyliques de chacun des deux monomères copolymérisés ($\text{CH}_2=\text{CH}$), montre une différence de vitesse de consommation entre les deux monomères, entraînant une dérive de composition (**Figure 2.5**). Cela a pour conséquence une distribution hétérogène des monomères : les chaînes formées en début de polymérisation seront riches en monomère consommé le plus rapidement, et inversement.

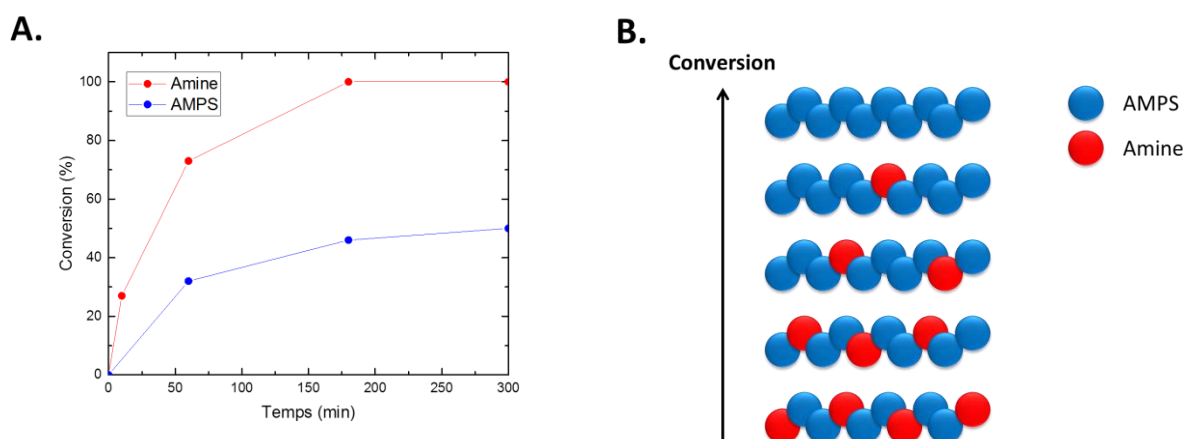


Figure 2.5 : A. Suivi cinétique d'une copolymérisation AMPS/Amine en milieu aqueux B. Représentation schématique de la distribution des monomères le long des chaînes en fonction de la conversion

Dans ce cas, pour obtenir une répartition homogène des monomères le long des chaînes, il est nécessaire de calculer les rapports de réactivité de ces deux monomères dans les conditions définies. Pour calculer ces rapports, qui permettent de caractériser la réactivité d'un radical vis-à-vis des différents monomères, plusieurs méthodes peuvent être utilisées. Les deux plus connues, qui seront utilisées ici, sont les méthodes de Fineman-Ross et de Kelen-Tüdös.¹¹ Ces techniques consistent à suivre la consommation de chaque monomère à faible conversion pour différentes compositions. Ici, les compositions étudiées vont de 10mol% $_{\text{NH}_2}$ /90mol% $_{\text{AMPS}}$ à 60mol% $_{\text{NH}_2}$ /40mol% $_{\text{AMPS}}$. Pour l'ensemble des calculs détaillés ci-dessous, on définira r_1 et r_2 de la manière suivante :

$$r_1 = r_{\text{NH}_2} = \frac{k_{\text{NH}_2/\text{NH}_2}}{k_{\text{NH}_2/\text{AMPS}}} \text{ et } r_2 = r_{\text{AMPS}} = \frac{k_{\text{AMPS}/\text{AMPS}}}{k_{\text{AMPS}/\text{NH}_2}} \quad [2.1]$$

Équation 2.1 : Définition des rapports de réactivité r_1 et r_2

Détermination des rapports de réactivité par la méthode de Fineman-Ross¹²

Cette méthode consiste à comparer la composition des mélanges de monomères à la composition des copolymères obtenus à faible conversion (<10%). Chacune des compositions étudiées conduit à l'obtention d'un point (G, H) et l'ensemble des points obtenus donne une droite dont la pente donne accès à r_1 et l'ordonnée à l'origine à r_2 (Figure 2.6).

$$G = r_1 H - r_2 \quad [2.2]$$

Équation 2.2 : Équation de Fineman-Ross

avec : $G = \frac{x(X-1)}{X}$, $H = \frac{x^2}{X}$, $x = \frac{f_{M1}}{f_{M2}}$, $X = \frac{F_{M1}}{F_{M2}}$;

f_{M1} et f_{M2} étant les fractions molaires des monomères M_1 et M_2 dans le mélange initial ;

F_{M1} et F_{M2} étant les fractions molaires des monomères M_1 et M_2 dans le copolymère.

x		X		G	H				
f_{NH_2}	f_{AMPS}	$(f_{NH_2})/(f_{AMPS})$	F_{NH_2}	F_{AMPS}	$(F_{NH_2})/(F_{AMPS})$	X/x^2	$(X-1)/x$	$x(X-1)/X$	x^2/X
0,1	0,9	0,111	0,237	0,763	0,311	25,160	-6,204	-0,247	0,040
0,2	0,8	0,250	0,371	0,629	0,590	9,437	-1,641	-0,174	0,106
0,3	0,7	0,429	0,490	0,510	0,961	5,231	-0,092	-0,017	0,191
0,4	0,6	0,667	0,556	0,444	1,252	2,818	0,378	0,134	0,355
0,5	0,5	1,000	0,638	0,362	1,762	1,762	0,762	0,433	0,567
0,6	0,4	1,500	0,694	0,306	2,268	1,008	0,845	0,839	0,992

Tableau 2.3 : Tableau récapitulatif des données utilisées pour la détermination des rapports de réactivité par la méthode de Fineman-Ross

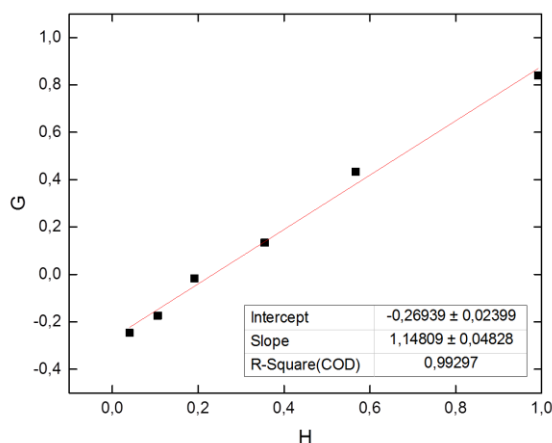


Figure 2.6 : Régression linéaire des points obtenus par la méthode de Fineman-Ross

Détermination des rapports de réactivité par la méthode de Kelen-Tüdös¹³

La méthode de Kelen-Tüdös permet, par l'introduction d'une constante α , d'être indépendant de la concentration en monomère. De la même manière que pour la méthode de Fineman-Ross, chacune des compositions étudiées conduit à l'obtention d'un point (η , ξ) et l'ensemble des points obtenus donne une droite dont la pente donne accès à $r_1 + \frac{r_2}{\alpha}$ et l'ordonnée à l'origine au rapport $\frac{r_2}{\alpha}$ (Figure 2.7).

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad [2.3]$$

Équation 2.3 : Équation de Kelen-Tüdös

avec : $\eta = \frac{G}{(\alpha+H)}$, $\xi = \frac{H}{(\alpha+H)}$ et $\alpha = (H_{max} * H_{min})^{1/2}$

η	ξ
$G/(H + \alpha)$	$H/(H + \alpha)$
-1,035	0,167
-0,571	0,348
-0,045	0,490
0,243	0,641
0,565	0,741
0,704	0,833

Tableau 2.4 : Tableau récapitulatif des données utilisées pour la détermination des rapports de réactivité par la méthode de Kelen-Tüdös

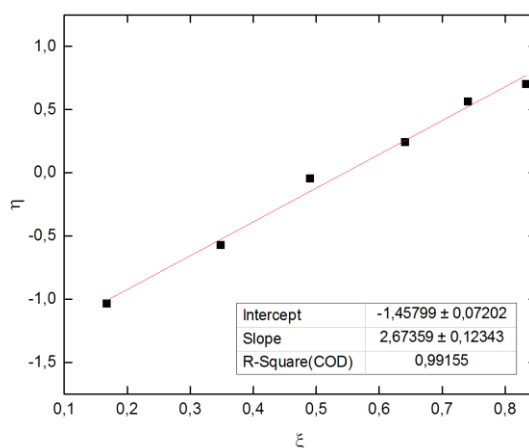


Figure 2.7 : Régression linéaire des points obtenus par la méthode de Kelen-Tüdös

Dans le cas de la première méthode, les valeurs obtenues sont de 1,15 pour r_1 et de 0,27 pour r_2 . Avec la seconde méthode, les résultats sont très similaires : 1,22 pour r_1 et 0,29 pour r_2 . Dans les deux

cas, on a donc $r_1 > 1$ et $r_2 < 1$, synonyme d'une dérive de composition lorsqu'on effectue la copolymérisation en phase aqueuse. Pour mieux s'en rendre compte, il suffit de tracer le diagramme de composition du copolymère en monomère amine $F_{NH_2} = f(f_{NH_2})$ avec les valeurs expérimentales (**Figure 2.8**). On voit alors que pour toutes les compositions étudiées, la fraction de monomère amine dans le copolymère F_{NH_2} est toujours plus grande que celle dans le mélange de monomères f_{NH_2} . On en déduit donc que le monomère Amine est plus réactif que le monomère AMPS et qu'il est consommé préférentiellement.

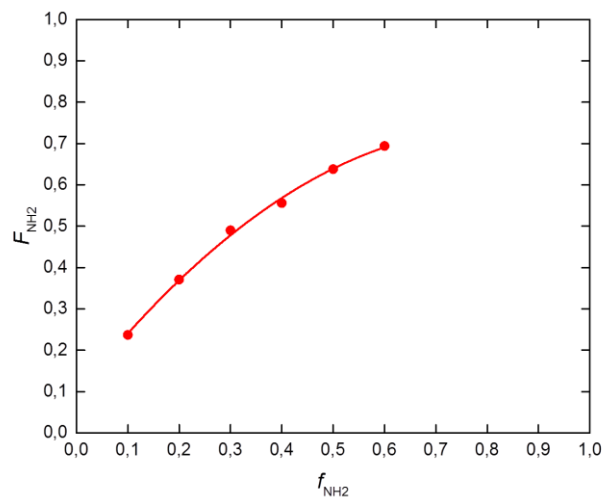


Figure 2.8 : Diagramme de composition du monomère Amine lors de la copolymérisation avec l'AMPS

Calcul de la composition instantanée du copolymère

Cette différence de vitesse de consommation peut être compensée en ajoutant tout au long de la polymérisation du monomère consommé le plus rapidement, à savoir le monomère Amine. Il faut alors calculer la composition instantanée du copolymère grâce aux rapports de réactivité précédemment calculés (**Équations 2.4 et 2.5**).

$$F_{NH_2} = \frac{r_1 f_{NH_2}^2 + f_{NH_2} f_{AMPS}}{r_1 f_{NH_2}^2 + 2 f_{NH_2} f_{AMPS} + r_2 f_{AMPS}^2} \quad [2.4]$$

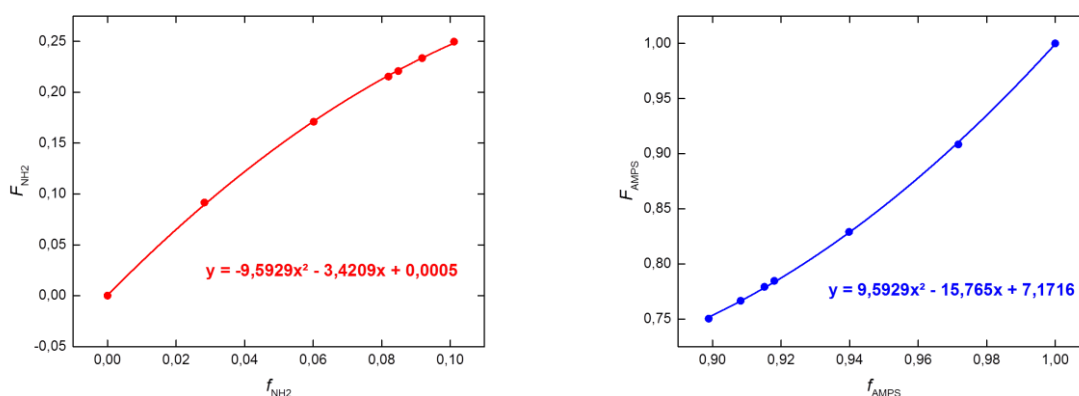
Équation 2.4 : Fraction molaire instantanée du monomère Amine dans le copolymère

$$F_{AMPS} = \frac{r_2 f_{AMPS}^2 + f_{NH_2} f_{AMPS}}{r_1 f_{NH_2}^2 + 2 f_{NH_2} f_{AMPS} + r_2 f_{AMPS}^2} \quad [2.5]$$

Équation 2.5 : Fraction molaire instantanée de l'AMPS dans le copolymère

En réalisant un suivi cinétique pour une composition donnée, la fraction molaire de chaque monomère (f_{NH_2} et f_{AMPS}) dans la solution de monomères peut être mesurée et la composition du copolymère (F_{NH_2} et F_{AMPS}) à différents temps peut être calculée. Cela permet alors de tracer l'évolution de F_{NH_2} et de F_{AMPS} en fonction de f_{NH_2} et de f_{AMPS} respectivement. Les équations issues de ces courbes permettent alors de déterminer la composition à utiliser pour obtenir le copolymère de composition visée.

t (min)	f_{NH_2}	f_{AMPS}	F_{NH_2}	F_{AMPS}
0	0,101	0,899	0,250	0,750
10	0,092	0,908	0,234	0,766
20	0,085	0,915	0,221	0,779
30	0,082	0,918	0,215	0,785
45	0,060	0,940	0,171	0,829
60	0,028	0,972	0,092	0,908
180	0	1	0	1
300	0	1	0	1

Tableau 2.5 : Tableau récapitulatif des fractions molaires de chaque monomère dans la solution de polymérisation et dans le copolymère

Figure 2.9 : Régression polynomiale des diagrammes de composition de chacun des deux monomères

Les données obtenues ici montrent alors que pour obtenir un copolymère de composition 90/10 en monomère Amine et AMPS, la composition du mélange réactionnel doit être de 96.8/3.2 en monomère

Amine/AMPS. Pour que cette composition reste constante, il faut désormais connaître la vitesse de consommation de chaque monomère dans ces conditions afin de déterminer la façon dont chaque monomère doit être ajouté au cours de la polymérisation. Pour cela, un suivi cinétique d'un mélange de composition 96.8/3.2 est réalisé (Figure 2.10).

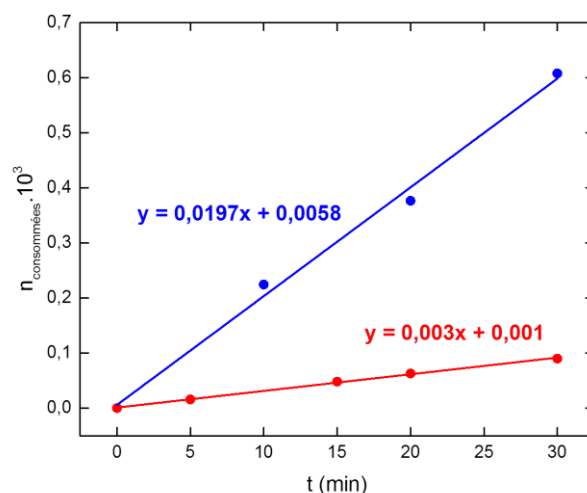


Figure 2.10 : Étude de la vitesse de consommation de chacun des deux monomères dans les conditions définies

Les vitesses de consommation obtenues sont de 19,7 $\mu\text{mol}/\text{min}$ pour l'AMPS, contre 3 $\mu\text{mol}/\text{min}$ pour le monomère Amine. La quantité de chaque monomère à ajouter par minute peut alors être calculée : 4,08 mg d'AMPS et 0,643 mg de monomère Amine. Ces derniers sont alors ajoutés en solution, par l'intermédiaire d'un pousse-seringue (Figure 2.11).

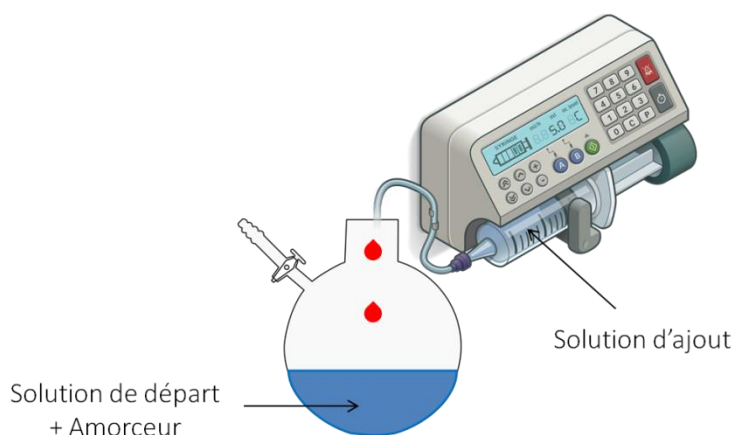


Figure 2.11 : Représentation schématique du montage employé pour la copolymérisation par ajout successif

Le copolymère synthétisé peut alors être isolé par précipitation et caractérisé par RMN ^1H . Le spectre obtenu est montré en Figure 2.12. Ce dernier montre alors que le copolymère contient bien la

quantité attendue de chaque monomère (AMPS et Amine), ce qui valide les calculs précédemment réalisés.

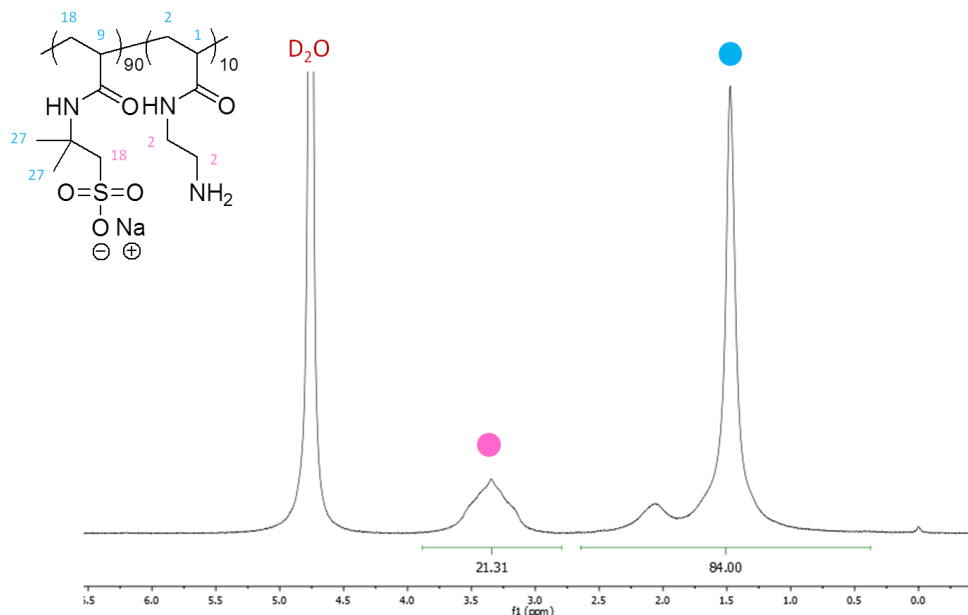


Figure 2.12 : Spectre RMN ^1H du poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀) obtenu par polymérisation en milieu aqueux, dans D_2O

Forts de ces résultats, une étude similaire a été entreprise avec le monomère Aldéhyde. Si là aussi une dérive de composition est observée, il est plus difficile de calculer des rapports de réactivité dans ce cas. En effet, la très faible solubilité du monomère Aldéhyde qui précipite dans D_2O fausse les résultats. Il est donc nécessaire de trouver un autre moyen de synthétiser ce copolymère.

3.2. Polymérisation en milieu organique

3.2.1. Homopolymérisations et copolymérisations

Une possibilité pour la copolymérisation d'un acrylamide avec un monomère hydrophobe, autre que celle consistant à utiliser un mélange de solvants, est d'utiliser un solvant organique. L'AMPS étant soluble dans très peu de solvant organique, le choix s'est porté sur le *N,N*-diméthylformamide (DMF). Dans ce cas, le KPS ne peut plus être utilisé comme amorceur et un autre amorceur thermique, à savoir l'azobisisobutyronitrile (AIBN), est employé. Dans un premier temps, l'homopolymérisation de l'AMPS et du DMAm dans ces conditions sont réalisées, avec pour but d'obtenir les spectres RMN ^1H de chaque homopolymère (Figures 2.13 et 2.14 respectivement).

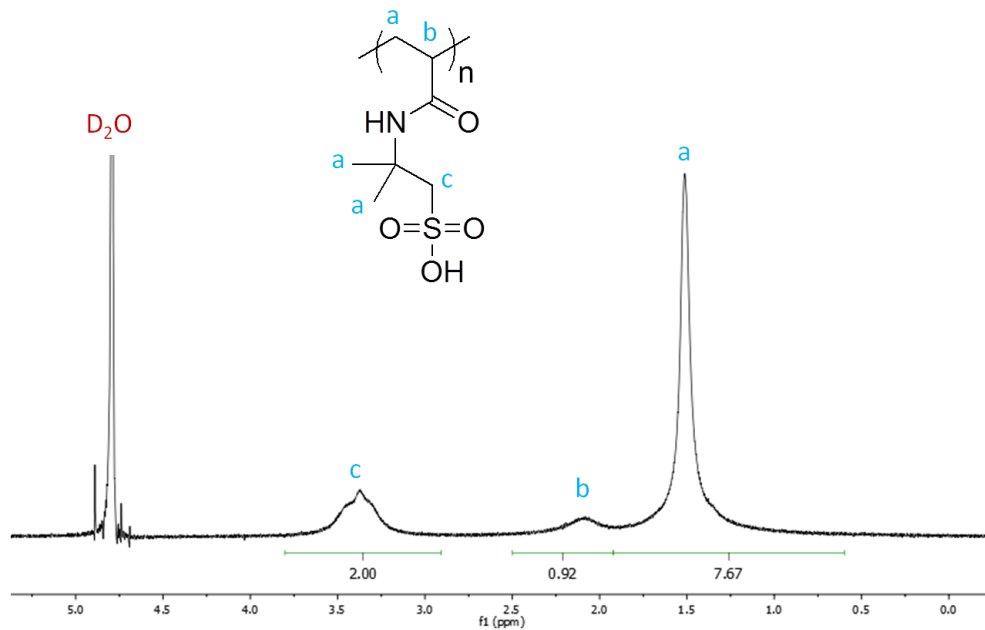


Figure 2.13 : Spectre RMN ^1H du poly(AMPS) dans D_2O

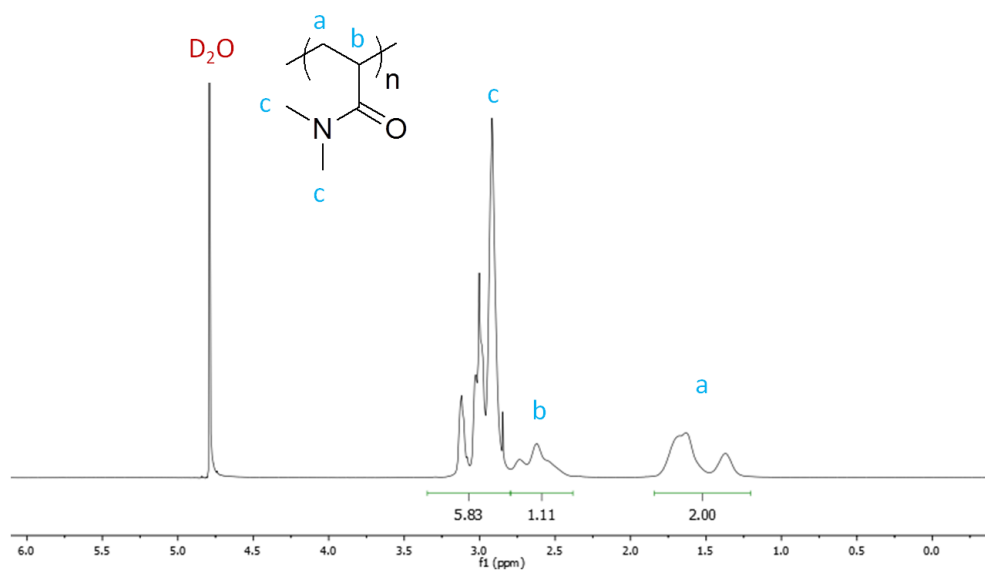


Figure 2.14 : Spectre RMN ^1H du poly(DMAm) dans D_2O

Maintenant que les homopolymères d'AMPS et de DMAm sont définis, nous passons à la copolymérisation de ces derniers avec les monomères d'intérêt. Comme pour la copolymérisation en milieu aqueux de l'AMPS et du monomère Amine, un premier suivi cinétique a été réalisé pour la copolymérisation de ces mêmes monomères dans les nouvelles conditions opératoires (Tableau 2.6).

Poly(AMPS ₉₀ -co-Amine ₁₀)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
AMPS	90%	207	$5,41 \cdot 10^{-2}$	11,2
Amine	10%	214	$6,01 \cdot 10^{-3}$	1,29
AIBN	-	164	$6,01 \cdot 10^{-5}$	$9,86 \cdot 10^{-3}$
Concentration		20 wt%		
m_{solvant} (g)	50			
$m_{\text{monomère}}$ (g)	12,5			
Solvant		DMF		
Température		65°C		
Agitation		400 rpm		
$M_n = 1,80 \cdot 10^5$ g/mol		$M_w = 2,85 \cdot 10^5$ g/mol		$D = 1,58$

Tableau 2.6 : Tableau récapitulatif de la copolymérisation AMPS/Amine mise en œuvre pour le suivi cinétique par RMN ¹H

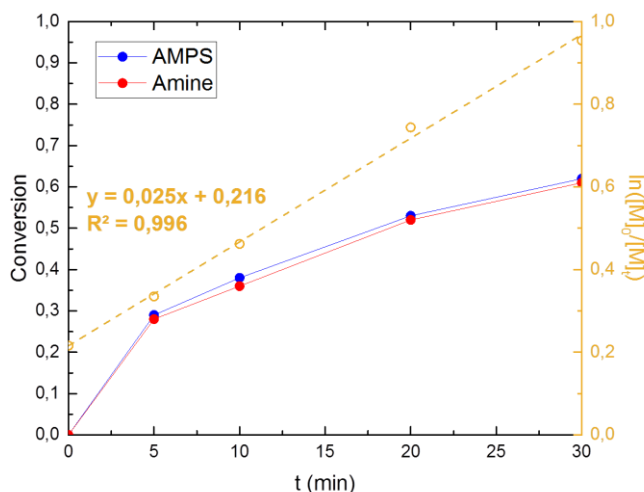


Figure 2.15 : Suivi cinétique par RMN ¹H d'une copolymérisation AMPS/Amine (90/10) en milieu organique

Les résultats obtenus en **Figure 2.15** montrent que la conversion n'est pas linéaire avec le temps mais augmente rapidement en début de polymérisation, avant de ralentir et de devenir linéaire. Ce comportement est sûrement dû au protocole expérimental plutôt qu'à la polymérisation en elle-même (et plus précisément au prélèvement de l'échantillon à $t=0$). Pour s'en rendre compte, l'évolution de $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right)$ en fonction du temps est représentée sur le même graphique. Une régression linéaire des points mesurés permet alors de se rendre compte que la droite obtenue ne passe pas par 0, ce qui n'a pas de sens d'un point de vue chimique. Bien que la valeur absolue de la conversion ne soit pas correcte, le suivi cinétique permet cependant d'évaluer la dérive de composition lors de la copolymérisation. Pour

la suite, les données de conversion seront donc fournies sous forme de tableau, comme ci-dessous (Tableau 2.7).

t (min)	conv. _{AMPS}	conv. _{Amine}	Compo. théo.	Compo. exp.
0	0	0	-	-
5	0,29	0,28	-	-
10	0,38	0,36	-	-
20	0,53	0,52	-	-
30	0,62	0,61	90/10	90,2/9,8

Tableau 2.7 : Données du suivi cinétique de la copolymérisation AMPS/Amine

Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer qu'il n'y a pas ou très peu de dérive de composition. De plus, les masses molaires observées, de l'ordre de la centaine de g/mol, correspondent aux masses ciblées pour l'application. Le spectre RMN ¹H du polymère isolé (Figure 2.16) permet de confirmer la composition du copolymère synthétisé.

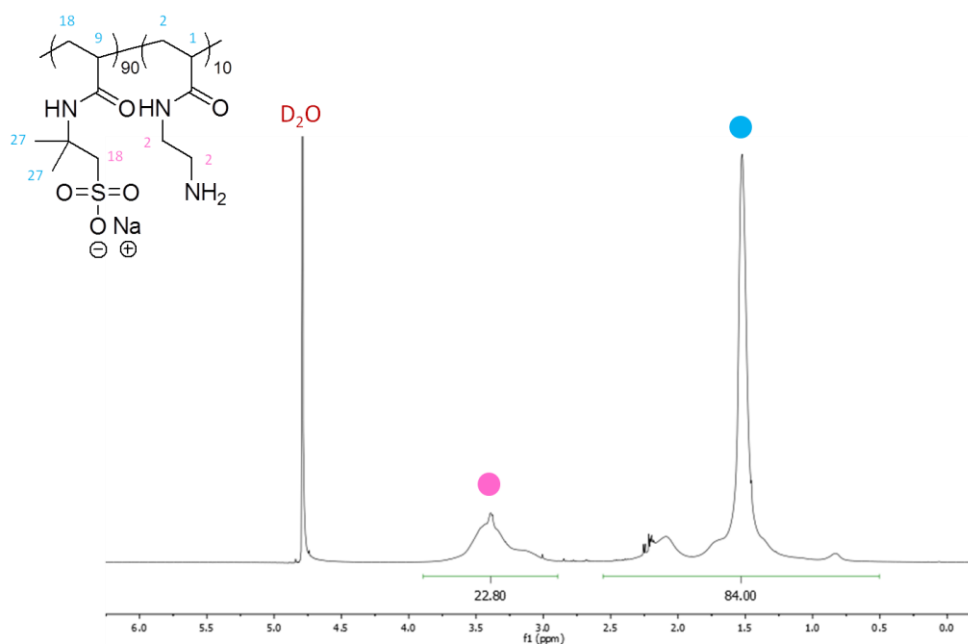


Figure 2.16 : Spectre RMN ¹H du poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀) dans D₂O

On s'aperçoit alors que les fonctions amines ne sont plus protégées par des fonctions BOC, mais se retrouvent sous forme déprotégée dans le copolymère, sans que l'on soit passé par une étape de déprotection. Dans la littérature, bon nombre d'articles font état de la déprotection, en conditions acides, des amines protégées par un groupement BOC. Par exemple, l'article cité pour la synthèse du monomère Amine utilise un large excès d'acide trifluoroacétique (TFA) afin d'éliminer le groupement BOC et d'obtenir le sel d'ammonium avec un contre-ion trifluoroacétate (**Schéma 2.8**).

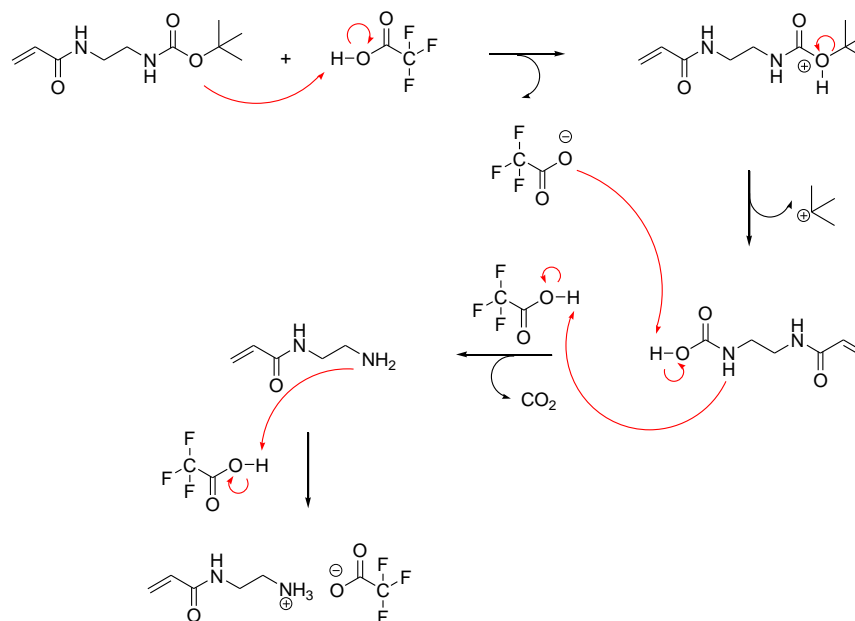


Schéma 2.8 : Mécanisme réactionnel de la déprotection par l'acide trifluoroacétique du monomère amine protégé BOC

Dans le cas étudié ici, il paraissait plus simple de copolymériser le monomère sous sa forme protégée et de profiter de la présence de l'AMPS pour effectuer la déprotection *in situ*. Le suivi cinétique effectué lors de la copolymérisation avec l'AMPS montre bien que le pic relatif aux méthyles du groupement protecteur BOC diminue progressivement, jusqu'à disparaître complètement (**Figure 2.17**).

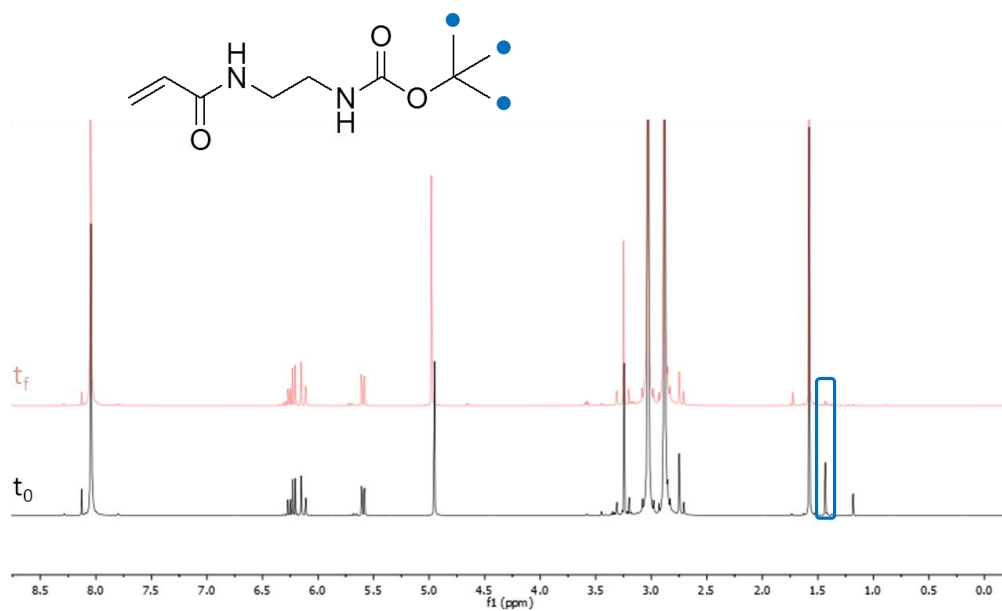


Figure 2.17 : Mise en évidence par RMN ^1H (MeOD) de la déprotection du groupement BOC du monomère Amine protégé lors de sa copolymérisation avec l'AMPS

Ce résultat s'explique par le fait que l'AMPS est un acide fort ($\text{pK}_a \approx 1$) et permet donc la déprotection du monomère dans la solution de polymérisation. Un mécanisme réactionnel analogue à celui obtenu dans le cas de l'utilisation de l'acide trifluoroacétique peut alors être proposé (**Schéma 2.9**).

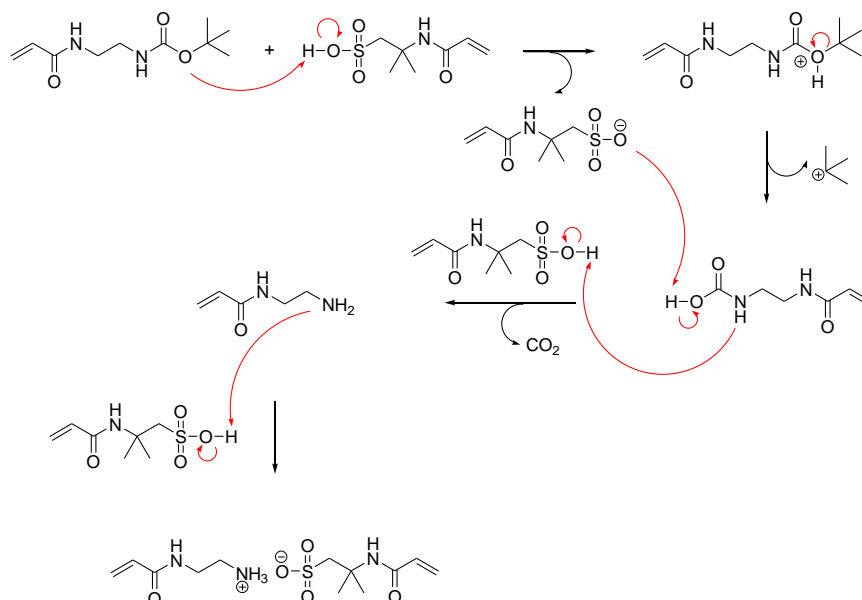


Schéma 2.9 : Mécanisme réactionnel analogue proposé pour la déprotection du monomère Amine par l'AMPS

L'utilisation de l'AMPS sous sa forme acide présente donc l'avantage de déprotéger le monomère Amine *in situ* lors de la polymérisation. Cependant, et la raison sera détaillée dans le chapitre suivant, l'AMPS ne peut être gardé sous sa forme acide pour la suite. Il est donc nécessaire, tout comme pour le sel d'ammonium avec un contre-ion trifluoroacétate, de le neutraliser. Pour cela, les copolymères contenant de l'AMPS sous sa forme acide ou des sels d'ammonium sont dissous dans un volume donné d'une solution aqueuse de NaOH 1M correspondant à un équivalent des fonctions à neutraliser, à savoir les acides sulfoniques et les ammoniums. Le polymère neutralisé est alors isolé et le pH de la solution est mesuré à une concentration donnée pour vérifier l'efficacité de la neutralisation. Cette mesure de pH permet en effet de vérifier qualitativement que les amines, responsables de l'augmentation de pH grâce à leur caractère basique, sont bien sous forme $-NH_2$.

D'autres suivis cinétiques ont été réalisés avec les différents comonomères d'intérêt : AMPS, DMAm, monomère Aldéhyde et monomère Amine. De la même manière que précédemment, des suivis cinétiques ont été réalisés et les spectres RMN 1H des copolymères synthétisés ont été analysés afin de comparer la composition du polymère final à la composition du mélange initial de monomères.

- Poly(AMPS_{90-co}-Aldéhyde₁₀)

t (min)	conv. AMPS	conv. Aldéhyde	Compo. théo.	Compo. exp.
0	0	0	-	-
5	0,09	0,12	-	-
10	0,12	0,15	-	-
15	0,14	0,19	-	-
20	0,17	0,21	-	-
30	0,21	0,28	-	-
45	0,27	0,36	-	-
60	0,31	0,41	-	-
90	0,36	0,47	90/10	87,3/12,7

Tableau 2.8 : Données du suivi cinétique de la copolymérisation AMPS/Aldéhyde

De la même manière que lors de la copolymérisation avec le monomère Amine, la copolymérisation de l'AMPS avec le monomère Aldéhyde ne montre pas ou très peu de dérive de composition (**Tableau 2.8**). Le spectre RMN 1H ci-dessous permet également de confirmer la composition du copolymère final (**Figure 2.18**). Dans ce cas, l'AMPS est utilisé sous sa forme basique (AMPS-Na), afin d'éviter une étape supplémentaire de neutralisation de l'AMPS post-polymérisation.

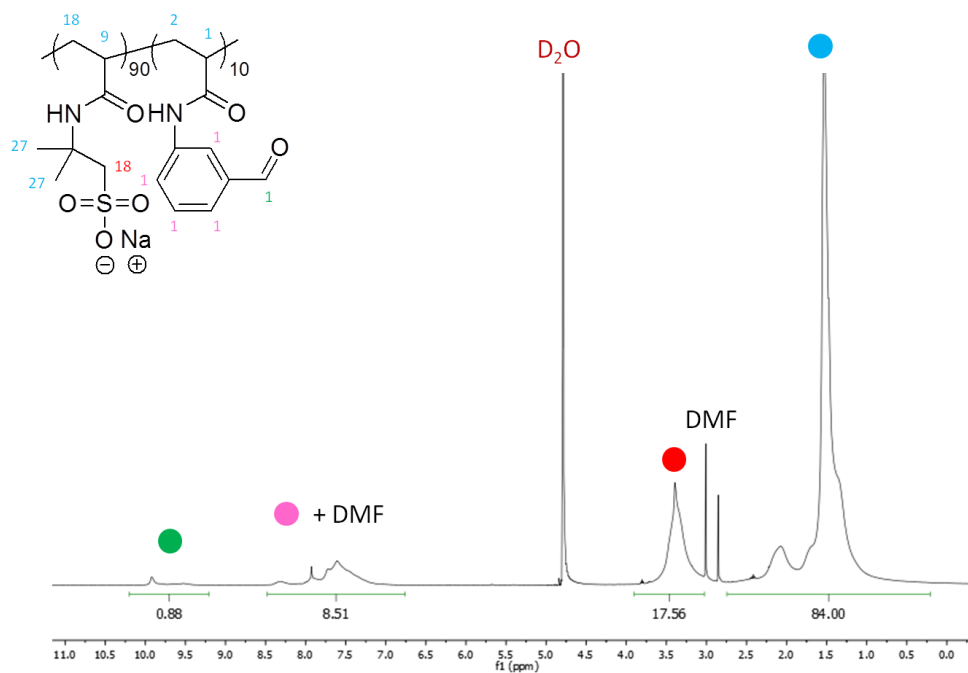


Figure 2.18 : Spectre RMN ¹H du poly(AMPS₉₀-co-Aldéhyde₁₀) dans D₂O

- Poly(DMAm₉₀-co-Amine₁₀)

Dans le cas de la copolymérisation du monomère Amine avec le DMAm, les conditions de polymérisation ne permettent pas la déprotection de l'amine. Différents essais ont montré qu'il était difficile de déprotéger les amines après polymérisation, notamment à cause de la solubilité du copolymère résultant. Il est donc nécessaire de passer par une étape de déprotection préliminaire à la polymérisation. Les conditions employées sont les mêmes que celles décrites par Roy et Sumerlin,¹ c'est-à-dire qu'un excès d'acide trifluoroacétique est utilisé pour conduire à l'obtention du sel d'ammonium avec un contre-ion trifluoroacétate.

Le spectre RMN ¹H présenté en Figure 2.19 montre que la déprotection est quasi-quantitative, 99% des amines ont bien été déprotégées dans ces conditions.

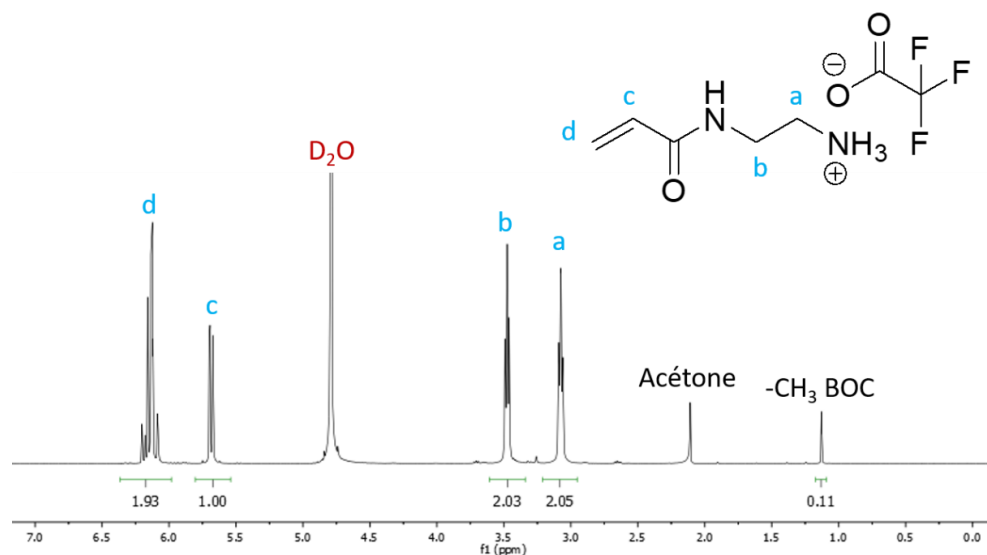


Figure 2.19 : Spectre RMN ^1H du *N*-(2-aminoethyl)acrylamide dans D_2O

t (min)	conv.-DMAm	conv.-Amine	Compo. théo.	Compo. exp.
0	0	0	-	-
8	0,49	0,49	-	-
30	0,65	0,71	-	-
60	0,80	0,87	90/10	89,3/10,7

Tableau 2.9 : Données du suivi cinétique de la copolymérisation DMAm/Amine

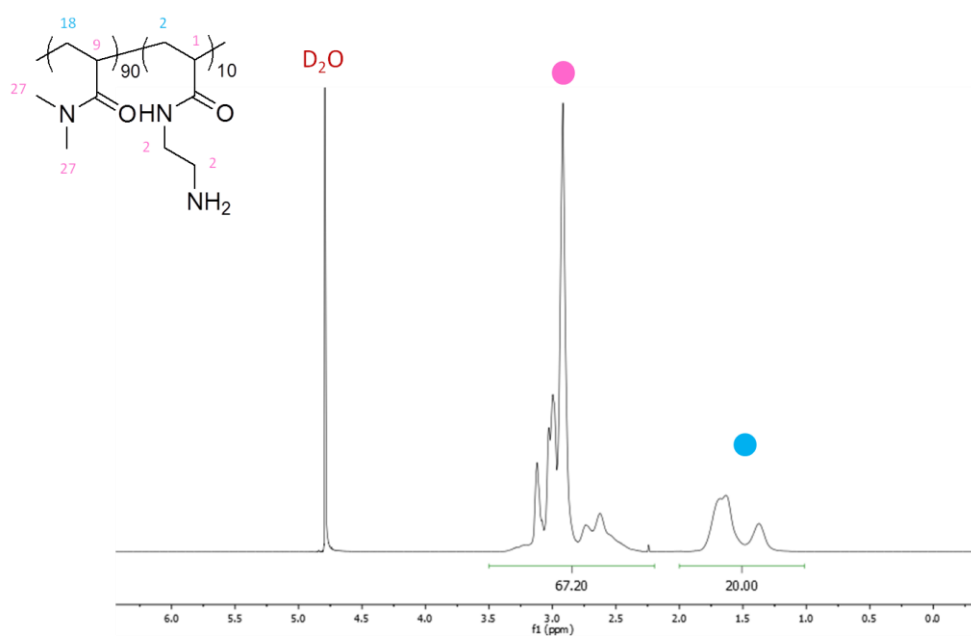


Figure 2.20 : Spectre RMN ^1H du $\text{poly}(\text{DMAm}_{90}\text{-co-Amine}_{10})$ dans D_2O

Là encore, aucune dérive de composition n'est observée (**Tableau 2.9**) et le spectre RMN ^1H obtenu confirme la composition du copolymère synthétisé (**Figure 2.20**).

- Poly(DMAm_{90-co}-Aldéhyde₁₀)

t (min)	conv. _{DMAm}	conv. _{Aldéhyde}	Compo. théo.	Compo. exp.
0	0	0	-	-
8	0,31	0,41	-	-
15	0,37	0,47	-	-
30	0,46	0,49	-	-
60	0,60	0,64	90/10	89,4/10,6

Tableau 2.10 : Données du suivi cinétique de la copolymérisation DMAm/Aldéhyde

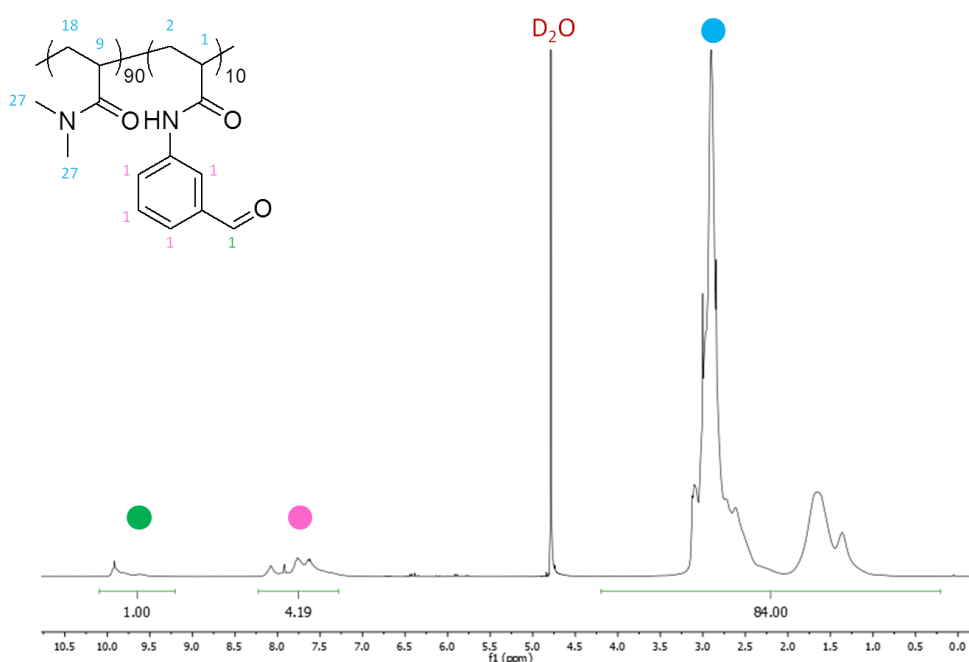


Figure 2.21 : Spectre RMN ^1H du poly(DMAm_{90-co}-Aldéhyde₁₀) dans D₂O

Il apparaît clairement que pour l'ensemble des copolymérisations étudiées, aucune dérive de composition n'est observée dans ces conditions. D'autres copolymères ont par ailleurs été synthétisés, avec différents taux de charge et/ou différents taux de fonctions. L'ensemble de ces copolymères est récapitulé dans la partie expérimentale ci-après.

3.2.2. Terpolymérisations

Afin d'étudier l'influence du taux de charge sur l'association (Chapitres III et IV), il est important de pouvoir synthétiser des polymères porteurs de fonctions Amine et Aldéhyde avec des taux de charges différents, de 0 et 100%. Forts des résultats obtenus lors de l'étude des copolymérisations, des suivis cinétiques ont été réalisés pour des terpolymérisations et les résultats obtenus sont présentés ci-après.

- Poly(DMAM₄₅-*ter*-AMPS₄₅-*ter*-Amine₁₀)

t (min)	conv. _{DMAM}	conv. _{AMPS}	conv. _{Amine}	Compo. théo.	Compo. exp.
0	0	0	0	-	-
30	0,42	0,38	0,42	-	-
60	0,52	0,48	0,53	-	-
120	0,65	0,59	0,68	45/45/10	46,8/42,4/10,8

Tableau 2.11 : Données du suivi cinétique de la terpolymérisation DMAM/AMPS/Amine

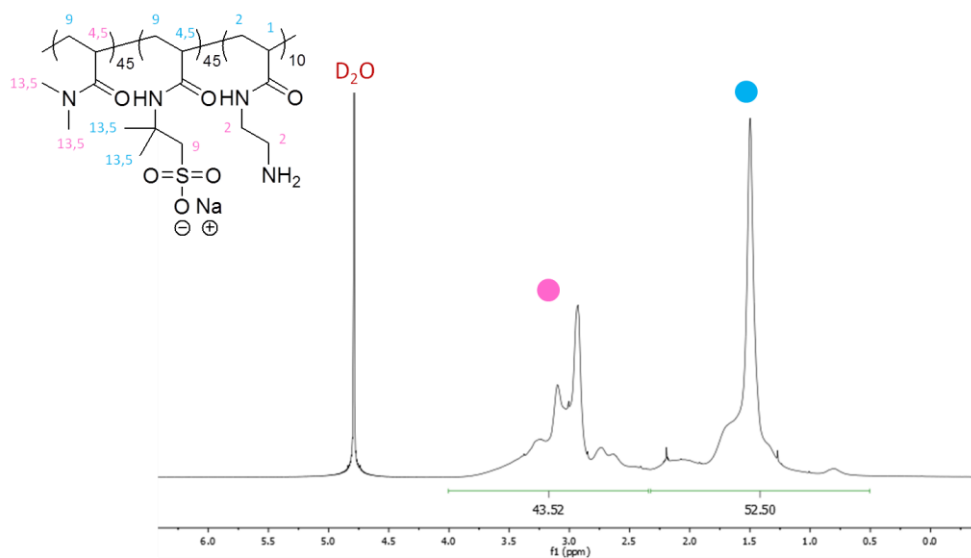


Figure 2.22 : Spectre RMN ¹H du poly(DMAM₄₅-*ter*-AMPS₄₅-*ter*-Amine₁₀) dans D₂O

- Poly(DMAM₄₅-*ter*-AMPS₄₅-*ter*-Aldéhyde₁₀)

t (min)	conv. DMAM	conv. AMPS	conv. Aldéhyde	Compo. théo.	Compo. exp.
0	0	0	0	-	-
30	0,45	0,39	0,56	-	-
60	0,58	0,53	0,66	-	-
120	0,73	0,66	0,84	45/45/10	46,3/41,9/11,8

Tableau 2.12 : Données du suivi cinétique de la terpolymérisation DMAM/AMPS/Amine

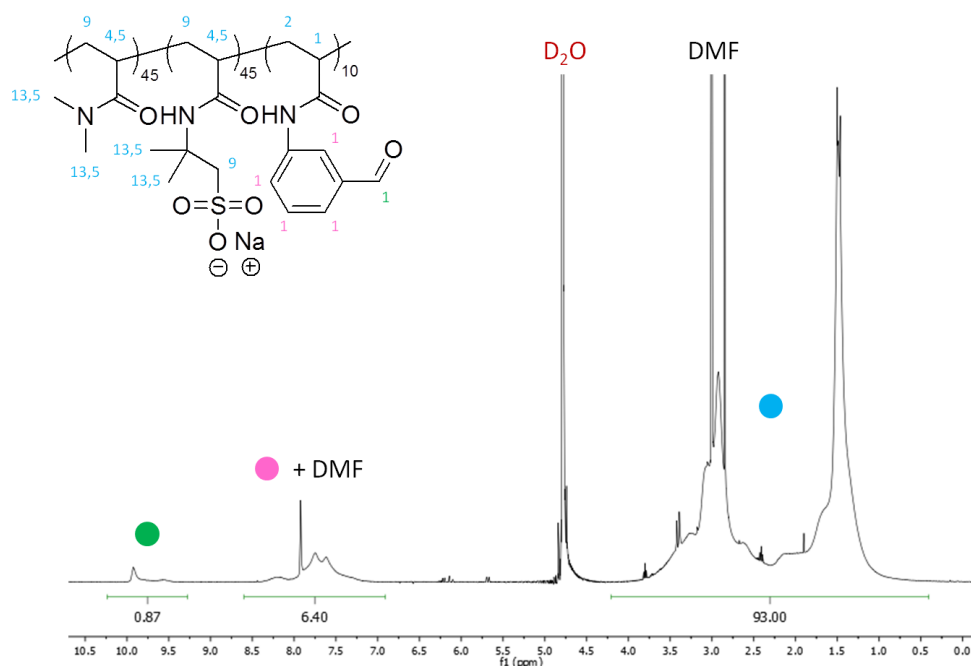


Figure 2.23 : Spectre RMN ^1H du poly(DMAM₄₅-ter-AMPS₄₅-ter-Aldéhyde₁₀) dans D₂O

Comme c'était le cas pour les copolymérisations, aucune dérive de composition n'est observée pour les deux terpolymérisations étudiées (**Tableaux 2.11** et **2.12**). Les spectres RMN ^1H permettent par ailleurs de confirmer la composition de ces derniers (**Figures 2.22** et **2.23**).

Là encore, d'autres terpolymères ont été synthétisés, avec différents taux de charge et/ou différents taux de fonctions et l'ensemble de ces terpolymères est récapitulé dans la partie expérimentale ci-après.

4. Partie expérimentale

4.1. Matériel et Méthodes

Matériel

L'ensemble des produits et solvants ont été utilisés tels que reçus, à l'exception de l'AIBN, recristallisé deux fois dans le méthanol, et du DMAm qui a été filtré sur colonne d'alumine afin d'éliminer l'inhibiteur, le 4-méthoxyphenol (MEHQ).

Méthodes

RMN ^1H - Les analyses RMN ^1H ont été réalisées sur un spectromètre RMN Bruker AVANCE-400 NMR (400 MHz) à 24°C (297K). Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport au TMS et les références ont été fixées à l'aide des solvants deutérés ($\delta_{\text{MeOD}}=3.31$ ppm, $\delta_{\text{D}_2\text{O}}=4.79$ ppm, $\delta_{\text{CDCl}_3}=7.26$ ppm).

SEC - Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées dans une solution aqueuse de NaNO_3 à 0,2 mol/L avec un antibactérien (NaN_3 , 200 ppm) à 25°C (débit de 0,8 mL/min). Un équipement Omnisec de Malvern, composé d'un Omnisec Resolve pour la séparation (colonnes Aq. Guard + A3000 + A6000M + A7000) et d'un Omnisec Reveal (détecteurs de diffusion de la lumière à 7° et 90° + réfractomètre + viscosimètre + spectromètre UV/Vis.) pour la détection, a été utilisé. Les masses molaires ont été calculées à partir d'une calibration triple détection avec un standard de PEO fourni par Malvern.

4.2. Synthèse des monomères Amine et Aldéhyde et d'un benzaldéhyde hydrosoluble

4.2.1. Monomère Amine (*N*-(2-aminoéthyl)acrylamide)

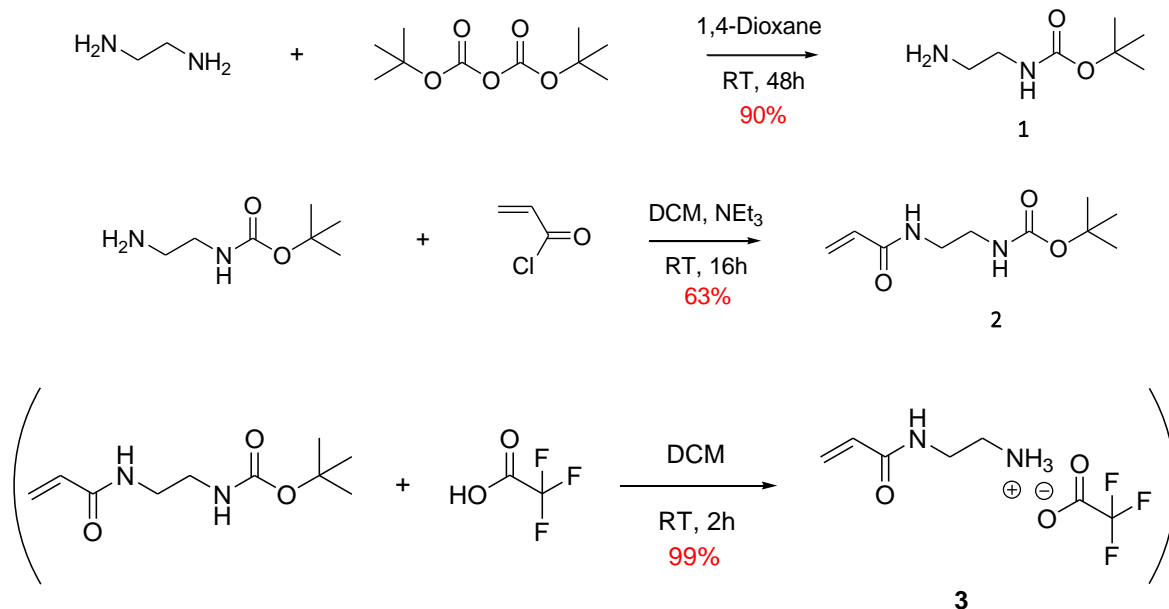


Schéma 2.10 : Synthèse du monomère Amine

1^{er} étape : mono-protection de la diamine

Dans un ballon d'1 L, 62 mL d'éthylène diamine (0,92 mol ; 7,6 équ.) sont dilués dans 300 mL de 1,4-dioxane. Le dicarbonate de di-*tert*-butyle (26,4 g ; 0,121 mol ; 1 équ.), préalablement dissous dans 300 mL de 1,4-dioxane, est placé dans une ampoule de coulée située au-dessus du ballon puis ajouté goutte à goutte à la solution d'éthylène diamine sur une période de 8 heures. Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 48 heures, avant d'être filtré. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sur évaporateur rotatif puis 500 mL d'eau sont ajoutés afin de précipiter la diamine di-protégée qui, à l'inverse de la diamine mono-protégée, n'est pas hydrosoluble. La solution aqueuse est agitée pendant 30 minutes avant d'être filtrée, saturée avec NaCl puis extraite 6 fois avec 200 mL de dichlorométhane (DCM). Les phases organiques sont ensuite réunies, séchées sur MgSO₄ pendant 2 heures et filtrées avant que le solvant ne soit éliminé par évaporation sur évaporateur rotatif. On obtient ainsi un liquide visqueux incolore légèrement trouble correspondant à la diamine mono-protégée **1** (17,4 g ; *r* = 90%).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz, ppm) : δ = 4.99 (s, 1H), 3.13 (m, 2H), 2.76 (m, 2H), 1.41 (s, 9H).

2^e étape : amidification avec le chlorure d'acryloyle

Dans un ballon d'1 L, 17,4 g d'éthylène diamine mono-protégée (0,109 mol ; 1 éq.) sont dilués dans 200 mL de DCM. La triéthylamine (22,7 mL ; 0,163 mol ; 1,5 éq.) est ajoutée avant que le ballon ne soit plongé dans un bain d'eau glacée. Le chlorure d'acryloyle (10,5 mL ; 0,131 mol ; 1,2 éq.), préalablement dilué dans 100 mL de DCM, est ensuite ajouté sur une période de 6 heures par l'intermédiaire d'une ampoule de coulée. Le bain de glace est ensuite retiré et le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 16 heures. La solution orange obtenue est filtrée puis lavée successivement avec 100 mL de HCl 0,1M (2 fois), 100 mL d'eau saturée en NaHCO₃ (2 fois), 100 mL d'eau distillée (3 fois) et 100 mL de saumure (3 fois). La phase organique est séchée sur MgSO₄ pendant 2 heures puis filtrée avant que le solvant ne soit éliminé par évaporation sur évaporateur rotatif. Le solide jaune obtenu est ensuite filtré sur colonne d'alumine (le chloroforme est utilisé comme éluant) afin d'éliminer les sels responsables de la coloration du produit. Enfin, le solvant est éliminé par évaporation sur évaporateur rotatif pour obtenir un solide blanc correspondant au monomère amine protégé **2** (14,7 g ; *r* = 63%).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz, ppm) : δ = 6.53 (s, 1H), 6.25 (d, *J* = 17.0 Hz, 1H), 6.09 (dd, *J* = 17.0, 10.2 Hz, 1H), 5.63 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H), 5.03 (s, 1H), 3.43 (m, 2H), 3.31 (m, 2H), 1.42 (s, 9H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz, ppm) : δ = [166.36 ; 157.27 ; 131.00 ; 126.41 ; 79.95 ; 41.14 ; 40.20 ; 28.48]

3^e étape : déprotection de la fonction amine par l'acide trifluoroacétique

Dans un ballon de 50 mL, 500 mg de monomère amine protégé (2,33 mmol ; 1 éq.) sont dissous dans 2,5 mL de DCM. L'acide trifluoroacétique (TFA) (7,5 mL ; 98 mmol ; 42 éq.) est ajouté et le mélange est agité pendant 2 heures à température ambiante. Le solvant et l'excès de TFA sont évaporés sur évaporateur rotatif pour obtenir un liquide visqueux orange correspondant au monomère amine **3** sous sa forme de sel d'ammonium avec un contre-ion trifluoroacétate (*r* = 99%).

RMN ¹H (D₂O, 400 MHz, ppm) : δ = 6.14 (m, 2H), 5.68 (m, 1H), 3.48 (t, 2H), 3.07 (t, 2H).

4.2.2. Monomère Aldéhyde (*N*-(3-formylphenyl)acrylamide)

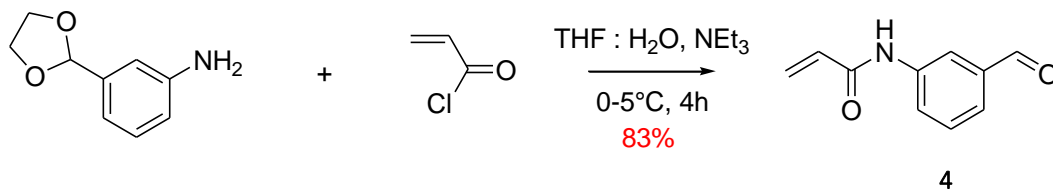


Schéma 2.11 : Synthèse du monomère Aldéhyde

Dans un ballon de 250 mL, 6 g d'aminobenzaldéhyde protégé (36,32 mmol ; 1 éq.) sont dissous dans 160 mL d'un mélange équimolaire d'eau et de tétrahydrofurane (THF). Le ballon est ensuite plongé dans un bain d'eau glacée avant que 6,10 g de NaHCO₃ (72,64 mmol ; 2 éq.) ne soient ajoutés, ainsi que 5,87 mL de chlorure d'acryloyle (72,64 mmol ; 2 éq.) goutte à goutte. Le mélange ainsi obtenu est agité pendant 4 heures dans le bain de glace avant que le solvant ne soit éliminé par évaporation sur évaporateur rotatif. De l'acétate d'éthyle (100 mL) est ensuite ajouté à la solution aqueuse restante et le mélange est agité pendant 2 heures à température ambiante puis filtré. La phase organique est alors séparée de la phase aqueuse, lavée successivement avec 100 mL d'eau, 100 mL d'eau saturée en NaHCO₃, 100 mL d'eau et 100 mL de saumure, puis séchée sur MgSO₄ pendant 2 heures. La solution est ensuite filtrée avant que le solvant ne soit éliminé par évaporation sur évaporateur rotatif pour donner un solide blanc correspondant au monomère aldéhyde **4** (5,29 g ; *r* = 83%).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz, ppm) : δ = 9.99 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 7.96 (dd, *J* = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.65 (dt, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 7.51 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.48 (dd, *J* = 16.9, 1.2 Hz, 1H), 6.30 (dd, *J* = 16.9, 10.2 Hz, 1H), 5.82 (dd, *J* = 10.2, 1.2 Hz, 1H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz, ppm) : δ = [192.29 ; 164.10 ; 138.93 ; 137.14 ; 130.91 ; 129.94 ; 128.72 ; 126.02 ; 125.96 ; 120.70]

4.2.3. Benzaldéhyde hydrosoluble (4-(2,3-dihydroxypropoxy)benzaldehyde)

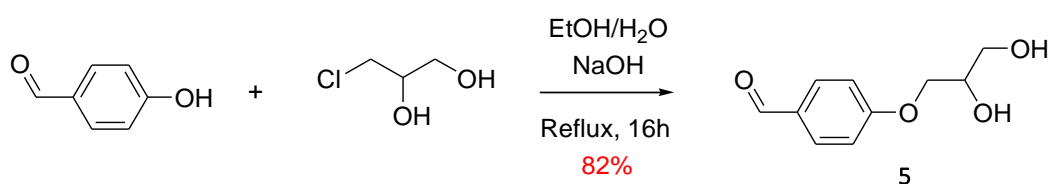


Schéma 2.12 : Synthèse du benzaldéhyde hydrosoluble

Dans un ballon bi-col de 100 mL, 6,11 g de 4-hydroxybenzaldehyde (50 mmol ; 1 éq.) sont dissous dans 30 mL d'éthanol. La soude (NaOH) (2,5 g ; 62,5 mmol ; 1.25 éq.) est dissoute dans 10 mL d'eau puis ajoutée au mélange qui est chauffé au reflux pendant 10 minutes afin de solubiliser entièrement le 4-hydroxybenzaldehyde. Le 3-chloro-1,2-propanediol (5 mL ; 60 mmol ; 1,2 éq.) dilué dans 5 mL d'éthanol est ensuite incorporé au mélange et ce dernier est chauffé au reflux pendant 16 heures. L'éthanol est éliminé par évaporation sur évaporateur rotatif, 100 mL d'eau sont ajoutés au ballon et le produit est extrait 3 fois avec 100 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont alors réunies, séchées sur MgSO₄ pendant 2 heures puis filtrées avant que le solvant ne soit éliminé par évaporation sur évaporateur rotatif pour donner un solide blanc correspondant au benzaldéhyde hydrosoluble **5** (8,0 g ; $r = 82\%$).

RMN ¹H (D₂O, 400 MHz, ppm) : $\delta = 9.71$ (s, 1H), 7.87 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 4.20 (m, 1H), 4.11 (m, 2H), 3.73 (m, 2H).

RMN ¹³C (D₂O, 100 MHz, ppm) : $\delta = [197.34 ; 166.59 ; 135.20 ; 131.78 ; 117.53 ; 72.39 ; 71.55 ; 64.72]$

4.3. Synthèse des polymères en milieu aqueux

Dans une synthèse typique, les monomères AMPS et Amine sont placés dans un schlenk puis solubilisé dans un mélange équimolaire eau/éthanol à une concentration massique de 10%. La solution résultante est bullée sous azote pendant une heure avant de faire un premier prélèvement à t_0 . Le ballon est ensuite plongé dans un bain d'huile thermostaté à 45°C et la température de la solution est équilibrée pendant 15 minutes. Dans le même temps, la solution d'ajout est préparée par dissolution du monomère Amine dans un mélange équimolaire eau/éthanol, bullée sous azote pendant une heure puis prélevée à l'aide d'une seringue qui sera placée sur le pousse-seringue. Parallèlement, une solution mère d'amorceur est préparée et dégazée pendant 30 minutes. Un volume de 1 mL de solution mère est ensuite ajouté à la solution de monomères pour amorcer la polymérisation. Après un temps défini, la réaction est stoppée par refroidissement à température ambiante et en exposant la solution à l'air ambiant. L'éthanol est ensuite éliminé par évaporation sur évaporateur rotatif et le polymère est isolé par double précipitation dans l'acétone avant d'être dissout dans l'eau pour être séché sur lyophilisateur pendant plusieurs heures.

La conversion finale est déterminée en fin de polymérisation, par intégration des protons vinyliques des différents monomères et comparaison aux intégrations obtenues à t_0 .

4.4. Synthèse des polymères en milieu organique

4.4.1. Protocole général

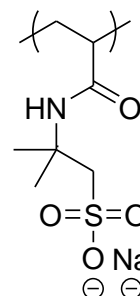
Dans une synthèse typique, les différents monomères sont placés dans un schlenk puis solubilisés dans du DMF à une concentration massique de 20%. La solution résultante est bullée sous azote pendant une heure avant de faire un premier prélèvement à t_0 . Le ballon est ensuite plongé dans un bain d'huile thermostaté à 65°C et la température de la solution est équilibrée pendant 15 minutes. Parallèlement, une solution mère d'amorceur est préparée et dégazée pendant 30 minutes. Un volume de 1 mL de solution mère est ensuite ajouté à la solution de monomères pour amorcer la polymérisation. Après un temps défini, la réaction est stoppée par refroidissement à température ambiante et en exposant la solution à l'air ambiant. Le polymère est ensuite isolé par double précipitation dans un mauvais solvant de celui-ci (acétone pour les polyAMPS, éther diéthylique pour

les polyDMAm) et séchage sous-vide. Le polymère est ensuite dissout dans l'eau avant d'être séché sur lyophilisateur pendant plusieurs heures.

La conversion finale est déterminée en fin de polymérisation, par intégration des protons vinyliques des différents monomères et comparaison aux intégrations obtenues à t_0 .

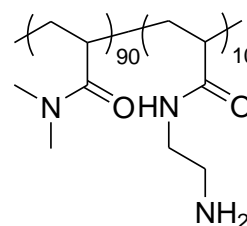
4.4.2. Synthèse d'un polyAMPS

Poly(AMPS- Na_{100})				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
AMPS-Na	100%	229	$5,45 \cdot 10^{-2}$	12,5
AIBN	-	164	$5,45 \cdot 10^{-5}$	$8,94 \cdot 10^{-3}$
Concentration		20 wt%		
m_{solvant} (g)		50		
$m_{\text{monomère}}$ (g)		12,5		
		Solvant	DMF	
		Température	65°C	
		Agitation	400 rpm	
$M_n = 9,30 \cdot 10^4$ g/mol		$M_w = 2,09 \cdot 10^5$ g/mol		$\bar{D} = 2,25$

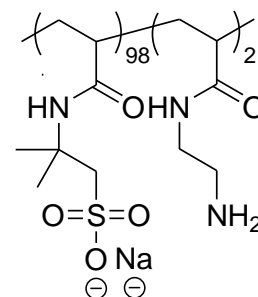


4.4.3. Synthèse des copolymères porteurs de fonctions amine

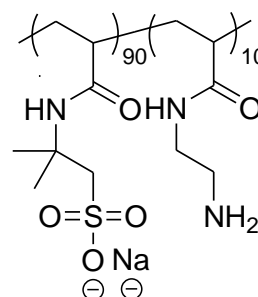
Poly(DMAm ₉₀ -co-Amine ₁₀)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
DMAm	90%	99,1	0,100	9,95
Amine-TFA	10%	228	$1,12 \cdot 10^{-2}$	2,55
AIBN	-	164	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-2}$
Concentration		20 wt%		
m_{solvant} (g)		50		
$m_{\text{monomère}}$ (g)		12,5		
		Solvant	DMF	
		Température	65°C	
		Agitation	400 rpm	
$M_n = 8,50 \cdot 10^4$ g/mol		$M_w = 1,19 \cdot 10^5$ g/mol		$\bar{D} = 1,40$



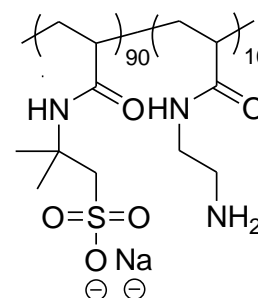
Poly(AMPS ₉₈ -co-Amine ₂)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
AMPS	98%	207	5,91.10 ⁻²	12,2
Amine	2%	214	1,21.10 ⁻³	0,259
AIBN	-	164	6,03.10 ⁻⁵	9,89.10 ⁻³
Concentration		20 wt%		
m _{solvant} (g)		50		
m _{monomère} (g)		12,5		
		Solvant	DMF	
		Température	65°C	
		Agitation	400 rpm	
$M_n = 1,46.10^5$ g/mol		$M_w = 2,27.10^5$ g/mol	$\bar{D} = 1,55$	



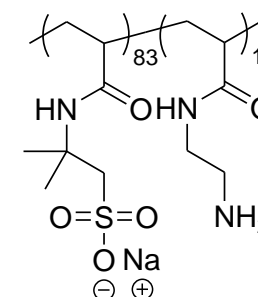
Poly(AMPS ₉₀ -co-Amine ₁₀)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
AMPS	90%	207	5,41.10 ⁻²	11,2
Amine	10%	214	6,01.10 ⁻³	1,29
AIBN	-	164	6,01.10 ⁻⁵	9,86.10 ⁻³
Concentration		20 wt%		
m _{solvant} (g)		50		
m _{monomère} (g)		12,5		
		Solvant	DMF	
		Température	65°C	
		Agitation	400 rpm	
$M_n = 1,80.10^5$ g/mol		$M_w = 2,85.10^5$ g/mol	$\bar{D} = 1,58$	



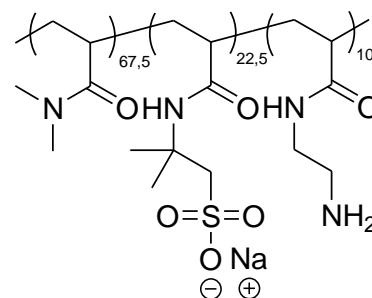
Poly(AMPS ₉₀ -co-Amine ₁₀)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
AMPS	90%	207	5,77.10 ⁻²	11,9
Amine	10%	214	6,41.10 ⁻³	1,37
AIBN	-	164	6,41.10 ⁻⁶	1,05.10 ⁻³
Concentration		30 wt%		
m _{solvant} (g)		31,1		
m _{monomère} (g)		13,3		
		Solvant	DMF	
		Température	65°C	
		Agitation	400 rpm	
$M_n = 3,40.10^5$ g/mol		$M_w = 6,50.10^5$ g/mol	$\bar{D} = 1,91$	



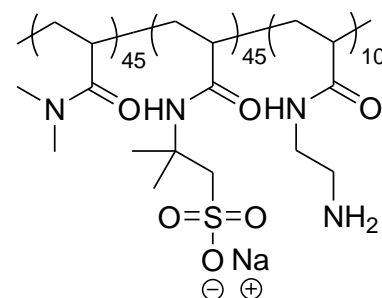
Poly(AMPS ₈₃ -co-Amine ₁₇)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
AMPS	83%	207	4,98.10 ⁻²	10,3
Amine	17%	214	1,02.10 ⁻²	2,18
AIBN	-	164	6,00.10 ⁻⁵	9,84.10 ⁻³
Concentration		20 wt%		
m _{solvant} (g)		50		
m _{monomère} (g)		12,5		
		Solvant	DMF	
		Température	65°C	
		Agitation	400 rpm	
$M_n = 2,10.10^5$ g/mol		$M_w = 3,54.10^5$ g/mol	$\bar{D} = 1,69$	



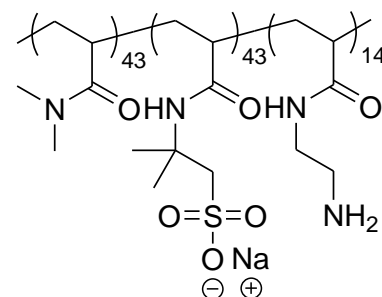
Poly(DMAm _{67,5} -ter-AMPS _{22,5} -ter-Amine ₁₀)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
DMAm	67,5%	99,1	2,50.10 ⁻²	2,48
AMPS	22,5%	207	8,34.10 ⁻³	1,73
Amine	10%	214	3,70.10 ⁻³	0,792
AIBN	-	164	3,70.10 ⁻⁵	6,07.10 ⁻³
Concentration		20 wt%		
m _{solvant} (g)		20		
m _{monomère} (g)		5,00		
Solvant		DMF		
Température		65°C		
Agitation		400 rpm		
$M_n = 1,05.10^5$ g/mol		$M_w = 2,10.10^5$ g/mol		$\bar{D} = 2,00$



Poly(DMAm ₄₅ -ter-AMPS ₄₅ -ter-Amine ₁₀)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
DMAm	45%	99,1	3,53.10 ⁻²	3,49
AMPS	45%	207	3,53.10 ⁻²	7,30
Amine	10%	214	7,85.10 ⁻³	1,68
AIBN	-	164	7,85.10 ⁻⁵	1,29.10 ⁻²
Concentration		20 wt%		
m _{solvant} (g)		50		
m _{monomère} (g)		12,5		
Solvant		DMF		
Température		65°C		
Agitation		400 rpm		
$M_n = 1,17.10^5$ g/mol		$M_w = 2,42.10^5$ g/mol		$\bar{D} = 2,06$

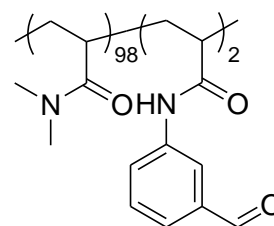


Poly(DMAm ₄₃ -ter-AMPS ₄₃ -ter-Amine ₁₄)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
DMAm	43%	99,1	3,32.10 ⁻²	3,29
AMPS	43%	207	3,32.10 ⁻²	6,89
Amine	14%	214	1,08.10 ⁻²	1,68
AIBN	-	164	7,73.10 ⁻⁵	1,27.10 ⁻²
Concentration		20 wt%		
m _{solvant} (g)		50		
m _{monomère} (g)		12,5		
Solvant		DMF		
Température		65°C		
Agitation		400 rpm		
$M_n = 1,36.10^5$ g/mol		$M_w = 2,28.10^5$ g/mol		$\bar{D} = 1,68$

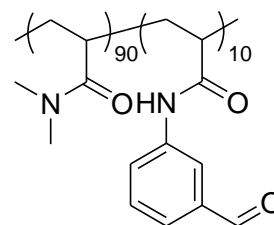


4.4.4. Synthèse des copolymères porteurs de fonctions aldéhyde

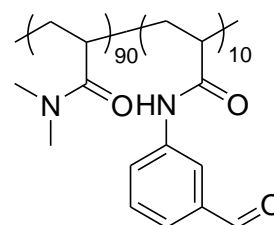
Poly(DMAm ₉₈ -co-Aldéhyde ₂)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
DMAm	98%	99,1	0,122	12,1
Aldéhyde	2%	175	2,48.10 ⁻³	0,434
AIBN	-	164	1,24.10 ⁻⁴	2,04.10 ⁻²
Concentration		20 wt%	Solvant	
m _{solvant} (g)		50	Température	
m _{monomère} (g)		12,5	Agitation	
			DMF	
			65°C	
			400 rpm	
M _n = 6,40.10 ⁴ g/mol		M _w = 1,31.10 ⁵ g/mol		Đ = 2,05



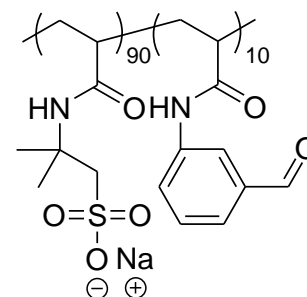
Poly(DMAm ₉₀ -co-Aldéhyde ₁₀)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
DMAm	90%	99,1	0,105	10,4
Aldéhyde	10%	175	1,17.10 ⁻²	2,05
AIBN	-	164	1,17.10 ⁻⁴	1,92.10 ⁻²
Concentration		20 wt%	Solvant	
m _{solvant} (g)		50	Température	
m _{monomère} (g)		12,5	Agitation	
			DMF	
			65°C	
			400 rpm	
M _n = 1,58.10 ⁵ g/mol		M _w = 2,34.10 ⁵ g/mol		Đ = 1,48



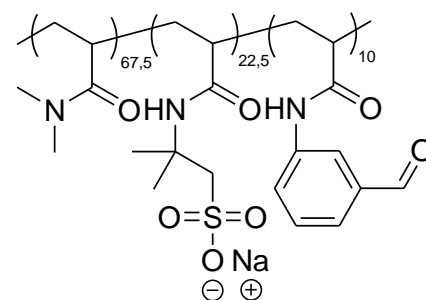
Poly(DMAm ₃₀ -co-Aldéhyde ₇₀)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
DMAm	90%	99,1	7,23.10 ⁻²	7,16
Aldéhyde	10%	175	8,03.10 ⁻³	1,41
AIBN	-	164	8,03.10 ⁻⁶	1,30.10 ⁻³
Concentration		30 wt%	Solvant	
m _{solvant} (g)		20	Température	
m _{monomère} (g)		8,57	Agitation	
			DMF	
			65°C	
			400 rpm	
M _n = 3,70.10 ⁵ g/mol		M _w = 4,40.10 ⁵ g/mol		Đ = 1,19



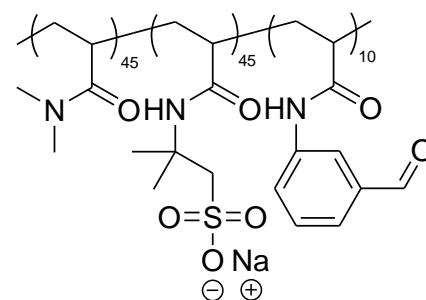
Poly(AMPS-Na ₉₀ -co-Aldéhyde ₁₀)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
AMPS-Na	90%	229	5,03.10 ⁻²	11,5
Aldéhyde	10%	175	5,59.10 ⁻³	0,978
AIBN	-	164	5,59.10 ⁻⁵	9,17.10 ⁻³
Concentration		20 wt%	Solvant	
m _{solvant} (g)		50	Température	
m _{monomère} (g)		12,5	Agitation	
			DMF	
			65°C	
			400 rpm	
M _n = 8,20.10 ⁴ g/mol		M _w = 3,60.10 ⁵ g/mol		Đ = 4,39



Poly(DMAm _{67,5} -ter-AMPS _{22,5} -ter-Aldéhyde ₁₀)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
DMAm	67,5%	99,1	$2,48 \cdot 10^{-2}$	2,46
AMPS-Na	22,5%	229	$8,27 \cdot 10^{-3}$	1,90
Aldéhyde	10%	175	$3,68 \cdot 10^{-3}$	0,644
AIBN	-	164	$3,68 \cdot 10^{-5}$	$6,04 \cdot 10^{-3}$
Concentration		20 wt%		
m _{solvants} (g)		20		
m _{monomère} (g)		5,00		
		Solvant	DMF	
		Température	65°C	
		Agitation	400 rpm	
$M_n = 9,20 \cdot 10^4$ g/mol		$M_w = 3,54 \cdot 10^5$ g/mol		$D = 3,85$



Poly(DMAm ₄₅ -ter-AMPS ₄₅ -ter-Aldéhyde ₁₀)				
Réactifs	Composition	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Masse (g)
DMAm	45%	99,1	$1,36 \cdot 10^{-2}$	1,35
AMPS-Na	45%	229	$1,36 \cdot 10^{-2}$	3,12
Aldéhyde	10%	175	$3,03 \cdot 10^{-3}$	0,530
AIBN	-	164	$3,03 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$
Concentration		20 wt%		
m _{solvants} (g)		20		
m _{monomère} (g)		5,00		
		Solvant	DMF	
		Température	65°C	
		Agitation	400 rpm	
$M_n = 9,10 \cdot 10^4$ g/mol		$M_w = 4,40 \cdot 10^5$ g/mol		$D = 4,83$



5. Conclusion

Ce deuxième chapitre présente la synthèse des différents monomères, polymères et molécules utilisés pour mettre au point le système développé et étudié au cours de cette thèse.

Dans un premier temps, la synthèse des monomères fonctionnels Amine et Aldéhyde est présentée. La copolymérisation de ces derniers avec les monomères qui constituent le squelette principal de nos chaînes de polymères, à savoir l'AMPS et le DMAm, a ensuite été étudié, en milieu aqueux puis en milieu organique. La réalisation de suivis cinétiques par RMN ^1H a notamment permis de montrer que qu'aucune dérive de composition n'apparaissait lors des copolymérisations dans le DMF, permettant une distribution statistique des fonctions, comme souhaitée.

Différents polymères ont alors été synthétisés dans les conditions précédemment optimisées, dans le but d'étudier l'effet de la composition (taux de charge et taux de fonction) et de la taille des chaînes polymères sur l'association (Chapitre III), ainsi que sur les propriétés rhéologiques des formulations (Chapitre IV).

Enfin, la synthèse d'un benzaldéhyde hydrosoluble a également été présentée au cours de ce chapitre. Ce dernier permettra de quantifier l'association amine-aldéhyde, étude présentée dans le prochain chapitre.

6. Références

1. Roy, D.; Sumerlin, B. S., Glucose-Sensitivity of Boronic Acid Block Copolymers at Physiological pH. *ACS Macro Letters* **2012**, *1* (5), 529-532.
2. Genest, A.; Portinha, D.; Fleury, E.; Ganachaud, F., The aza-Michael reaction as an alternative strategy to generate advanced silicon-based (macro)molecules and materials. *Progress in Polymer Science* **2017**, *72*, 61-110.
3. Roy, D.; Cambre, J. N.; Sumerlin, B. S., Sugar-responsive block copolymers by direct RAFT polymerization of unprotected boronic acid monomers. *Chemical Communications* **2008**, (21), 2477-2479.
4. Lin, H.-R., Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiator: kinetic studies, temperature and pH dependence. *European Polymer Journal* **2001**, *37* (7), 1507-1510.
5. Feng, Y.; Billon, L.; Grassl, B.; Khoukh, A.; François, J., Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 1. Synthesis and characterization. *Polymer* **2002**, *43* (7), 2055-2064.
6. McCormick, C. L.; Chen, G. S., Water-soluble copolymers. IV. Random copolymers of acrylamide with sulfonated comonomers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1982**, *20* (3), 817-838.
7. Durmaz, S.; Okay, O., Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: synthesis and characterization. *Polymer* **2000**, *41* (10), 3693-3704.
8. Feng, X. D.; Guo, X. Q.; Qiu, K. Y., Study of the initiation mechanism of the vinyl polymerization with the system persulfate/N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine. *Die Makromolekulare Chemie* **1988**, *189* (1), 77-83.
9. Stenekes, R. J. H.; Hennink, W. E., Polymerization kinetics of dextran-bound methacrylate in an aqueous two phase system. *Polymer* **2000**, *41* (15), 5563-5569.
10. Candau, F.; Selb, J., Hydrophobically-modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization. Part of this paper was presented at the conference on 'Associating Polymer', Fontevraud, France, November 1997. *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, *79* (2), 149-172.
11. Meskini, A.; Raihane, M.; Ameduri, B., Unexpected Alternated Radical Copolymerization of Vinylidene Cyanide with a Fluorinated Vinyl Ether for Superhydrophobic and Highly Oleophobic Films. *Macromolecules* **2009**, *42* (10), 3532-3539.
12. Fineman, M.; Ross, S. D., Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization. *Journal of Polymer Science* **1950**, *5* (2), 259-262.
13. Kelen, T.; Tüds, F., Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1975**, *9* (1), 1-27.

Chapitre III

Étude thermodynamique du lien imine

Chapitre III : Étude thermodynamique du lien imine

1. Introduction.....	125
2. Présentation de la méthode	126
3. Influence des paramètres structuraux et du rapport molaire.....	129
3.1 Influence du rapport molaire amine/aldéhyde	129
3.2 Influence du taux de charge.....	131
3.3 Influence du taux de fonction	136
4. Influence des paramètres liés à l'application.....	137
4.1 Influence du pH.....	137
4.2 Influence de la salinité	139
4.3 Influence de la température	141
5. Conclusion	144
6. Références.....	145

1. Introduction

Dans ce troisième chapitre, la thermodynamique de l'association amine-aldéhyde sera étudiée (**Schéma 3.1**). Cette réaction de condensation, conduisant à la formation d'une imine, sera utilisée pour moduler la connectivité des systèmes polymères développés et ainsi contrôler la viscosité des formulations aqueuses (Chapitre IV).

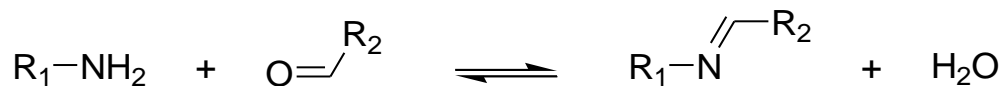


Schéma 3.1 : Réactions réversibles de condensation d'un aldéhyde et d'une amine primaire et d'hydrolyse d'une imine

L'accent sera mis sur les mesures de constantes d'équilibre apparentes, dont la définition sera donnée dans ce chapitre, en fonction de différents paramètres structuraux d'une part, et en fonction de paramètres liés à l'application d'autre part.

2. Présentation de la méthode

La constante d'équilibre thermodynamique définit l'état d'équilibre d'un système chimique (Équation 3.1). Dans l'étude réalisée ici, la réaction d'intérêt est la condensation d'un aldéhyde aromatique avec une amine primaire conduisant à la formation d'une imine (Schéma 3.2).

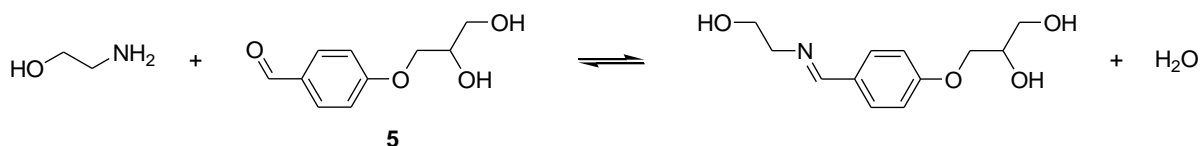


Schéma 3.2 : Réaction utilisée pour l'étude modèle

$$K = \frac{[Imine] \times [H_2O]}{[Amine] \times [Aldéhyde]} \quad [3.1]$$

Équation 3.1 : Calcul de la constante d'équilibre K correspondant à la réaction étudiée

Afin de calculer cette constante, il faut donc déterminer la concentration de chaque réactif et des produits à l'équilibre. Une des méthodes permettant de les quantifier est la RMN du proton, comme l'ont déjà montré *Godoy-Alcántar et al.*¹ dans un article dans lequel la stabilité du lien imine en fonction de la structure des molécules est étudiée. En effet, les protons aromatiques de l'aryle ne présentent pas le même déplacement chimique, selon que ce dernier est sous la forme dissociée (aldéhyde) ou associée (imine). L'utilisation de la *n*-butylamine entraînant la formation d'un précipité correspondant à l'imine formée qui n'est pas soluble dans l'eau, l'éthanolamine a été sélectionnée comme molécule modèle. La Figure 3.1 ci-dessous présente un spectre RMN ¹H d'un mélange stœchiométrique entre l'éthanolamine et le benzaldéhyde hydrosoluble 5. Les conditions utilisées pour l'obtention de ce spectre sont les suivantes :

- Solvant = D₂O
- Température = 25°C
- V_{solution} = 1,8 mL
- [NH₂]₀ = [C=O]₀ = 20 mmol.L⁻¹

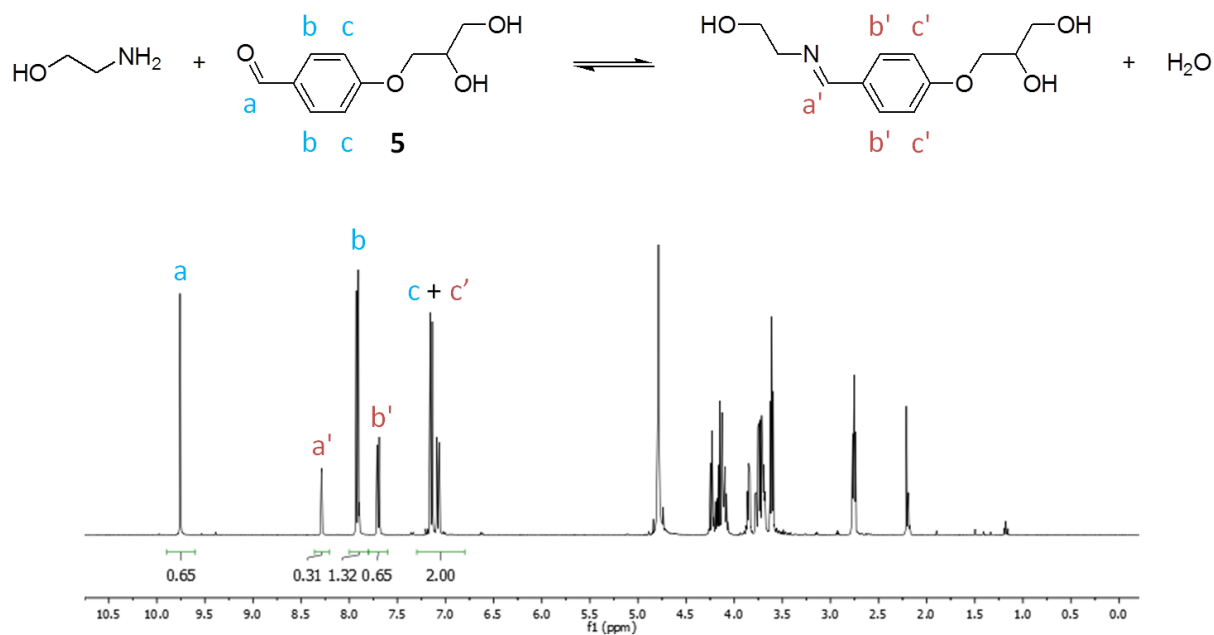


Figure 3.1 : Spectre RMN ^1H d'un mélange stœchiométrique entre l'éthanolamine et l'aldéhyde aromatique hydrosoluble **5** dans D_2O à 25°C ($[\text{NH}_2]_0 = [\text{C}=\text{O}]_0 = 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Grâce aux intégrations relatives des protons aromatiques des formes associée et dissociée, ainsi qu'à la concentration initiale connue en chacun des réactifs, il est possible de calculer la concentration de chaque composant du mélange à l'équilibre et ainsi remonter à la constante d'équilibre. Un exemple de calcul pour le spectre RMN ^1H obtenu en **Figure 3.1** est donné ci-après. Pour la suite de l'étude, la constante d'équilibre apparente K' (**Équation 3.2**) sera utilisée et non la constante d'équilibre K : ne pas prendre en compte la concentration en eau, solvant dans lequel est réalisée la mesure, permet d'observer un meilleur contraste entre les valeurs.

$$K' = \frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{Imine}]}{[\text{Amine}] \times [\text{Aldéhyde}]} \quad [3.2]$$

Équation 3.2 : Calcul de la constante d'équilibre apparente K'

$$[NH_2]_i = [C=O]_i = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$$

$$I_{arom.} = 2.00 + 1.32 + 0.65 = 3.97$$

$$I_{ald.} = 0.65 \rightarrow 4I_{ald.} = 2.60$$

$$I_{arom.} - 4I_{ald.} = 3.97 - 2.60 = 1.37$$

$$\frac{I_{arom.} - 4I_{ald.}}{I_{arom.}} = \frac{1.37}{3.97} = 0.345$$

$$[NH_2]_{\acute{e}q.} = [C=O]_{\acute{e}q.} = (1 - 0.345) \times [NH_2]_i (\text{ou } [C=O]_i) = 13,1 \text{ mmol.L}^{-1}$$

$$[C=N]_{\acute{e}q.} = 0.345 \times [NH_2]_i (\text{ou } [C=O]_i) = 6,9 \text{ mmol.L}^{-1}$$

$$K' = \frac{[C=N]_{\acute{e}q.}}{[NH_2]_{\acute{e}q.} \times [C=O]_{\acute{e}q.}} = \frac{6,9 \cdot 10^{-3}}{(13,1 \cdot 10^{-3})^2} = 40,21 \text{ L.mol}^{-1}$$

Théoriquement, la valeur de la constante d'équilibre ne doit pas dépendre de la concentration. Cela a donc été vérifié en réalisant des mesures de K' à différentes concentrations initiales en fonctions amine et benzaldéhyde : 8, 12, 16, 20 et 30 mmol.L⁻¹. Le résultat obtenu est reporté dans la **Figure 3.2** ci-dessous, pour laquelle la valeur de K' est exprimée en fonction de la concentration initiale en fonctions amine ou aldéhyde (réaction conduite à la stœchiométrie).

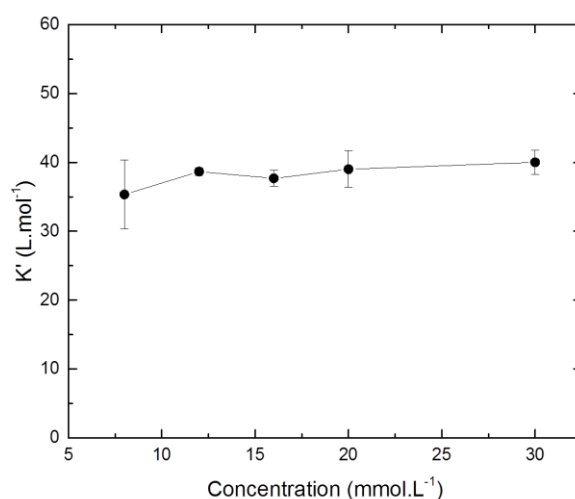


Figure 3.2 : Évolution de la constante d'équilibre K' en fonction de la concentration initiale en fonctions amine ou aldéhyde (réaction conduite à la stœchiométrie)

La constante d'équilibre apparente est sensiblement constante en fonction de la concentration initiale en fonction amine (ou aldéhyde), confirmant la pertinence de la RMN ¹H pour mesurer les constantes d'équilibre dans ces conditions. Cette méthode a donc été retenue pour mesurer les constantes d'équilibre thermodynamiques qui seront présentées par la suite.

3. Influence des paramètres structuraux et du rapport molaire

Dans une première partie, l'influence du rapport molaire amine/aldéhyde, du taux de charge et de la fonctionnalité des molécules et polymères complémentaires sur l'association aldéhyde/amine est discutée.

3.1. Influence du rapport molaire amine/aldéhyde

Dans l'étude préliminaire présentée précédemment, le mélange étudié est un mélange stœchiométrique entre l'amine et l'aldéhyde. Toutefois, un des paramètres permettant de moduler facilement le taux d'association, et ainsi la viscosité des futures formulations, est le rapport molaire amine/aldéhyde. L'influence de ce rapport sur la constante d'équilibre apparente a donc été étudiée.

Pour cela, à une concentration donnée en fonctions de 40 mmol.L^{-1} , le rapport molaire amine/aldéhyde est modulé de 1/9 à 9/1. La **Figure 3.3** montre l'évolution des spectres RMN ^1H avec l'augmentation de la quantité d'amines comparée à celle d'aldéhydes. De façon logique, plus le rapport $\text{NH}_2/\text{C}=\text{O}$ est élevé, plus le pic relatif au proton de l'aldéhyde diminue et celui relatif au proton de l'imine augmente. Ainsi, les valeurs de K' sont impactées par ce ratio et les résultats obtenus sont résumés dans la **Figure 3.4**, où l'évolution de la constante d'équilibre apparente est représentée en fonction du rapport molaire.

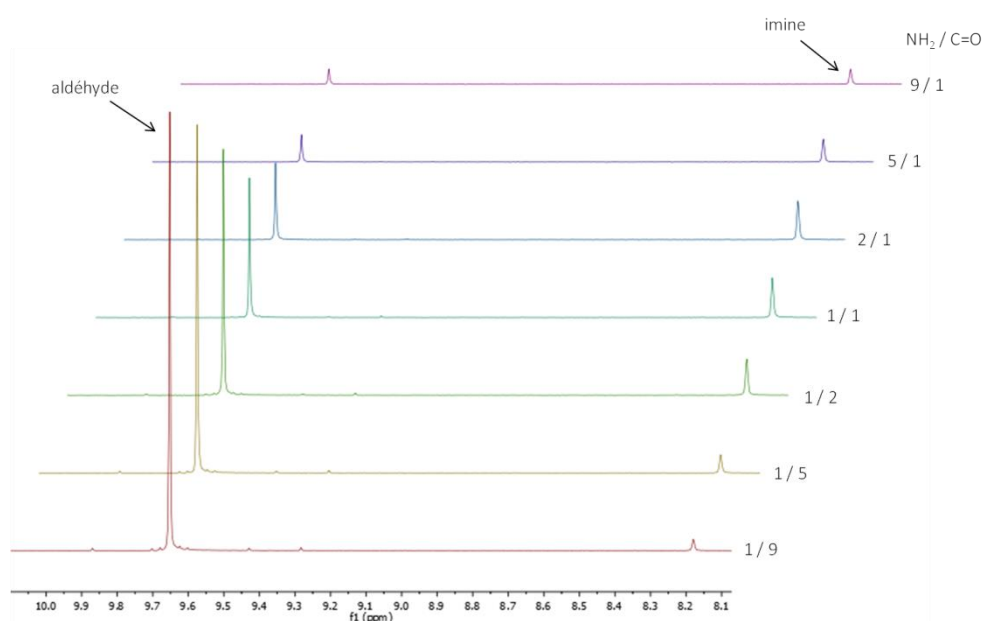


Figure 3.3 : Spectres RMN ^1H dans D_2O à 25°C pour différents mélanges éthanolamine et aldéhyde aromatique hydrosoluble **5** à différents ratio molaires ($[\text{NH}_2]_0 + [\text{C}=\text{O}]_0 = 40 \text{ mmol.L}^{-1}$)

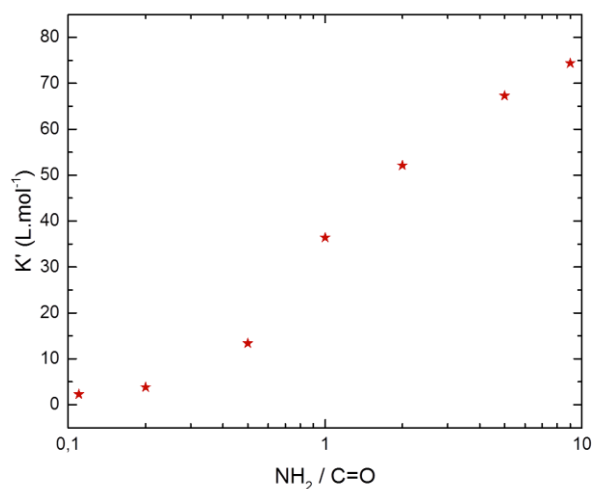


Figure 3.4 : Évolution de la constante d'équilibre apparente K' en fonction du rapport molaire $\text{NH}_2 / \text{C}=\text{O}$

Le résultat montre alors que plus l'on a d'amines, plus la constante d'équilibre apparente est grande. Cependant, l'éthanolamine étant une base faible, une partie des amines participent à un équilibre acido-basique entraînant une augmentation du pH des solutions aqueuses. Par conséquent, le nombre d'amines disponibles pour la formation d'imines par condensation avec des aldéhydes est surestimé. De nouvelles mesures ont donc été réalisées dans une solution tamponnée (NaOH 0,01M). Des constantes d'équilibres légèrement supérieures ont alors été mesurées, confirmant que d'avantages d'amines sont disponibles dans ces conditions, mais l'allure globale de la courbe reste inchangée.

En étudiant la structure du benzaldéhyde hydrosoluble **5**, il apparaît clairement que ce dernier est composé d'une extrémité hydrophobe, avec le noyau aromatique et la fonction aldéhyde, et d'une extrémité hydrophile avec le diol. A forte concentration, c'est-à-dire dans la partie gauche de la courbe, il est possible que les molécules de benzaldéhyde s'organisent par des interactions hydrophobes, rendant moins accessibles les fonctions aldéhydes, d'où les faibles valeurs mesurées de constantes d'équilibre apparentes K' .

3.2. Influence du taux de charge

Si l'étude du taux d'association a jusqu'ici été réalisée sur des molécules modèles, l'un des intérêts de cette méthode est de pouvoir étudier l'influence de la structure des polymères sur l'association, et notamment l'influence du taux de charge. Comme explicité dans le chapitre précédent, les deux monomères utilisés pour le squelette principal diffèrent par leur charge : l'AMPS est un monomère chargé, à l'inverse du DMAm qui est non-chargé. Pour cette étude, trois polyamines ont été utilisées, le poly(DMAm₉₀-co-Amine₁₀), le poly(DMAm₄₅-ter-AMPS₄₅-ter-Amine₁₀) et le poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀), pour mesurer la constante d'équilibre apparente de la réaction de condensation aldéhyde-amine (**Figure 3.5**) en fonction de la concentration en fonctions amine ou aldéhyde (ces deux concentrations étant maintenues égales). Dans tous les cas, les copolymères contiennent 10% molaires de fonctions amine et l'aldéhyde utilisé est l'aldéhyde aromatique hydrosoluble **5**.

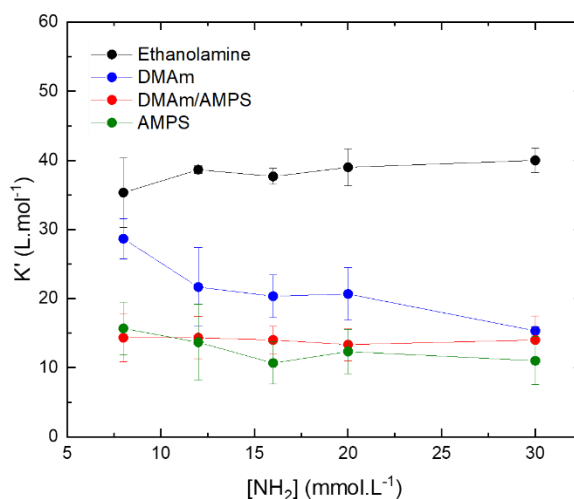


Figure 3.5 : Évolution de la constante d'équilibre apparente K' en fonction de la concentration en fonctions amine ou aldéhyde pour l'éthanolamine et les trois polyamines

Les résultats obtenus ici amènent plusieurs points de développement. Le premier concerne la différence des valeurs observée entre les molécules modèles et les polymères de façon générale. Si la valeur de K' dans le cas des molécules modèles est constante et vaut environ 40 L.mol^{-1} , la constante d'équilibre apparente K' oscille entre 10 et 30 L.mol^{-1} dans le cas des polymères, selon la concentration en fonctions amine et le polymère étudié.

En comparant la courbe bleue aux courbes rouge et verte, une deuxième observation peut être effectuée concernant les différences observées entre les différents polymères. En effet, les résultats semblent indiquer que lorsque le polymère est chargé, les constantes d'association apparentes mesurées sont constantes et plus faibles. Si ce résultat pourrait être la conséquence d'une gêne stérique induite par le groupement sulfoné volumineux de l'AMPS, il est également possible que ces différences reflètent des effets hydrophobes. En effet, le DMAM étant moins hydrophile que les fonctions amines, il est très probable que dans le cas du poly(DMAM₉₀-co-Amine₁₀), ces dernières soient orientées vers le solvant. En présence du benzaldéhyde hydrosoluble **5** employé pour l'étude, les imines formées deviennent des fonctions hydrophobes qui vont se tourner vers les chaînes de polymères et ainsi devenir moins sensibles à l'hydrolyse (**Figure 3.6**).

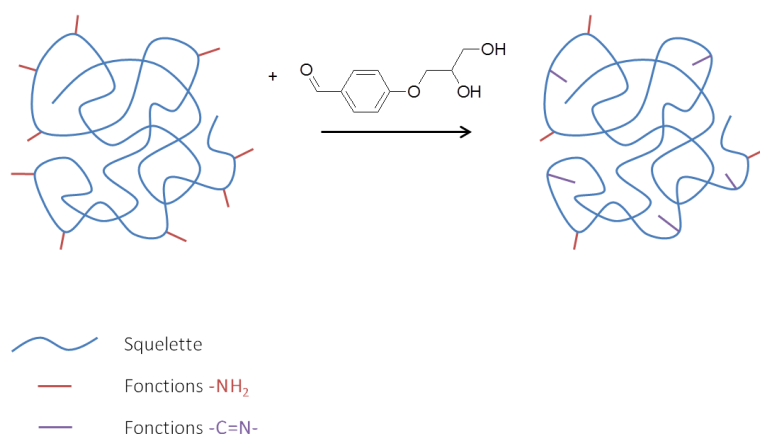


Figure 3.6 : Représentation schématique du changement d'orientation des fonctions, selon qu'elles sont sous forme -NH_2 (dissociées) ou -C=N- (associées)

Enfin, en s'intéressant uniquement aux résultats obtenus pour le poly(DMAM₉₀-co-Amine₁₀), une dépendance en concentration peut être observée : plus la concentration en fonction amine est grande, plus K' est faible, jusqu'à obtenir une valeur similaire aux autres polymères pour une concentration en fonctions de 30 mmol.L⁻¹. Ce résultat pourrait s'expliquer par un effet de concentration locale. Les chaînes de poly(DMAM₉₀-co-Amine₁₀), du fait de leur neutralité, adoptent une forme de pelote en solution. A faible concentration, les molécules de benzaldéhyde hydrosoluble **5** perçoivent donc une concentration locale en amines dans la pelote beaucoup grande que la concentration globale dans la solution. En revanche, plus la concentration en polymère grandit, plus la concentration locale se rapproche de la concentration globale, jusqu'à la rejoindre pour une concentration en polymère égale à la valeur critique de recouvrement c^* . Pour vérifier cette hypothèse, des courbes d'écoulement ont été réalisées avec le poly(DMAM₉₀-co-amine₁₀). D'après les résultats obtenus en **Figure 3.5**, la valeur de

c^* doit correspondre à une valeur de concentration en polymère permettant d'obtenir une concentration en fonctions comprise entre 20 et 30 mmol.L⁻¹. La **Figure 3.7A.** représente l'évolution de la constante d'équilibre apparente K' en fonction de la concentration massique en polymère dans le cas du poly(DMAM_{90-co}-Amine₁₀). On s'aperçoit alors que la concentration critique c^* se situe entre 2,0 et 3,0wt%. La **Figure 3.7B.** montre les courbes d'écoulement pour une solution de poly(DMAM_{90-co}-amine₁₀) à différentes concentrations tandis que la **Figure 3.7C.** représente l'évolution de la viscosité spécifique de cette même solution en fonction de la concentration. Cette représentation permet de déterminer la valeur de c^* , correspondant à la concentration pour laquelle une rupture de pente est observée, passant de 1 à 2 (plus de détails seront donnés dans le chapitre suivant).² Dans le cas étudié ici, cette rupture est observée pour une concentration massique en polymère légèrement supérieure à 2,0wt%, valeur qui est en accord avec notre hypothèse. Le **Schéma 3.3** représente schématiquement l'hypothèse invoquée.

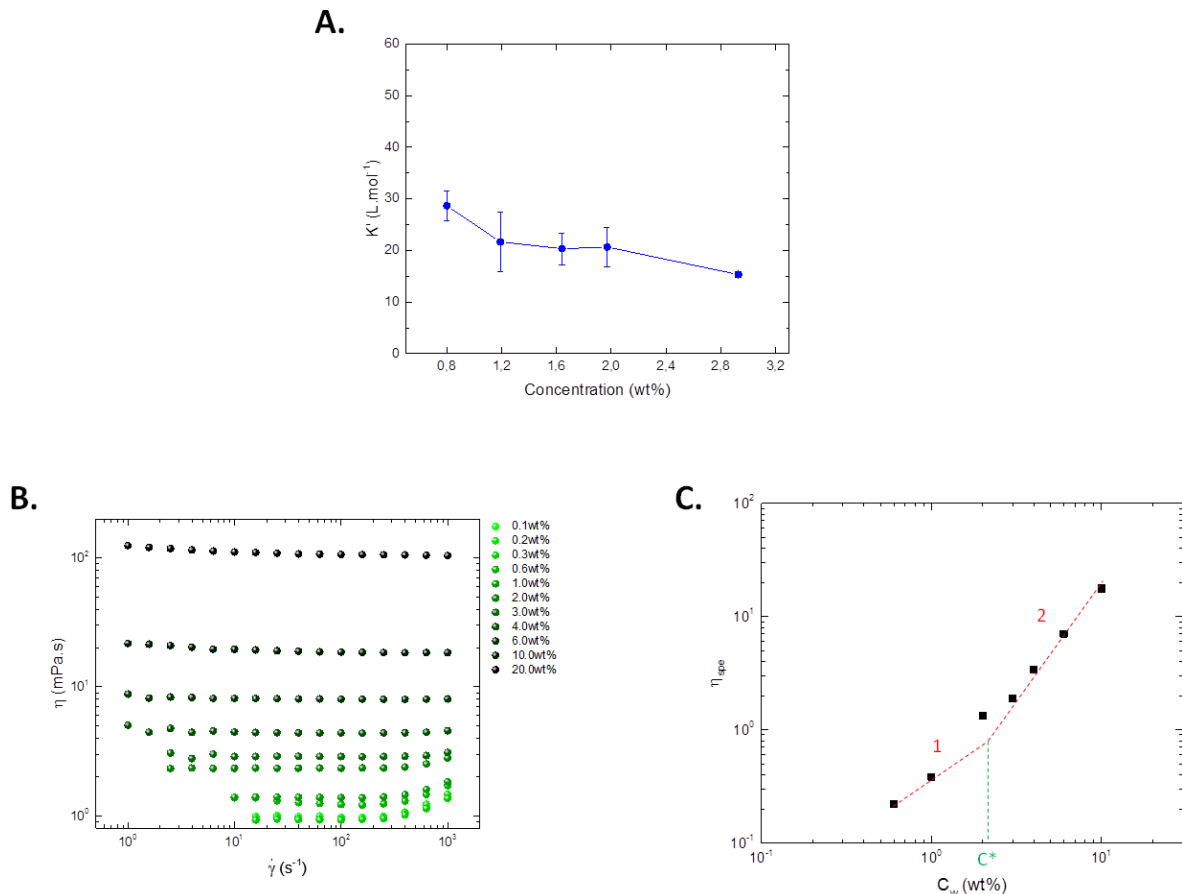


Figure 3.7 : **A.** Évolution de K' en fonction de la concentration massique en polymère pour le poly(DMAM_{90-co}-Amine₁₀). **B.** Courbes d'écoulement d'une solution de poly(DMAM_{90-co}-Amine₁₀) à différentes concentrations massiques en polymère. **C.** Évolution de la viscosité spécifique en fonction de la concentration massique en polymère pour le poly(DMAM_{90-co}-Amine₁₀)

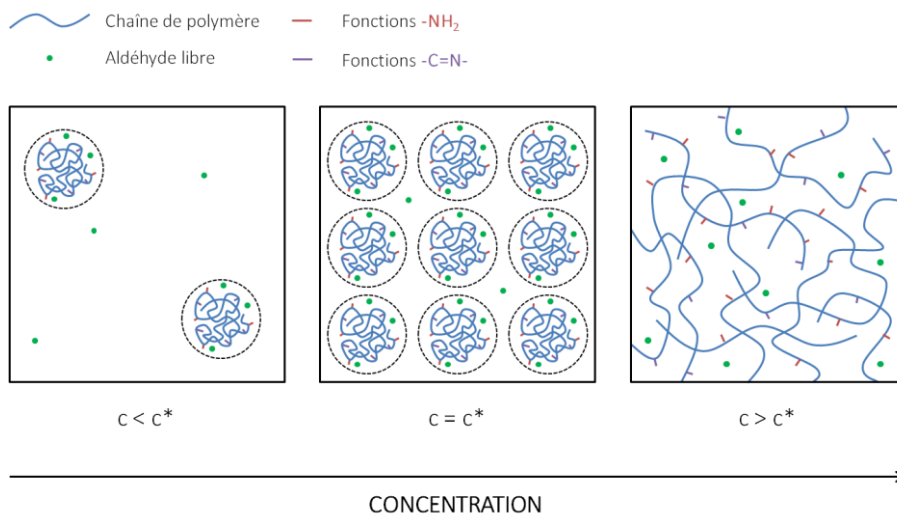


Schéma 3.3 : Représentation schématique des chaînes de poly(DMAM-co-Amine) en solution en fonction de la concentration

Des mesures similaires ont ensuite été réalisées avec le poly(DMAM₄₅-ter-AMPS₄₅-ter-Amine₁₀) (Figure 3.8) et le poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀) (Figure 3.9).

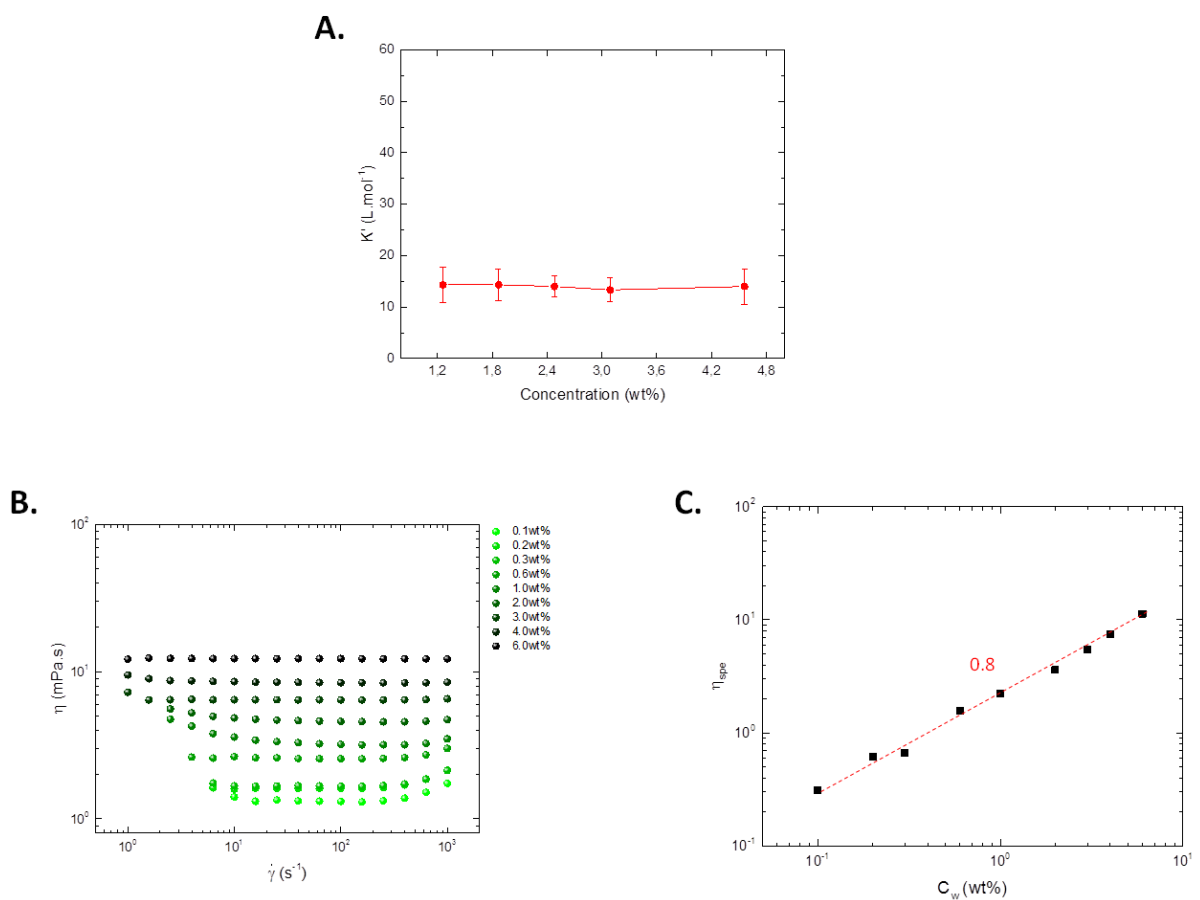


Figure 3.8 : A. Évolution de K' en fonction de la concentration massique en polymère pour le poly(DMAM₄₅-ter-AMPS₄₅-ter-Amine₁₀). B. Courbes d'écoulement d'une solution de poly(DMAM₄₅-ter-AMPS₄₅-ter-Amine₁₀) à différentes concentrations massiques en polymère. C. Évolution de la viscosité spécifique en fonction de la concentration massique en polymère pour le poly(DMAM₄₅-ter-AMPS₄₅-ter-Amine₁₀)

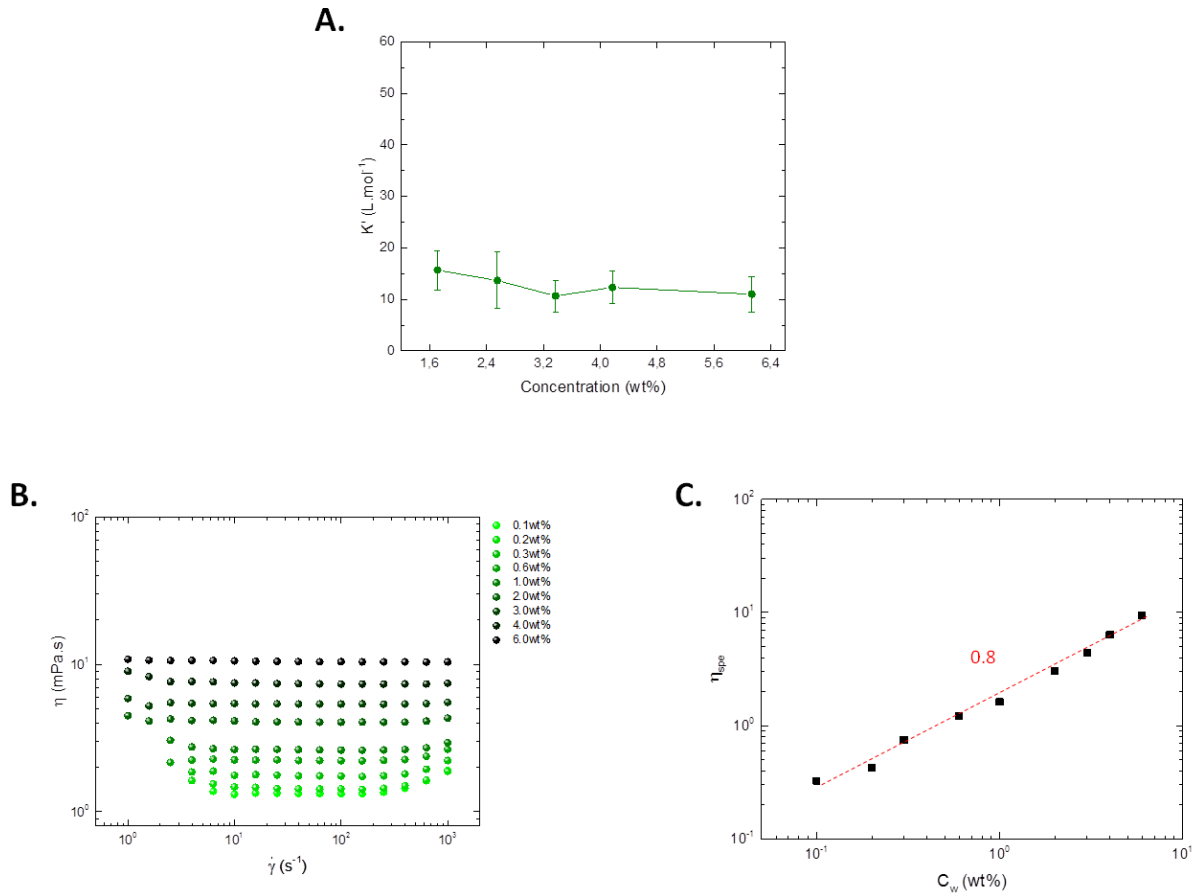


Figure 3.9 : **A.** Évolution de K' en fonction de la concentration massique en polymère pour le poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀). **B.** Courbes d'écoulement d'une solution de poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀) à différentes concentrations massiques en polymère. **C.** Évolution de la viscosité spécifique en fonction de la concentration massique en polymère pour le poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀)

Plusieurs observations peuvent alors être réalisées. Premièrement, les résultats obtenus pour le poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀) et pour le poly(DMAM₄₅-ter-AMPS₄₅-ter-Amine₁₀) sont en tout point comparables. Leurs effets sur la viscosité des solutions aqueuses semblent identiques, indiquant que la conformation des chaînes est similaire, qu'elles soient chargées à 50% ou à 100%. Deuxièmement, comparer l'influence de la concentration sur la viscosité des solutions pour le polymère non-chargé et pour les polymères chargés montre que ces derniers ont un pouvoir viscosifiant plus important. Ce résultat provient de la conformation des chaînes qui sont dépliées dans le cas des polymères chargés. Cette différence de conformation explique également la troisième observation et fait écho aux résultats présentés plus tôt. Pour les polymères chargés, l'évolution de la constante d'équilibre apparente K' est constante avec la concentration en fonctions amine, contrairement au polymère non-chargé pour lequel K' diminue avec la concentration. Ce résultat a été attribué à des effets de concentration locale, lié à la conformation pelote des chaînes de poly(DMAM₉₀-co-Amine₁₀) en solution, ainsi qu'à des effets hydrophobes du squelette PDMAm. Les polymères chargés ne présentant pas ce caractère

« hydrophobe » et n'adoptant pas la même conformation, ces effets de concentration locale n'apparaissent pas et par conséquent, K' reste constant avec la concentration.

3.3. Influence du taux de fonction

Jusqu'ici, les polyamines utilisés contenaient tous 10 mol% de fonctions amines. Afin d'étudier l'influence du taux de fonction sur la constante d'équilibre, des poly(AMPS-co-Amine) plus fonctionnels ont été synthétisés, avec 17 et 30mol% d'amines. Des mesures ont donc été réalisées avec le benzaldéhyde hydrosoluble **5** et ces nouveaux polyamines, à plusieurs concentrations en fonctions amine, de 8 à 20 mmol.L⁻¹, et les résultats obtenus sont reportés dans la **Figure 3.10** ci-dessous. Les résultats montrent alors que pour un rapport stœchiométrique entre les amines et les aldéhydes, plus le taux de fonction est élevé, plus la constante d'équilibre apparente K' est grande.

Comme pour le poly(DMAm₉₀-co-Amine₁₀), un effet de concentration locale est à l'origine de tels résultats. En effet, dans le cas du polyamine contenant 30mol% d'amines, l'environnement voisin pour un aldéhyde lié est beaucoup plus riche en amines que pour les deux autres polyamines : environ 1 monomère sur 3 est une amine pour le 30mol%, contre 1/6 pour le 17mol% et 1/10 pour le 10mol%.

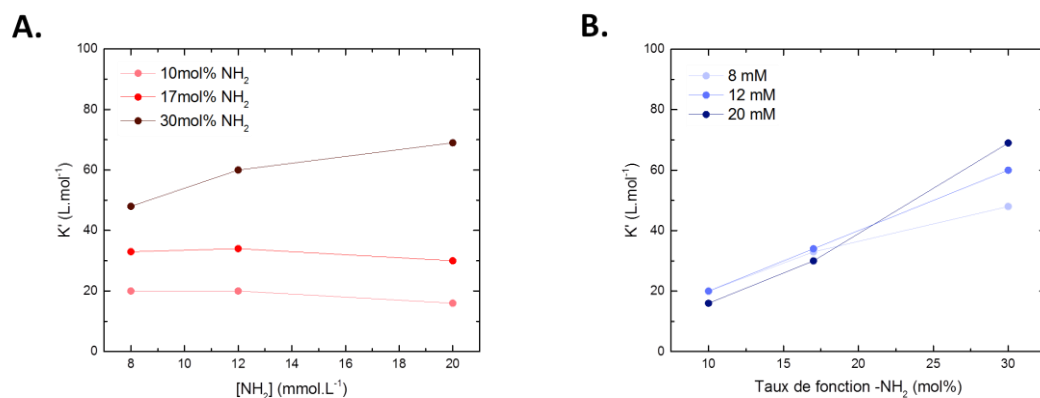


Figure 3.10 : **A.** Évolution de K' en fonction de la concentration en fonctions amine pour des copolymères présentant différents taux de fonctionnalité. **B.** Évolution de K' en fonction du taux de fonctionnalité des copolymères pour différentes concentrations en fonctions amines

4. Influence des paramètres liés à l'application

Comme indiqué dans l'introduction, le but du système développé est de pouvoir le tester en vue d'une potentielle application en récupération assistée du pétrole. Pour cette application, les paramètres extérieurs pouvant avoir une forte influence sur la formation du lien imine, et donc sur l'association des polymères, sont multiples. On peut notamment citer le pH, la salinité et la température. L'influence de ces trois paramètres sur la formation du lien imine a donc fait l'objet d'une étude spécifique dont les résultats sont détaillés ci-dessous.

4.1. Influence du pH

Le premier paramètre d'intérêt pour l'application étudié est le pH. Pour évaluer son influence, une concentration en fonctions amine de 20 mmol.L⁻¹ est utilisée pour l'ensemble des formulations et le pH est ajusté grâce à des solutions de NaOD et de DCl. Pour ajuster le pH de solutions de faibles volumes, une électrode fine (ø3mm) a été utilisée. Dans l'eau deutérée, le pD peut être relié au pH d'après la relation suivante : ³

$$pD = pH + 0.4$$

Par conséquent, selon le pD souhaité, le pH mesuré des solutions doit être inférieur de 0.4 (par exemple, pour un pD de 12, le pH doit être ajusté à 11.6).

Pour les trois polyamines utilisés, 4 pD différents sont étudiés : 4, 7.5, 10.5 et 12. Des mesures modèles ont également été réalisées sur l'éthanolamine aux mêmes concentrations. Dans ce cas, les seuls pD accessibles sont 4 et 12. En effet, une mesure de pH-métrie (**Figure 3.11**) montre que le saut de pH dans le cas de la *n*-butylamine est beaucoup plus abrupte que dans celui du poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀). Il est donc très difficile d'obtenir une solution à un pD stable entre ces deux valeurs. L'évolution des valeurs de *K'* obtenues aux différents pD sont montrés en **Figure 3.12**.

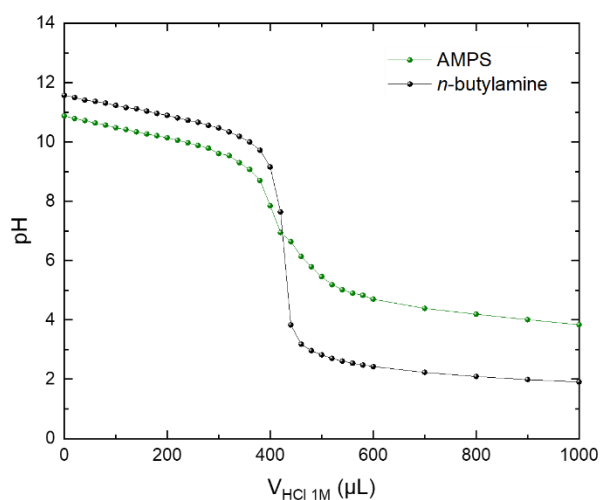


Figure 3.11 : Suivi en pH d'une solution de *n*-butylamine (●) et de poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀) (●) à 20mM NH₂

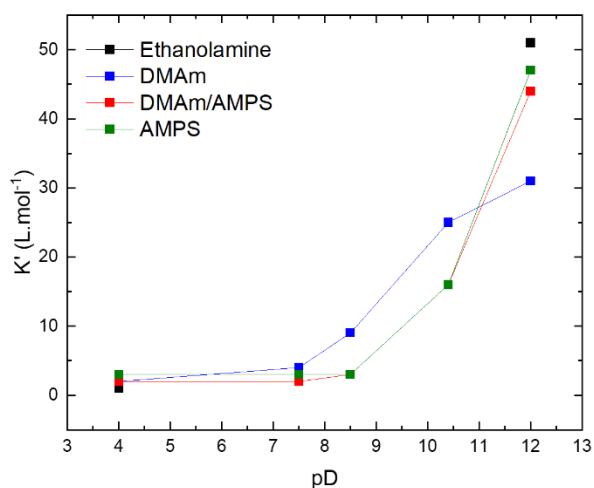


Figure 3.12 : Évolution de K' en fonction du pD pour différents polyamines et pour l'éthanolamine

A pH acide ainsi qu'à pH neutre, les valeurs de K' sont les mêmes pour toutes les solutions et sont proches de 0 (1 L.mol⁻¹ pour la *n*-butylamine, 2 L.mol⁻¹ pour les DMAM et DMAM/AMPS, et 3 L.mol⁻¹ pour l'AMPS). Cela s'explique par le fait que dans ces conditions, les fonctions amine, dont le pK_a se situe autour de 10-11, sont quasiment toutes protonées (sous la forme d'ammonium) et ne peuvent donc plus former d'imines via la réaction de condensation avec l'aldéhyde aromatique hydrosoluble **5** (Schéma 3.4).



Schéma 3.4 : Protonation des amines à pH acide conduisant à la non-formation des imines correspondantes

À pH = 10,5, les valeurs obtenues sont similaires à celles montrées dans la partie 2.2 « Influence du taux de charge » et les différences observées ont été justifiées précédemment. Cependant, nous n'avons pas expliqué à ce moment la raison pour laquelle les valeurs obtenues pour la *n*-butylamine étaient toujours supérieures à celles obtenues pour les polymères. Le suivi en pH présenté en **Figure 3.11** l'explique en partie. En effet, si l'on regarde le pH obtenu avant ajout le début du dosage, on s'aperçoit que le pH de la solution de *n*-butylamine est sensiblement supérieur à celle de poly(AMPS-*co*-Amine) (11,35 contre 10,63). Des valeurs similaires (10,83) ont par ailleurs été obtenues pour les deux autres polyamines étudiés. Comme nous l'avons évoqué lors de l'étude de l'influence du rapport molaire sur l'association, l'amine est une base faible influant sur le pH des solutions aqueuses. Par conséquent, un pH plus faible signifie que moins d'amines sont disponibles pour former des imines par condensation avec des aldéhydes, d'où la différence de constantes d'équilibres apparente mesurées. Cette plus petite quantité d'amines disponibles peut avoir plusieurs origines liées à la synthèse des polyamines : déprotection partielle des monomères amines avant (DMAm) ou pendant (AMPS) la polymérisation, neutralisation partielle des amines par la soude...

Cette hypothèse peut alors être vérifiée grâce aux mesures de K' à pH très basique (pD = 12). En effet, les valeurs de K' augmentent alors pour devenir similaires à celle obtenue dans le cas de la petite amine. Une légère différence subsiste toujours, sûrement due à des effets de gêne stérique ou de déprotection partielle des amines précédemment évoquée.

4.2. Influence de la salinité

Le deuxième paramètre d'intérêt pour l'application étudié est la salinité. Pour étudier l'influence de la salinité sur l'association, un protocole similaire à celui défini précédemment a été utilisé, à la seule différence que du sel, en l'occurrence du chlorure de sodium (NaCl), a été ajouté à une concentration de 6,0 g/L, concentration d'intérêt pour les études menées en exploration pétrolière.

La **Figure 3.13** présente la variation de la constante d'équilibre apparente K' , avec ou sans sel, en fonction de la concentration en fonctions amine pour l'éthanolamine et les trois polyamines. Les mesures sont réalisées à 25°C et la molécule modèle utilisée est à nouveau le benzaldéhyde hydrosoluble 5.

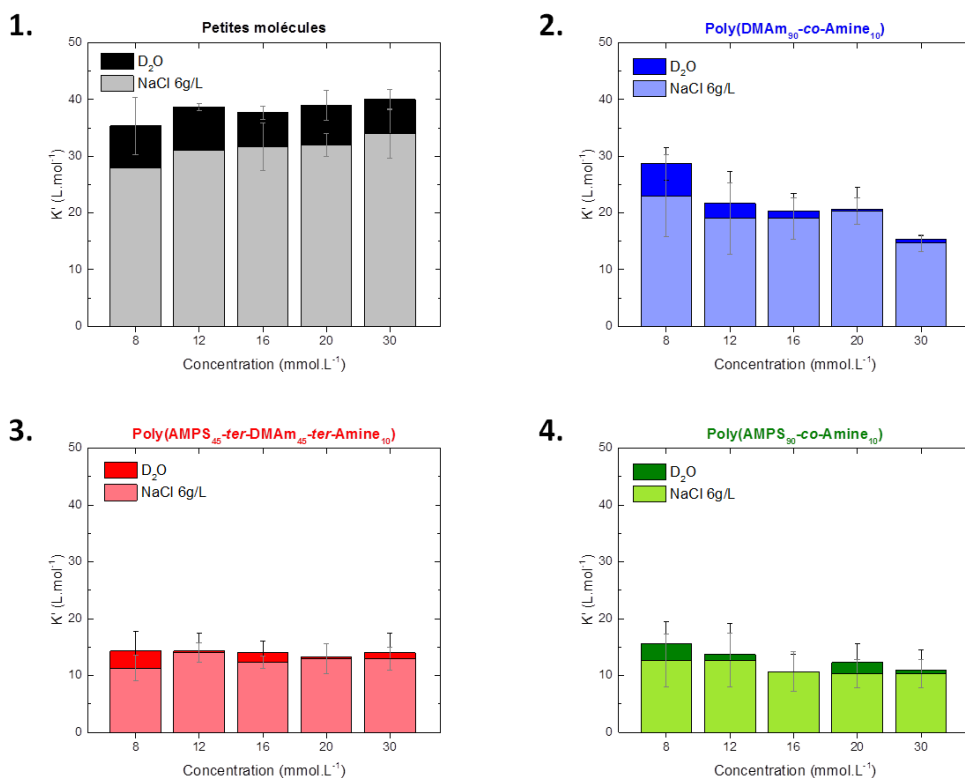


Figure 3.13 : Comparaison des valeurs mesurées de constantes d'association apparentes K' avec ou sans sel pour les molécules modèles (1.) et pour les trois poly(amines) (2. à 4.) à 25°C

Les résultats obtenus montrent alors que dans tous les cas étudiés, l'ajout de sel a un effet négatif sur l'association. Les valeurs de K' diminuent en moyenne de 17,9% pour les molécules modèles, de 9,8% pour le poly(DMAm₉₀-co-Amine₁₀), de 9,1% pour le poly(AMPS₄₅-ter-DMAm₄₅-ter-Amine₁₀) et de 9,9% pour le poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀).

Pour comprendre l'origine de cette diminution, une mesure de pH est réalisée sur les quatre solutions étudiées, dans l'eau et dans NaCl 6g/L. Une baisse de pH identique est alors observée pour les quatre polyamines à une concentration donnée en fonctions amine (20 mmol.L⁻¹) dans le cas de l'ajout de NaCl, responsable de la baisse de l'association (**Tableau 3.1**).

	<i>n</i> -butylamine	Poly(DMAM ₉₀ - <i>co</i> -Amine ₁₀)	Poly(DMAM ₄₅ - <i>ter</i> -AMPS ₄₅ - <i>ter</i> -Amine ₁₀)	Poly(AMPS ₉₀ - <i>co</i> -Amine ₁₀)
pH (H ₂ O)	11,48	10,42	10,10	10,06
pH (NaCl 6g/L)	11,28	10,19	9,84	9,90

Tableau 3.1 : Mesures du pH pour la *n*-butylamine et pour les trois polyamines étudiés à une concentration en fonctions amine de 20 mmol.L⁻¹, dans l'eau pure et dans NaCl 6g/L

4.3. Influence de la température

Enfin, le dernier paramètre étudié est la température. Pour connaître son influence sur l'association, des mesures de RMN ¹H en température ont été réalisées avec l'aide du Dr. Thomas Aubineau (équipe CMC, C3M). Pour cela, des cycles en températures, de 30 à 80°C, ont été appliqués à des solutions d'amines (éthanolamine et polyamines) en présence d'un équivalent de benzaldéhyde hydrosoluble 5. Un temps d'attente d'environ 15 minutes est observé entre chaque mesure afin de s'assurer autant que possible que la solution est à la température souhaitée et que la réaction est à l'équilibre. Les résultats obtenus sont détaillés dans la Figure 3.14.

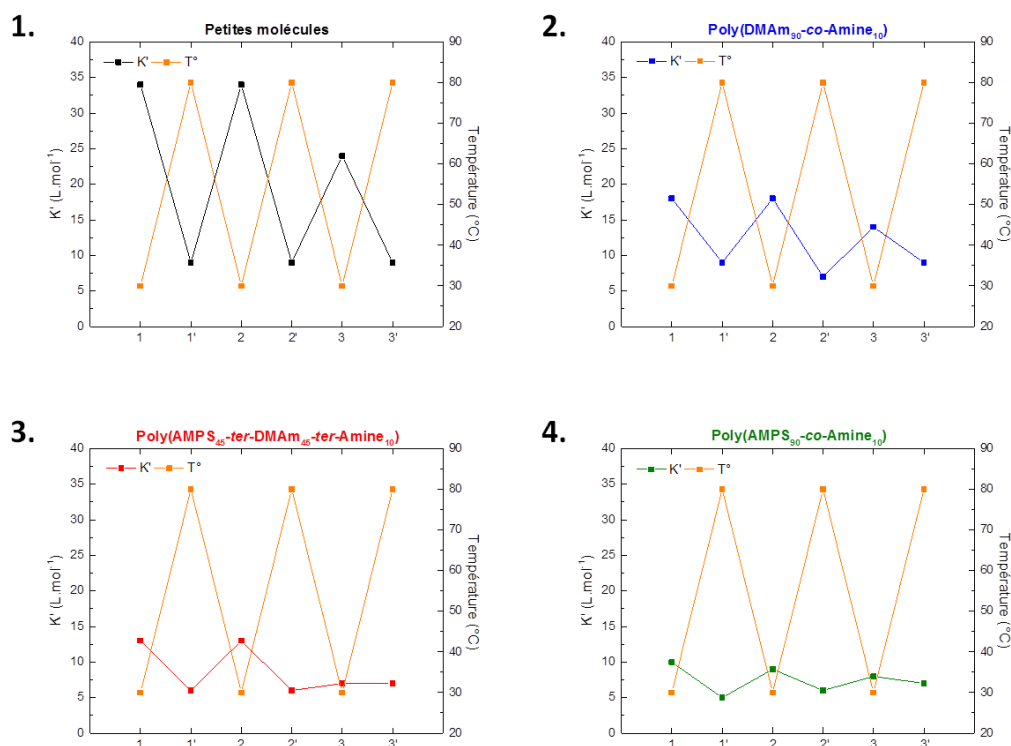


Figure 3.14 : Évolution de la constante d'équilibre apparente K' pour les molécules modèles (1.) et pour les trois polyamines (2. à 4.) suite à l'application de 3 cycles en température (30→80°C)

Deux conclusions peuvent être tirées des résultats obtenus ici. La première concerne l'influence de la température sur l'association. Lorsque celle-ci passe de 30°C à 80°C, une baisse importante de l'association est observée, reflétant un déplacement de l'équilibre vers l'hydrolyse des imines. Cependant, et c'est la seconde conclusion, cette baisse est réversible sur un cycle. Si l'on regarde les valeurs obtenues dans le cas de la petite amine, K' vaut initialement 34 L.mol⁻¹ à 30°C, chute à 9 L.mol⁻¹ à 80°C puis remonte à 34 L.mol⁻¹ à 30°C.

Peu importe le polyamine utilisé, cette remontée en association n'est valable que pour un cycle et n'apparaît plus lors du second cycle. Une des hypothèses émise pour expliquer ce résultat serait que l'augmentation de la température augmente l'acidification de la solution causée par la solubilisation du CO₂. Comme il sera montré plus en détail dans le chapitre suivant, la dissolution de CO₂ ambiant entraîne une diminution du pH, ce qui consomme des amines à la fois par réaction acido-basique et par formation de carbamates. Pour limiter ce phénomène, du Na₂CO₃ est ajouté dans la solution, à 0,01 mol.L⁻¹. L'ajout de ce sel permet alors de saturer la solution en ions CO₃²⁻, limitant ainsi la solubilisation du CO₂ ambiant. De nouvelles mesures sont alors réalisées avec cette solution (Figure 3.15).

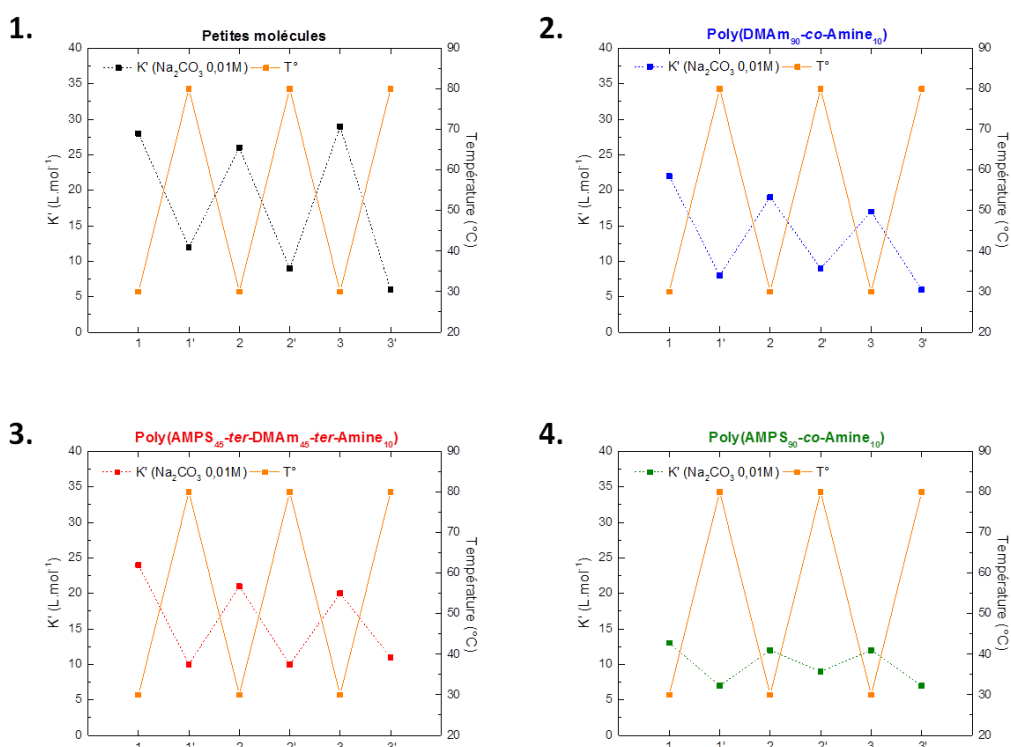


Figure 3.15 : Évolution de la constante d'équilibre apparente K' pour les molécules modèles (1.) et pour les trois polyamines (2. à 4.) suite à l'application de 3 cycles en température (30→80°C), en présence de Na₂CO₃ à 0,01M

En plus de limiter la solubilisation du CO₂ ambiant, l'ajout de Na₂CO₃ augmente le pH des solutions. En conséquence, de constantes d'équilibre apparentes K' légèrement plus importantes sont obtenues dans ces conditions. De plus, la réversibilité est cette fois présente au-delà du premier cycle, peu importe le polyamines ou l'amine utilisé. Par exemple, pour le poly(DMAm₄₅-*ter*-AMPS₄₅-*ter*-Amine₁₀) dans D₂O, K' passe de 13 à 6 L.mol⁻¹ après le deuxième chauffage à 80°C et ne remonte qu'à 7 L.mol⁻¹ lors de la mesure à 30°C qui s'en suit. Dans le cas de la solution de Na₂CO₃ à 0,01M, K' passe de 21 à 10 L.mol⁻¹ après le deuxième chauffage à 80°C et remonte à nouveau à 20 L.mol⁻¹ lors de la mesure suivante à 30°C.

5. Conclusion

Grâce à l'étude thermodynamique menée dans ce chapitre, nous avons une meilleure connaissance de l'effet de différents paramètres structuraux et environnementaux sur le taux d'association. Les nombreux paramètres étudiés ont notamment permis de mettre en lumière le comportement de la réaction d'association dans des conditions de pH, de salinité ou encore de température propres à l'application.

Si l'influence du rapport molaire s'avère difficile à évaluer, notamment pour des raisons d'effets hydrophobes liés à la structure du benzaldéhyde utilisé, il en ressort que le taux de charge porté par les polymères entraîne une différence de conformation de ces derniers en solution, ce qui influe fortement sur le taux d'association. Dans le cas où les polymères sont chargés, la valeur de la constante d'association apparente K' mesurée est alors constante, peu importe la concentration en fonctions amine, comme c'est le cas pour les molécules modèles. En revanche, l'utilisation de polymères neutres conduit à la formation de pelotes, ce qui entraîne des effets de concentration locale influant fortement sur l'évolution de K' avec la concentration en fonction. Le deuxième paramètre structural étudié, à savoir le taux de fonction, est lui aussi déterminant : plus le polymère utilisé possède de fonctions, plus la constante d'équilibre apparente mesurée est grande. Ce résultat sera d'une grande importance pour la mise au point des formulations aqueuses de polymères qui seront étudiées dans le chapitre suivant.

Concernant les paramètres environnementaux liés à l'application, le pH s'avère être le plus critique au regard de l'association. Une acidification de la solution entraîne en effet une baisse drastique de l'association, peu importe que l'amine soit liée au polymère ou non, tandis qu'une forte basicité permet d'augmenter fortement la constante d'équilibre apparente. Cette observation est notamment liée à la disponibilité des amines qui, en milieu basique, participent moins aux équilibres acido-basiques. Enfin, concernant l'effet de la salinité et de la température, une différence notable est observée entre le cas molécule-molécule et le cas polymère-molécule. La baisse d'association liée à la variation de ces paramètres est toujours plus faible lorsque l'amine est liée au polymère que lorsqu'elle est sous forme libre, ce qui peut laisser penser que cette baisse sera d'autant plus faible dans le cas des formulations de deux polymères complémentaires.

6. Références

1. Godoy-Alcántar, C.; Yatsimirsky, A. K.; Lehn, J. M., Structure-stability correlations for imine formation in aqueous solution. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2005**, *18* (10), 979-985.
2. Rubinstein, M.; Colby, R. H., *Polymer Physics*. OUP Oxford: **2003**.
3. Galster, H., *pH measurement: fundamentals, methods, applications, instrumentation*. VCH: **1991**.

Chapitre IV

Étude rhéologique des formulations aqueuses de polymères

Chapitre IV : Étude rhéologique des formulations aqueuses de polymères

1. Introduction.....	149
2. Mise en place des expériences.....	150
2.1 Préparation des mélanges.....	150
2.2 Mesure rhéologique des mélanges.....	150
3. Importance de l'ajout de Na₂CO₃.....	152
4. Influence de la concentration en polymères.....	154
5. Effets des paramètres structuraux.....	157
5.1 Effet du taux de charge et de la fonctionnalité.....	157
5.2 Effet de la masse molaire.....	165
6. Effets des paramètres liés à l'application.....	168
6.1 Effet du pH.....	168
6.2 Effet de la salinité.....	169
6.3 Effet de la température.....	171
7. Ajout d'une molécule compétitrice.....	176
7.1 Ajout dans la solution de polyamines.....	177
7.2 Ajout dans le gel préformé.....	178
8. Conclusion.....	181
9. Références.....	183

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, une étude approfondie de l'influence de la composition et de la fonctionnalité des copolymères complémentaires sur l'association des imines en phase aqueuse a été réalisée. L'influence du pH, de la température et de la force ionique ont également été étudiées. Ces résultats, essentiels à la compréhension des systèmes associatifs, ont été complétés par une étude rhéologique des copolymères complémentaires en solution, qui sera présentée dans ce chapitre. Pour développer un système efficace en récupération assistée du pétrole, un cahier des charges précis a été établi :

- Augmentation de la viscosité de formulations aqueuses (5 à 20 fois la viscosité de l'eau à 10s^{-1}) pour des concentrations massiques en polymères inférieures à 1% ;
- Stabilités chimique, thermique et mécanique des copolymères, notamment en fonction de la température (50 à 140°C), de la force ionique (salinité comprise entre 0.4 et 250 g/L), du pH et du taux de cisaillement ;
- Maintien du pouvoir viscosifiant des formulations à hautes températures et en milieu fortement ionique.

Dans un premier temps, les protocoles mis en place pour la préparation et l'analyse des solutions seront détaillés. Puis, les résultats obtenus pour le mélange de deux polymères complémentaires donnés seront présentés, avant que l'influence des paramètres structuraux des copolymères et des conditions propres à l'application ne soient discutées. Pour chaque paramètre étudié, un tableau présentera les données relatives aux polymères utilisés ainsi que le rapport stœchiométrique **R** entre les amines et les aldéhydes mis en solution.

2. Mise en place des expériences

2.1. Préparation des mélanges

La préparation des formulations influe fortement sur les propriétés finales de ces dernières. Il est donc essentiel de mettre au point un protocole permettant d'obtenir des résultats reproductibles qui reflètent les caractéristiques des systèmes étudiés. Bien que le lien imine soit réversible et échangeable, il est par exemple très important de créer des formulations qui soient homogènes.

Pour cela, des solutions de chaque polymère sont préparées séparément, à la concentration souhaitée. Le solvant utilisé est une solution de Na_2CO_3 , ce qui permet de tamponner les solutions à pH basique et de limiter la dissolution du CO_2 ambiant. Ceci influe très fortement sur les propriétés rhéologiques des formulations, comme cela sera détaillé dans ce chapitre. 24 heures après leur préparation, les deux solutions sont ensuite mélangées afin d'obtenir un mélange à la même concentration totale en polymère. Un temps d'attente de 24 heures supplémentaires est ensuite observé avant toute mesure en rhéologie, afin de s'assurer que le système est bien à l'équilibre.

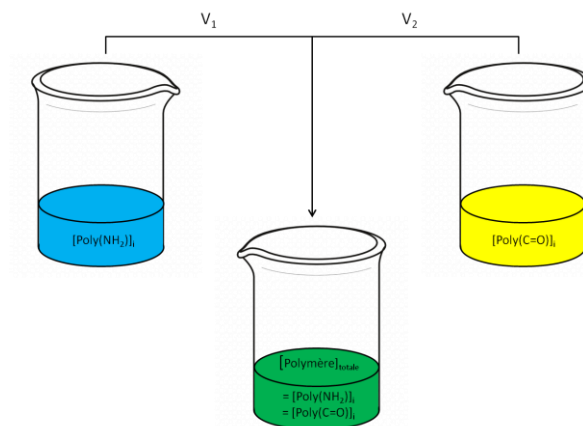


Figure 4.1 : Représentation schématique du protocole mis en place pour la préparation des mélanges

2.2. Mesure rhéologique des mélanges

Une fois les mélanges préparés, leurs propriétés rhéologiques sont étudiées à l'aide d'un rhéomètre MCR-302 d'Anton-Parr sur lequel est fixée une géométrie cône-plan (CP50-2/S) de diamètre 50 mm et de 2° d'angle (**Figure 4.2**).



Figure 4.2 : Rhéomètre (MCR-302) et géométrie (CP50-2/S) utilisés pour les mesures rhéologiques des formulations

D'un point de vue pratique, un excès d'échantillon est placé sur le plan en limitant le cisaillement du mélange lors de son introduction en utilisant une pipette en plastique coupée. Le cône est alors descendu à sa position de mesure (50 μm) et l'excès d'échantillon est retiré à l'aide d'un papier absorbant. Un temps d'attente d'une heure est alors respecté avant de commencer les mesures afin que l'échantillon relaxe les contraintes subies par son introduction dans le rhéomètre. En dehors des mesures faisant varier la température, l'échantillon est thermostaté à 20 °C grâce au plan inférieur à effet Peletier.

3. Importance de l'ajout de Na_2CO_3

Lors de l'étude de l'association en température, il a été démontré que l'ajout de Na_2CO_3 à une faible concentration de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ permet de maintenir plus longtemps les propriétés des formulations. En effet, lors des premières études, d'importants changements des propriétés furent observés peu de temps après la préparation des mélanges : les modules de conservation G' et de perte G'' des gels formés diminuant au cours du temps (Figure 4.3).

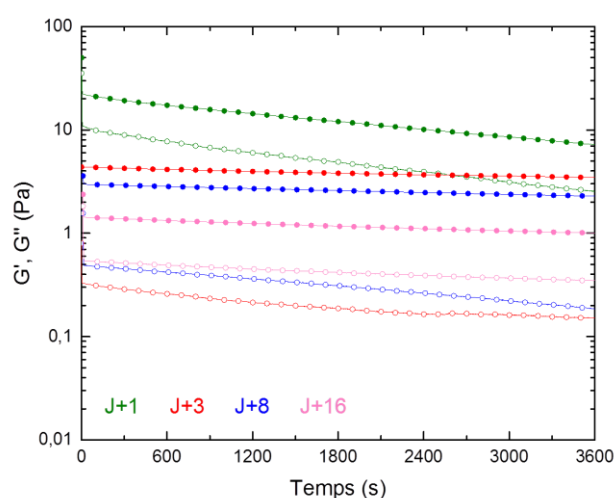


Figure 4.3 : Balayage dans le temps d'un mélange équimassique poly(AMPS₄₅-ter-DMAm₄₅-ter-Amine₁₀)/poly(DMAm₉₀-co-Aldéhyde₁₀) à 0,6 wt% à une fréquence de 1Hz et un taux de déformation de 1%

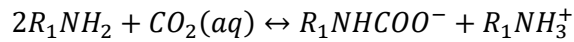
Cette diminution du module de conservation pourrait être liée à une diminution du pH, due à la dissolution du CO_2 ambiant dans la solution. Afin de vérifier cette hypothèse, une expérience simple a été réalisée. Deux solutions de poly(AMPS₄₅-ter-DMAm₄₅-ter-Amine₁₀) ont été préparées à la même concentration dans des flacons : l'un est resté fermé pendant 24 h, tandis que l'autre est resté exposé à l'air ambiant pendant le même temps. Le pH des deux solutions a été mesuré juste après dissolution du polymère, puis 24 heures après.

Après dissolution du polymère, le pH des deux solutions est identique et vaut 10. En revanche, une différence notable apparaît pour la mesure réalisée 24 heures après. Si le pH de la solution en flacon fermé est resté stable (9.99), celui de la solution exposée à l'air ambiant a fortement diminué, passant de 10 à 9.17. En effet, les solutions aqueuses d'amines peuvent piéger du CO_2 , entraînant une acidification de la solution¹ selon la séquence réactionnelle détaillée ci-dessous :

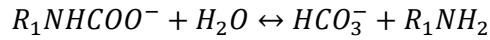
- Solubilisation du CO₂ dans la solution :



- Réaction avec les amines primaires :



- Hydrolyse du carbamate :



Pour les formulations de copolymères associatifs étudiées, l'obtention d'un pH basique est uniquement due à la présence des amines. Par conséquent, même si l'hydrolyse du carbamate permet de reformer une amine primaire, une partie de celles-ci restent protonées, entraînant donc une diminution du pH.

Pour résoudre ce problème, il est possible d'ajouter du Na₂CO₃ dans la solution. La présence de ce sel permet de limiter la solubilisation du CO₂, mais également de tamponner les solutions et ainsi de s'assurer que toutes les formulations étudiées sont au même pH. Pour évaluer l'efficacité de cette solution sur les formulations associatives, un balayage en fréquence a été réalisé sur un mélange équimassique poly(AMPS₈₃-co-Amine₁₇)/poly(DMAM₉₀-co-Aldéhyde₁₀) à 1,0 wt% dans une solution de Na₂CO₃ à 0,01 mol.L⁻¹ 24 heures après sa préparation, puis 1 mois après (**Figure 4.4**). Les résultats obtenus sont en tous points similaires et confirment donc que l'ajout de Na₂CO₃ dans les formulations permet de s'affranchir des problèmes d'acidification par le CO₂ ambiant. Il est ainsi possible d'obtenir des formulations stables sur le long terme dans les conditions ambiantes.

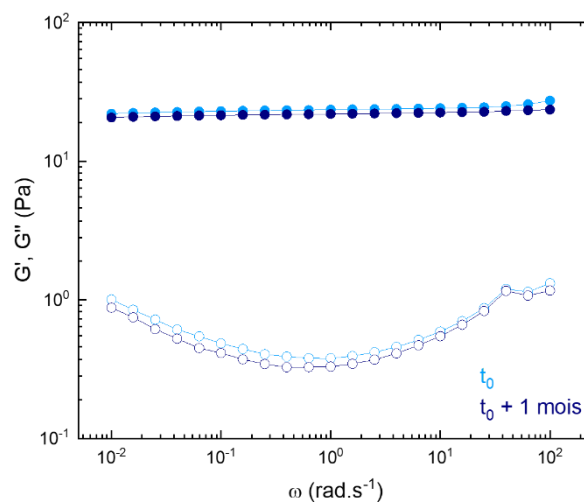


Figure 4.4 : Spectres fréquentiels pour le mélange équimassique poly(AMPS₈₃-co-Amine₁₇)/poly(DMAM₉₀-co-Aldéhyde₁₀) à 1,0 wt% et [Na₂CO₃] = 0,01 M à t₀ et t₀ + 1 mois

4. Influence de la concentration en polymères

Un des paramètres influant le plus sur les propriétés rhéologiques d'une solution de polymères est la concentration en polymères. Plus cette dernière est grande, plus la viscosité de la solution augmente. Cette augmentation n'est cependant pas linéaire : l'augmentation de la concentration entraîne une augmentation des interactions inter-chaînes, ce qui a pour conséquence d'augmenter d'autant plus la viscosité. Cette observation a notamment été mise en évidence par *Rubinstein* et *Colby* via l'étude de la viscosité spécifique (Équation 4.1) d'une solution de poly(oxyde d'éthylène) dans l'eau en fonction de la concentration (Figure 4.5).² La représentation des résultats obtenus en échelle logarithmique permet de mettre en évidence plusieurs ruptures de pentes correspondant à des phénomènes physiques précis :

- Une pente de 1 correspond au **régime dilué** : les chaînes sont sous forme de pelotes en solution et sont assez éloignées les unes des autres pour ne pas interagir entre elles.
- A partir d'une certaine concentration, la pente passe de 1 à 2 : c'est la concentration de recouvrement c^* qui marque la transition entre le régime dilué et le **régime semi-dilué**. A partir de cette concentration, les chaînes de polymère sont toujours sous forme de pelotes mais sont assez proches pour entrer en contact.
- La seconde rupture de pente correspond à la concentration d'enchevêtrement C_e et marque le passage du régime semi-dilué au **régime enchevêtré**. Passée cette concentration, les chaînes sont interpénétrées et leurs mouvements sont fortement influencés par celui des autres chaînes. Cela a pour conséquence d'influer fortement sur la viscosité de la solution, d'où le passage d'une pente de 2 à $14/3$.

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} \quad [4.1]$$

Équation 4.1 : Calcul de la viscosité spécifique

avec η la viscosité de la solution et η_0 celle du solvant.

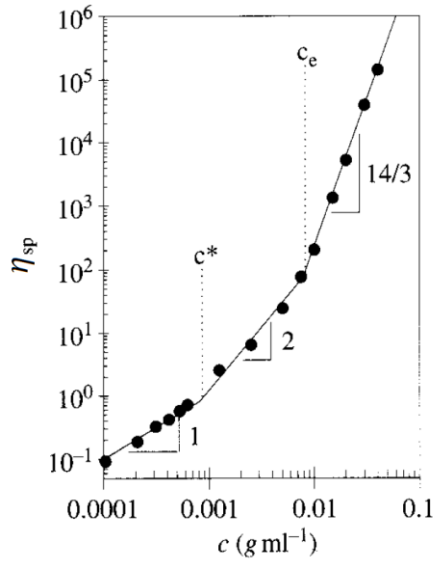


Figure 4.5 : Influence de la concentration sur la viscosité spécifique d'une solution de poly(oxyde d'éthylène) dans l'eau à 25 °C ($M_w = 5,0 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)²

Des mesures similaires ont été réalisées avec le poly(DMAm-co-Amine). Dans ce cas, les valeurs théoriques des pentes peuvent être retrouvées expérimentalement (Chapitre III, Figures 8B. et 8C.). La situation est tout autre lorsque le polymère est chargé, comme c'est le cas des copolymères d'AMPS. L'évolution de la viscosité spécifique en fonction de la concentration est alors différente, et fortement affecté par la présence de sel dans la solution (Figure 4.6).

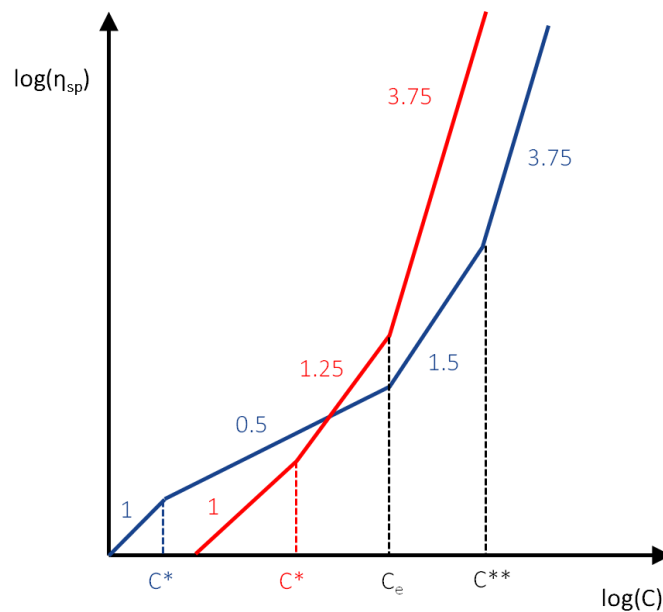


Figure 4.6 : Schéma récapitulatif des lois viscosité-concentration pour des polyélectrolytes, en absence de sel (bleu) et pour des hautes concentrations en sel (rouge) (d'après ³)

Dans le cas des formulations associatives, l'influence de la concentration est d'autant plus forte qu'elle permet de passer d'un état liquide à un état gel avec une faible variation de concentration. A titre d'exemple, le mélange poly($\text{AMPS}_{83}\text{-co-Amine}_{17}$)/poly($\text{DMAm}_{90}\text{-co-Aldéhyde}_{10}$) a été étudié à différentes concentrations (entre 0,1 et 1,0 wt%) (**Figure 4.7**). Jusqu'à une concentration de 0,5 wt%, les mélanges viscosifient mais restent liquides. En revanche, pour des concentrations supérieures, les mélanges gélifient et les modules sont d'autant plus grands que la concentration augmente (**Figure 4.8B**).

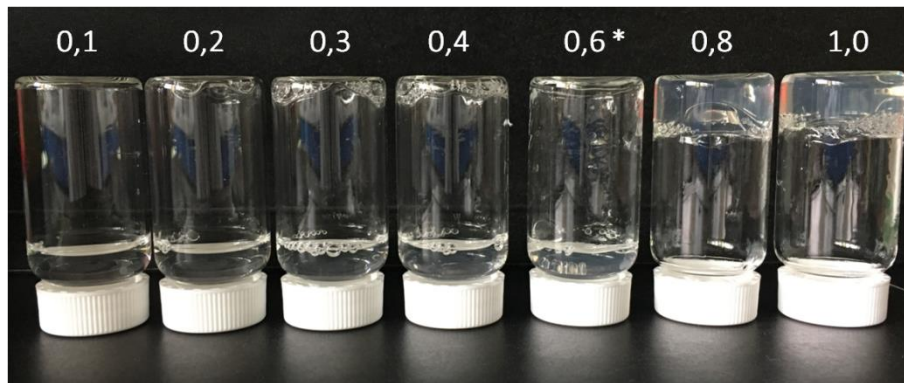


Figure 4.7 : Suivi visuel de mélanges équimassiques poly($\text{AMPS}_{83}\text{-co-Amine}_{17}$)/poly($\text{DMAm}_{90}\text{-co-Aldéhyde}_{10}$) à différentes concentrations totales en polymères (en wt%) dans $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,01\text{M}$ (*l'échantillon à 0,6wt% gélifie mais s'écoule toutefois dans ces conditions)

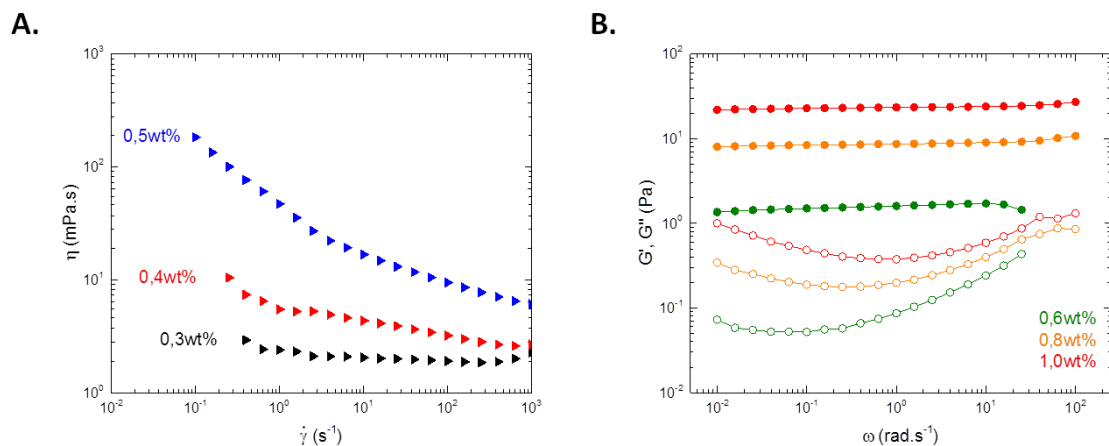


Figure 4.8 : **A.** Courbes d'écoulement en fonction du taux de cisaillement pour des mélanges équimassiques poly($\text{AMPS}_{83}\text{-co-Amine}_{17}$)/poly($\text{DMAm}_{90}\text{-co-Aldéhyde}_{10}$) à différentes concentrations dans $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,01\text{M}$. **B.** Spectres fréquentiels pour des mélanges équimassiques poly($\text{AMPS}_{83}\text{-co-Amine}_{17}$)/poly($\text{DMAm}_{90}\text{-co-Aldéhyde}_{10}$) à différentes concentrations dans $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,01\text{M}$

5. Effets des paramètres structuraux

L'un des attraits du système développé au cours de cette thèse est la possibilité de synthétiser les polymères à façon, en faisant varier la composition, la fonctionnalité et la masse molaire des copolymères, ainsi que le rapport stœchiométrique entre les fonctions complémentaires amine et aldéhyde. Comme il sera montré dans cette partie, ces paramètres permettent de moduler les propriétés des formulations.

5.1. Effet du taux de charge et de la fonctionnalité

Le premier paramètre structural dont l'influence a été étudiée est le taux de charge des polymères complémentaires. Parmi les différents monomères qui composent le système développé, les deux monomères sélectionnés pour le squelette principal des polymères diffèrent notamment par leur charge : le DMAM est un monomère neutre tandis que l'AMPS est un monomère chargé. Lors de l'étude de l'association, la présence d'AMPS n'a pas montré d'intérêt particulier quant à la résistance du lien imine vis-à-vis du pH, de la force ionique ou de la température. L'étude réalisée dans ce chapitre vise à évaluer l'influence du taux de charge sur les propriétés rhéologiques des mélanges. La **Figure 4.9** ci-dessous présente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des mélanges équimassiques à une concentration totale en polymères de 0,6 wt% (**Tableau 4.1**). La concentration en fonctions amine est comparable pour toutes les formulations et la principale différence entre les trois formulations est le taux de charge du polyamine. Le polyaldéhyde complémentaire utilisé est quant à lui un poly(DMAM₉₀-CO-Aldéhyde₁₀).

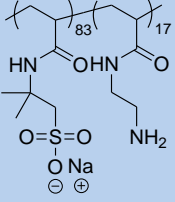
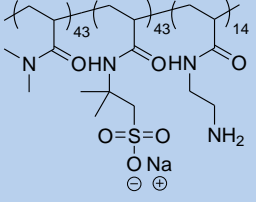
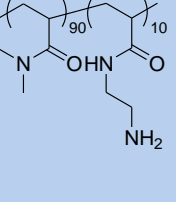
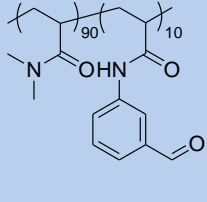
Poly(-NH ₂) 100%	Poly(-NH ₂) 50%	Poly(-NH ₂) 0%	Poly(-C=O)
			
$M_w = 3,54 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 1,69$	$M_w = 2,42 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 2,06$	$M_w = 1,19 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 1,40$	$M_w = 2,34 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 1,48$
$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; [-NH ₂] = 2,44 mmol/L	$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; [-NH ₂] = 2,68 mmol/L	$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; [-NH ₂] = 2,99 mmol/L	$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; [-C=O] = 2,82 mmol/L
R = 0,865	R = 0,950	R = 1,06	-

Tableau 4.1 : Données relatives aux polymères et aux formulations utilisés pour étudier l'effet du taux de charge (C_m représente la concentration massique dans la formulation, [-NH₂] et [-C=O] les concentrations en fonctions dans la formulation et **R** le rapport stœchiométrique $\frac{n_{NH_2}}{n_{C=O}}$)

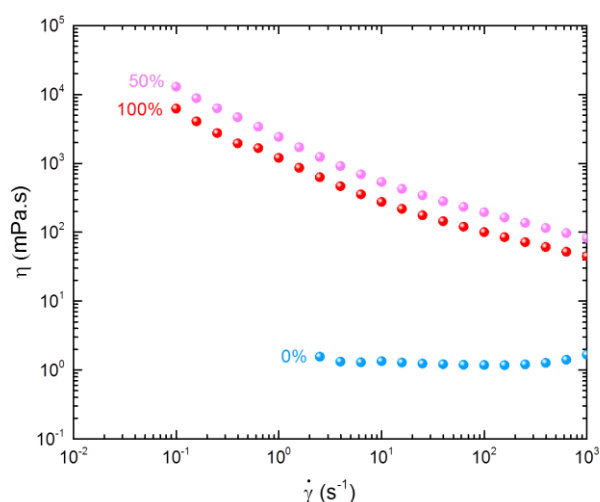
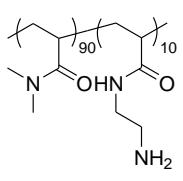
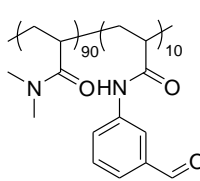
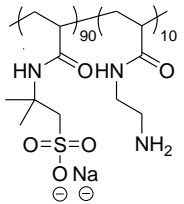
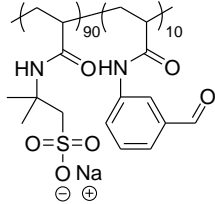
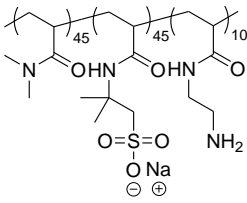
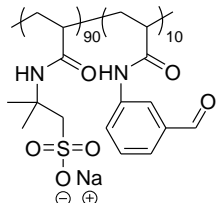
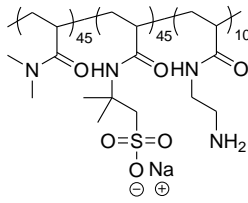
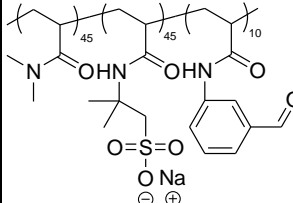
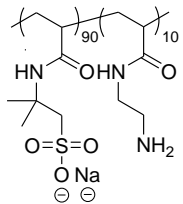
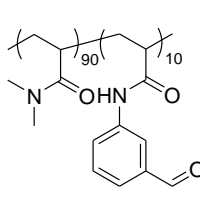
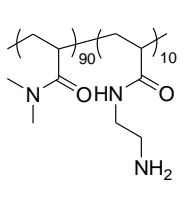
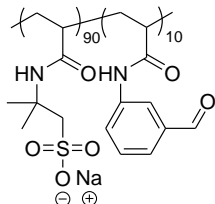


Figure 4.9 : Courbes d'écoulement de trois mélanges pour lesquels le polyamine diffère par le taux de charge, à une concentration massique totale en polymères constante de 0,6 wt% dans $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,01\text{M}$

Les courbes d'écoulement montrent l'existence de deux domaines de viscosification : un premier entre 1 et 3 mPa.s et un second au-delà de 100 mPa.s. Dans le premier domaine se trouve le mélange composé de deux polymères complémentaires neutres. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, la conformation des chaînes non chargées est sous forme de pelote. Par conséquent, à une concentration donnée, ces polymères n'ont pas le même impact sur la viscosité que des polymères chargés qui, par effet de répulsions électrostatiques, sont beaucoup plus dépliés en solution, conduisant également à un plus grand nombre d'associations intermoléculaires. Par conséquent, lorsqu'un des deux polymères est chargé, l'impact sur la viscosité est beaucoup plus important, d'où l'existence du second domaine.

Une nouvelle étude a ensuite été réalisée en gardant le taux de fonction constant (10 mol%) pour l'ensemble des polymères (amines et aldéhydes) et en faisant varier le taux de charge en incorporant plus ou moins d'AMPS (**Tableau 4.2**). La concentration totale en polymères dans les formulations est maintenue à 0,6 wt% et les résultats obtenus sont présentés en **Figure 4.10**.

Mélange turquoise		Mélange noir	
Poly(-NH ₂) 0%	Poly(-C=O) 0%	Poly(-NH ₂) 100%	Poly(-C=O) 100%
			
$M_w = 1,19 \cdot 10^5$ g/mol ; $\bar{D} = 1,40$	$M_w = 2,34 \cdot 10^5$ g/mol ; $\bar{D} = 1,48$	$M_w = 2,85 \cdot 10^5$ g/mol ; $\bar{D} = 1,58$	$M_w = 3,60 \cdot 10^5$ g/mol ; $\bar{D} = 4,39$
$C_m = 0,3$ wt% ; [-NH ₂] = 2,99 mmol/L	$C_m = 0,3$ wt% ; [-C=O] = 2,82 mmol/L	$C_m = 0,3$ wt% ; [-NH ₂] = 1,38 mmol/L	$C_m = 0,3$ wt% ; [-C=O] = 1,34 mmol/L
R = 1,06		R = 1,03	
Mélange rouge		Mélange vert	
Poly(-NH ₂) 50%	Poly(-C=O) 100%	Poly(-NH ₂) 50%	Poly(-C=O) 50%
			
$M_w = 2,42 \cdot 10^5$ g/mol ; $\bar{D} = 2,06$	$M_w = 3,60 \cdot 10^5$ g/mol ; $\bar{D} = 4,39$	$M_w = 2,42 \cdot 10^5$ g/mol ; $\bar{D} = 2,06$	$M_w = 4,40 \cdot 10^5$ g/mol ; $\bar{D} = 4,83$
$C_m = 0,3$ wt% ; [-NH ₂] = 1,89 mmol/L	$C_m = 0,3$ wt% ; [-C=O] = 1,34 mmol/L	$C_m = 0,3$ wt% ; [-NH ₂] = 1,89 mmol/L	$C_m = 0,3$ wt% ; [-C=O] = 1,82 mmol/L
R = 1,41		R = 1,04	
Mélange gris		Mélange bleu	
Poly(-NH ₂) 100%	Poly(-C=O) 0%	Poly(-NH ₂) 0%	Poly(-C=O) 100%
			
$M_w = 2,85 \cdot 10^5$ g/mol ; $\bar{D} = 1,58$	$M_w = 2,34 \cdot 10^5$ g/mol ; $\bar{D} = 1,48$	$M_w = 1,19 \cdot 10^5$ g/mol ; $\bar{D} = 1,40$	$M_w = 3,60 \cdot 10^5$ g/mol ; $\bar{D} = 4,39$
$C_m = 0,3$ wt% ; [-NH ₂] = 1,38 mmol/L	$C_m = 0,3$ wt% ; [-C=O] = 2,82 mmol/L	$C_m = 0,3$ wt% ; [-NH ₂] = 2,99 mmol/L	$C_m = 0,3$ wt% ; [-C=O] = 1,34 mmol/L
R = 0,489		R = 2,23	

Mélange violet		Mélange rose	
Poly(-NH ₂) 25%	Poly(-C=O) 25%	Poly(-NH ₂) 50%	Poly(-C=O) 0%
$M_w = 2,10 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $\bar{D} = 2,00$	$M_w = 3,54 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $\bar{D} = 3,85$	$M_w = 2,42 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $\bar{D} = 2,06$	$M_w = 2,34 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $\bar{D} = 1,48$
$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; [-NH ₂] = 2,41 mmol/L	$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; [-C=O] = 2,21 mmol/L	$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; [-NH ₂] = 1,89 mmol/L	$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; [-C=O] = 2,82 mmol/L
R = 1,09		R = 0,670	

Tableau 4.2 : Composition des mélanges préparés pour l'étude de l'influence du taux de charge sur la viscosification des formulations

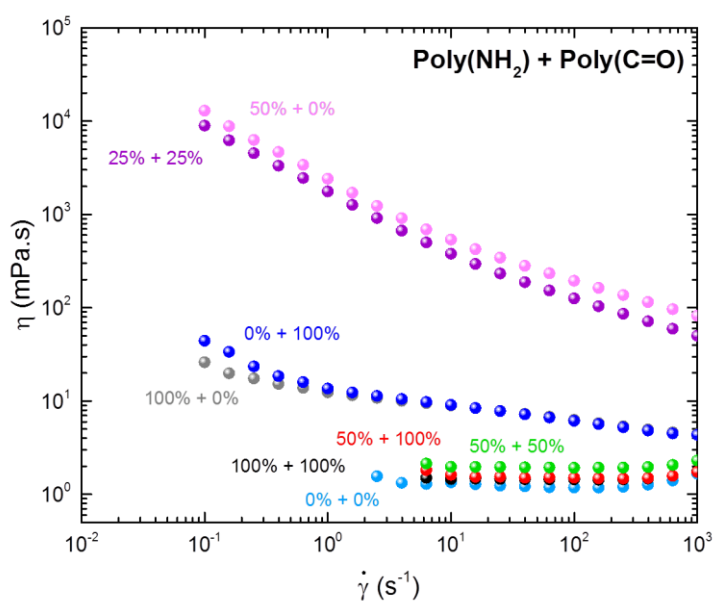


Figure 4.10 : Courbes d'écoulement en fonction du taux de cisaillement de mélanges présentant différents taux de charge et une concentration massique totale en polymères constante de 0,6 wt% dans [Na₂CO₃] = 0,01M

Les résultats obtenus montrent alors que le taux de charge a une très forte influence sur les propriétés des mélanges. Plusieurs des formulations étudiées voient leur courbe d'écoulement rejoindre le premier domaine précédemment décrit, compris entre 1 et 3 mPa.s. On remarque alors que ces mélanges sont tous constitués de copolymères complémentaires fortement chargés. Ce résultat semble donc être la conséquence des répulsions électrostatiques opérant entre des copolymères

complémentaires présentant tous deux des taux de charge élevés (*i.e.* à partir de 50%). Cependant, l'utilisation de polymères complémentaires chargés n'est pas incompatible avec un fort effet viscosifiant, comme l'indique la courbe d'écoulement du mélange 25%+25%. Pour cette formulation, les deux polymères complémentaires contiennent environ 25 mol% d'AMPS chacun (22,5 mol% d'AMPS chacun, précisément). La courbe d'écoulement de ce mélange se trouve dans le second domaine, au-delà de 100 mPa.s, indiquant qu'avec un tel taux de charge, les polymères sont assez chargés pour être dépliés en solution, mais pas trop pour ne pas s'associer à cause des effets de répulsions électrostatiques. Si la viscosité des mélanges peut être modulée en jouant sur le taux de charge des polymères utilisés (**Figure 4.11**), le taux de fonction semble lui aussi être un paramètre clé.

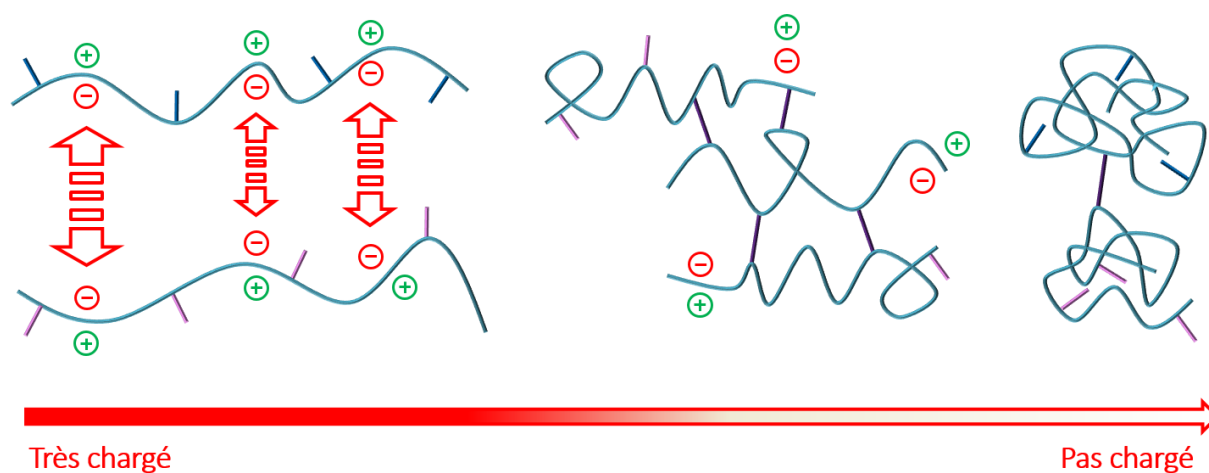


Figure 4.11 : Représentation schématique de la conformation et de l'association possible des chaînes en fonction de leurs taux de charge

Sur le **Tableau 4.2** figure également le rapport stœchiométrique **R** de chacun des mélanges, ainsi que la concentration en fonctions associatives. S'il paraît délicat de définir précisément l'impact de **R** sur la viscosification des mélanges, il apparaît clairement que la concentration joue un rôle prépondérant. Cette dernière est notamment modifiée lorsque le taux de charge des polymères est modulé en maintenant constante la fonctionnalité des copolymères. Cette observation permet notamment d'expliquer la différence existant entre les mélanges 100%+0% (courbe grise) et 50%+0% (courbe rose). Comme expliqué précédemment, l'utilisation de polymères chargés permet d'impacter fortement la viscosité des mélanges du fait de leurs conformations dépliées en solution. Par conséquent, à concentrations égales, la viscosité pour ces deux mélanges devrait être similaire. Cependant, due à la différence de masses molaires importantes entre les monomères DMAm ($M = 99,1 \text{ g/mol}$) et AMPS-Na ($M = 229 \text{ g/mol}$), la concentration en fonctions amine est différente pour les deux mélanges,

1,38 mmol.L⁻¹ pour le poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀) contre 1,89 mmol.L⁻¹ pour le poly(DMAm₄₅-ter-AMPS₄₅-ter-Amine₁₀), alors que les deux copolymères amine présentent une fonctionnalité de 10%. Pour se rendre compte de l'impact du taux de fonction, il convient alors de comparer la courbe d'écoulement obtenue ici avec le mélange 100%+0%, avec celle du mélange 100%+0% précédemment étudié, pour lequel le polyamine présentait un taux de fonctions plus important (17mol% contre 10mol%) (**Figure 4.12**). L'effet de viscosification est alors beaucoup plus important pour ce dernier, ce qui prouve l'influence du taux de fonction sur la viscosité des formulations.

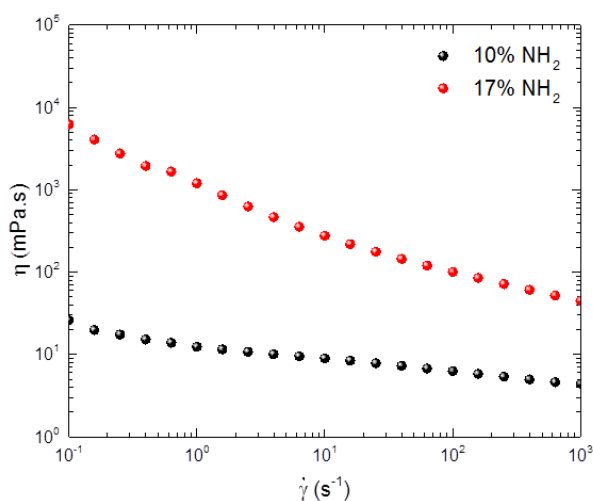


Figure 4.12 : Courbes d'écoulement en fonction du taux de cisaillement pour des mélanges équimassiques (0,6wt%) entre des polyamines chargés à 100% mais avec des taux de fonctions différents, et un polyaldéhyde neutre [Na₂CO₃] = 0,01M

Dans le cas où les deux polymères complémentaires sont fortement chargés, nous avons avancé l'hypothèse selon laquelle le faible impact sur la viscosification des mélanges est dû à des effets de répulsions électrostatiques qui ne sont pas favorables à l'association. Cependant, des différences de concentrations en fonctions associatives apparaissent également ici : pour le poly(DMAm₉₀-co-Aldéhyde₁₀), la concentration en fonctions aldéhyde pour une concentration massique de 0,3 wt% est de 2,82 mmol.L⁻¹ contre 1,34 mmol.L⁻¹ pour le poly(AMPS₉₀-co-Aldéhyde₁₀). Pour vérifier cette hypothèse, des mesures ont été réalisées avec des mélanges entre un polyaldéhyde chargé à 100% et des polyamines chargés à 100 et 50% et dont les taux de fonction ont été augmentés (**Figure 4.13**).

Poly(-NH ₂) 10mol%	Poly(-NH ₂) 17mol%	Poly(-C=O)
--------------------------------	--------------------------------	------------

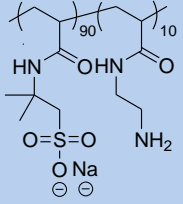
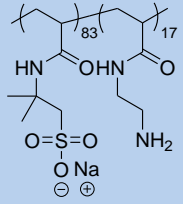
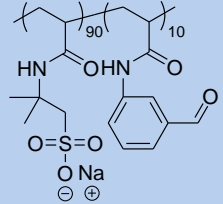
		
$M_w = 2,85 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 1,58$	$M_w = 3,54 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 1,69$	$M_w = 3,60 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 4,39$
$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; $[-\text{NH}_2] = 1,38 \text{ mmol/L}$	$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; $[-\text{NH}_2] = 2,44 \text{ mmol/L}$	$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; $[-\text{C=O}] = 1,34 \text{ mmol/L}$
R = 1,03	R = 1,82	-

Tableau 4.3 : Données relatives aux polymères utilisés pour étudier l'effet du taux de fonction (Figure 4.13A.)

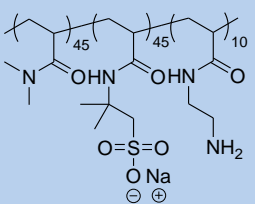
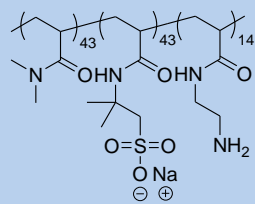
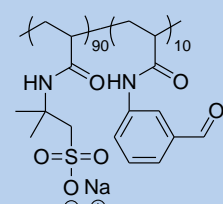
Poly(-NH ₂) 10mol%	Poly(-NH ₂) 14mol%	Poly(-C=O)
		
$M_w = 2,42 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 2,06$	$M_w = 2,28 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 1,68$	$M_w = 3,60 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 4,39$
$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; $[-\text{NH}_2] = 1,89 \text{ mmol/L}$	$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; $[-\text{NH}_2] = 2,68 \text{ mmol/L}$	$C_m = 0,3 \text{ wt\%}$; $[-\text{C=O}] = 1,34 \text{ mmol/L}$
R = 1,41	R = 2,00	-

Tableau 4.4 : Données relatives aux polymères utilisés pour étudier l'effet du taux de fonction (Figure 4.13B.)

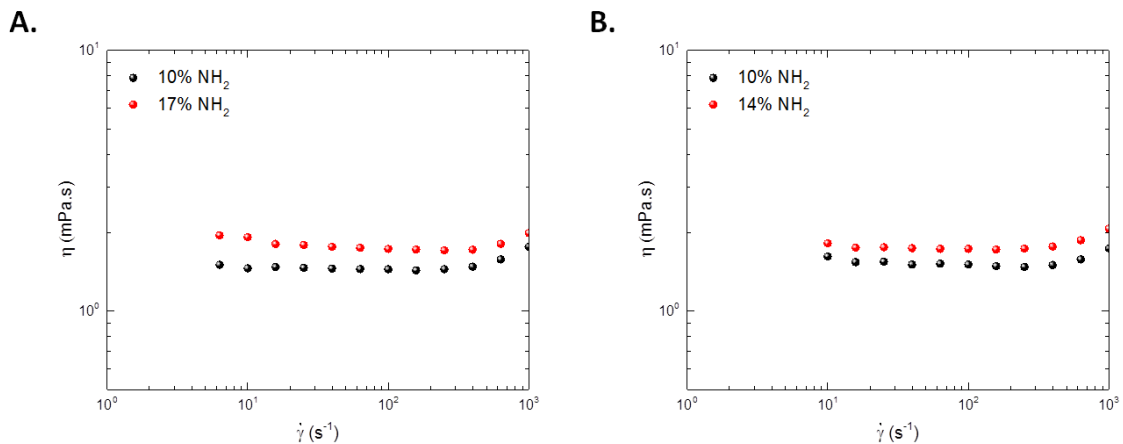


Figure 4.13 : A. Courbes d'écoulement en fonction du taux de cisaillement pour des mélanges équimassiques poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀)/poly(AMPS₉₀-co-Aldéhyde₁₀) (●) et Poly(AMPS₈₃-co-Amine₁₇)/Poly(AMPS₉₀-co-Aldéhyde₁₀) (●) à 0,6wt% dans

[Na₂CO₃] = 0,01M **B.** Courbes d'écoulement en fonction du taux de cisaillement pour des mélanges équimassiques poly(AMPS_{45-ter}-DMAM_{45-ter}-Amine₁₀)/poly(AMPS_{90-co}-Aldéhyde₁₀) (●) et poly(AMPS_{43-ter}-DMAM_{43-ter}-Amine₁₄)/poly(AMPS_{90-co}-Aldéhyde₁₀) (●) à 0,6wt% dans [Na₂CO₃] = 0,01M

Ces résultats confirment que l'augmentation de la concentration totale en fonctions associatives (par augmentation de la fonctionnalité des copolymères associatifs) ne permet pas d'augmenter la viscosité des mélanges incorporant deux polymères complémentaires très chargés. Ainsi, la répulsion électrostatique semble être à l'origine de la faible viscosification dans ces cas.

Forts de ces résultats, deux nouveaux polymères moins fonctionnalisés ont été synthétisés : le poly(AMPS_{98-co}-Amine₂) et le poly(DMAM_{98-co}-Aldéhyde₂). L'ensemble des poly(AMPS-co-Amine) et des poly(DMAM-co-Aldéhyde) ont été combinés afin d'établir un profil rhéologique (viscosité à un taux de cisaillement donné en fonction de la concentration) mettant en lumière l'influence du taux de fonction sur les propriétés des mélanges (**Figure 4.14**). Pour cette étude, tous les polyamines sont entièrement chargés et les polyaldéhydes entièrement neutres. Afin de mettre en évidence l'augmentation de viscosité dû à l'association des copolymères complémentaires, un mélange de référence non-associatif dans lequel le polyamine est remplacé par un poly(AMPS₁₀₀) a également été étudié.

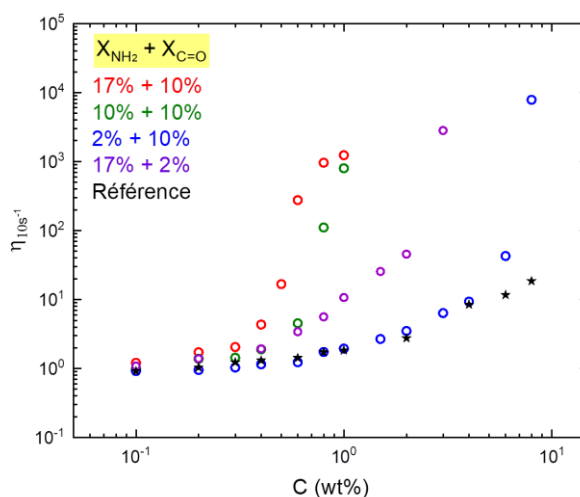


Figure 4.14 : Profils rhéologiques, en fonction de la concentration totale en polymères, de différents mélanges équimassiques de polyamines chargés et de polyaldéhydes neutres présentant différents taux de fonctions

Les résultats montrent alors que plus la fonctionnalité des polymères complémentaires est grande, plus la rupture de pente est abrupte. Cependant, cette rupture de pente apparait pour des concentrations similaires (environ 0,3wt%), peu importe le taux de fonction. Cela s'explique par le fait

que la nature des copolymères utilisés est le même dans tous les mélanges, à savoir un polyamine 100% chargé et un polyaldéhyde neutre. La concentration globale à laquelle les associations se créent est donc sensiblement la même. En revanche, le taux de fonction permet de moduler l'augmentation de la viscosité au-dessus de cette concentration critique.

Nous avons donc démontré qu'il était possible de moduler les profils rhéologiques en ajustant simplement la composition et la fonctionnalité des copolymères complémentaires. D'un point de vue pratique, l'utilisation de copolymères plus fonctionnalisés permet de diminuer la concentration en polymère pour atteindre une viscosité donnée.

5.2. Effet de la masse molaire

Le dernier paramètre structural étudié est la longueur des chaînes des copolymères. Pour cela, un mélange composé d'un polyamine 100% chargé et d'un polyaldéhyde neutre est utilisé. Deux nouveaux polymères ont été synthétisés pour cette étude : un polyamine de plus grande masse molaire ($M_w = 6,50.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$, contre $2,85.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ pour le polyamine initial, respectivement appelés G_{NH_2} et P_{NH_2}) et un polyaldéhyde de plus grande masse molaire ($M_w = 4,40.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$, contre $2,34.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ pour le polyaldéhyde initial, respectivement appelés $G_{\text{C=O}}$ et $P_{\text{C=O}}$). Pour cela, les conditions de polymérisation ont été légèrement modifiées. Pour augmenter la longueur des chaînes, il faut augmenter leur degré de polymérisation (DP_n). dans le cas d'une polymérisation radicalaire conventionnelle, le DP_n instantané correspond au rapport des vitesses de polymérisation v_p et de terminaison v_t (Équations 4.2, 4.3 et 4.4).

$$DP_n = \frac{v_p}{v_t} \quad [4.2]$$

Équation 4.2 : Degré de polymérisation instantané pour une polymérisation radicalaire conventionnelle (DP_n)

$$v_p = k_p[M][R\cdot] \quad [4.3]$$

Équation 4.3 : Vitesse de polymérisation pour une polymérisation radicalaire conventionnelle

$$v_t = 2k_t[R\cdot]^2 \quad [4.4]$$

Équation 4.4 : Vitesse de terminaison pour une polymérisation radicalaire conventionnelle

L'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) permet de relier la concentration en centres actifs $[R\cdot]$ à la concentration en amorceur $[A]$ (Équation 4.5).

$$[R\cdot] = \sqrt{\frac{fk_d[A]}{k_t}} \quad [4.5]$$

Équation 4.5 : Concentration en radicaux à l'état stationnaire

avec $[R\cdot]$ la concentration en radicaux propageants, f facteur d'efficacité de l'amorceur, k_d la constante de vitesse de dissociation de l'amorceur, $[A]$ la concentration en amorceur et k_t la constante de vitesse de terminaison.

En remplaçant $[R\cdot]$ dans les équations de vitesse de polymérisation et de terminaison, on s'aperçoit alors que la concentration en amorceur a un effet plus important sur la seconde que sur la première, car la vitesse de terminaison dépend du carré de la concentration en centres actifs. En reprenant le calcul du degré de polymérisation, il apparaît alors que diminuer la concentration en amorceur permet d'augmenter la valeur du DP_n , et par conséquent augmenter la longueur des chaînes formées. La concentration en amorceur a donc été divisée par 10 (1/10.000 contre 1/1.000), tandis que la concentration en monomère a été multipliée par 1,5 (30wt% contre 20wt%), afin de garder une vitesse de polymérisation raisonnable. Cette dernière modification, contribuera également à augmenter le DP_n des copolymères formés (Équations 4.2 et 4.3).

Les quatre polymères à disposition ont ensuite été combinés et les profils rhéologiques des formulations obtenues sont détaillés dans la **Figure 4.15** ci-dessous.

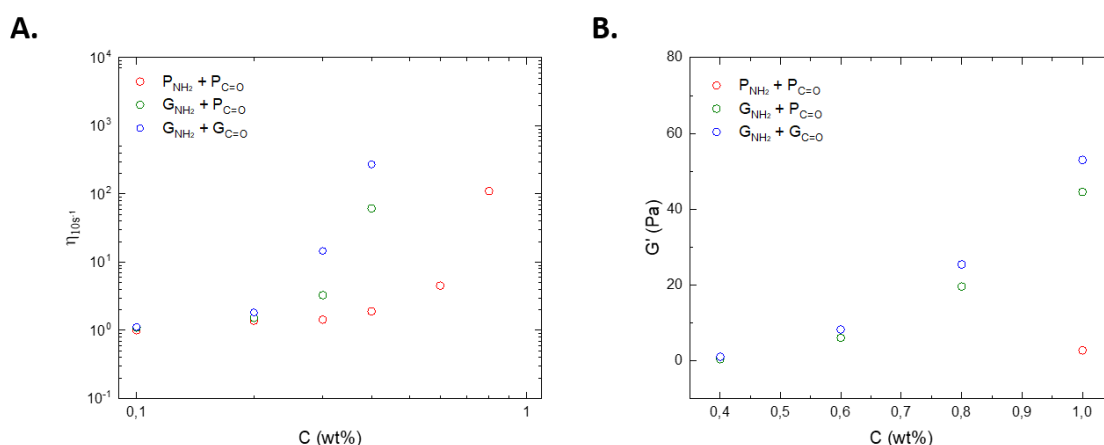


Figure 4.15 : Profils rhéologiques de différents mélanges de polymères de tailles différentes (P = *petit* ; G = *grand*) en fonction de la concentration (A. Viscosité pour les solutions visqueuses. B. Module de conservation G' à $1s^{-1}$ pour les gels)

Les résultats montrent que plus les chaînes de polymères sont longues, plus les hautes viscosités ou les hauts modules sont atteints pour des faibles concentrations. Dans le cas de deux chaînes longues, l'augmentation de viscosité intervient à partir d'une concentration totale en polymères de 0,2 wt%,

contre environ 0,3wt% dans le cas d'une chaîne longue et d'une chaîne courte, et environ 0,6 wt% dans le cas de deux chaînes courtes. Le passage du régime dilué, au régime semi-dilué, dans lequel les associations interchaînes permettent un fort effet viscosifiant, apparait pour des concentrations d'autant plus faibles que les polymères sont de fortes masses molaires. Jouer sur la taille des chaînes permet donc de moduler cette concentration critique de viscosification. Au-dessus de cette concentration, l'effet viscosifiant des trois formulations en fonction de la concentration en polymères semble comparable.

Là encore, ce résultat présente un véritable intérêt pratique : de la même manière que pour le taux de fonction, l'utilisation de longues chaînes de polymères permet de fortement diminuer la concentration totale en polymère utilisées pour les formulations. Par exemple, l'utilisation des deux « grands » polymères permet d'atteindre la viscosité cible ($10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 10s^{-1}) pour une concentration de 0,3 wt% (soit $3,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), contre plus de 0,6 wt% (soit $6,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) pour les polymères de plus faibles masses molaires.

6. Effets des paramètres liés à l'application

Après avoir étudié l'influence des paramètres structuraux sur les propriétés des formulations, celle des paramètres liés plus spécifiquement à la récupération assistée du pétrole, à savoir le pH, la salinité et la température, va être abordée.

6.1. Effet du pH

Comme nous l'avons montré lors du chapitre précédent, le pH influe très fortement sur l'association : en milieu acide, les amines sont protonées et ne sont pas disponibles pour réagir avec les aldéhydes, tandis que pour un pH supérieur au pKa des amines, ces dernières peuvent s'associer. Pour vérifier ces résultats, des formulations présentant une teneur en copolymères de 1 wt% ont été préparées sur une large gamme de pH allant de 2 à 12, en ajustant ce dernier par ajout de NaOH 1 M ou de HCl 1 M. Dans le cas où les mélanges restent liquides, des courbes d'écoulement sont réalisées, tandis que des balayages en fréquences sont effectués lorsque des gels sont formés. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 4.16** ci-dessous.

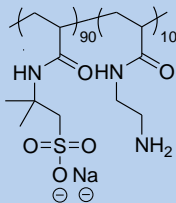
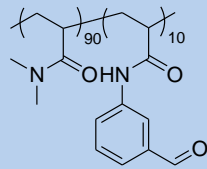
Poly(-NH ₂)	Poly(-C=O)
 <p>The structure shows a copolymer chain with two units: a 90% unit with a sulfonate group (-SO₃⁻Na⁺) and a 10% unit with a primary amine group (-NH₂).</p>	 <p>The structure shows a copolymer chain with two units: a 90% unit with a methyl group (-CH₃) and a 10% unit with a benzaldehyde group (-C₆H₄-CHO).</p>
$M_w = 6,50 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 1,91$	$M_w = 4,40 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 1,19$
$C_m = 0,5 \text{ wt\%}$; $[-\text{NH}_2] = 2,31 \text{ mmol/L}$	$C_m = 0,5 \text{ wt\%}$; $[-\text{C=O}] = 4,71 \text{ mmol/L}$
R = 0,490	

Tableau 4.5 : Données relatives aux polymères utilisés pour étudier l'effet du pH

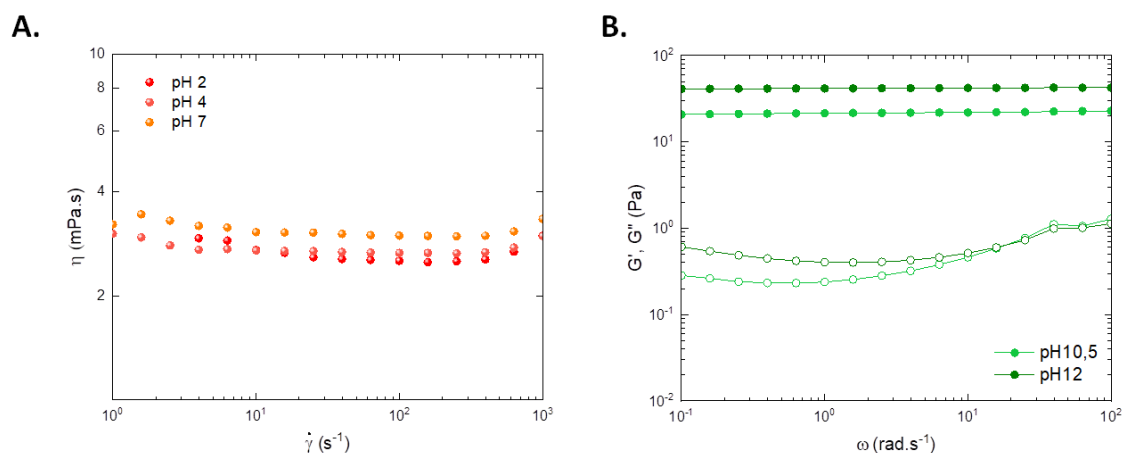


Figure 4.16 : A. Courbes d'écoulement en fonction du taux de cisaillement pour des mélanges équimassiques poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀)/poly(AMPS₉₀-co-Aldéhyde₁₀) à 1,0wt% dans [Na₂CO₃] = 0,01M à pH 2, 4 et 7. B. Spectres fréquentiels pour des mélanges équimassiques poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀)/poly(AMPS₉₀-co-Aldéhyde₁₀) à 1,0wt% dans [Na₂CO₃] = 0,01M à pH 10,5 et 12.

Les résultats obtenus en rhéologie sur les formulations confirment ceux obtenus lors de l'étude thermodynamique de l'association. Pour des valeurs de pH inférieures au pKa des amines, aucun effet de viscosification n'est observé : les courbes d'écoulement obtenues pour des pH compris entre 2 et 7 sont similaires (**Figure 4.16A.**). En revanche, pour des pH basiques, des associations ont lieu, caractérisées par la formation de gels dont les modules sont d'autant plus grands que le pH est basique (**Figure 4.16B.**). Ce résultat s'explique par le fait que plus le pH est élevé, moins les amines participent à la basification de la solution et plus elles sont disponibles pour l'association, augmentant ainsi le taux de réticulation.

6.2. Effet de la salinité

Le deuxième paramètre étudié est la salinité. Pour cela, un mélange de deux polymères a été préparé dans deux solvants différents : la solution de Na₂CO₃ 0,01M habituellement utilisée et la même solution à laquelle ont été ajoutés 6,0g.L⁻¹ de NaCl. Ce mélange a été étudié à différentes concentrations dans les deux solvants et les résultats obtenus sont résumés sur les profils rhéologiques ci-dessous (**Figure 4.17.**).

Poly(-NH ₂)	Poly(-C=O)
$M_w = 3,54 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $\bar{D} = 1,69$	$M_w = 2,34 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $\bar{D} = 1,48$
$R = 0,865$	

Tableau 4.6 : Données relatives aux polymères utilisés pour étudier l'effet de la salinité

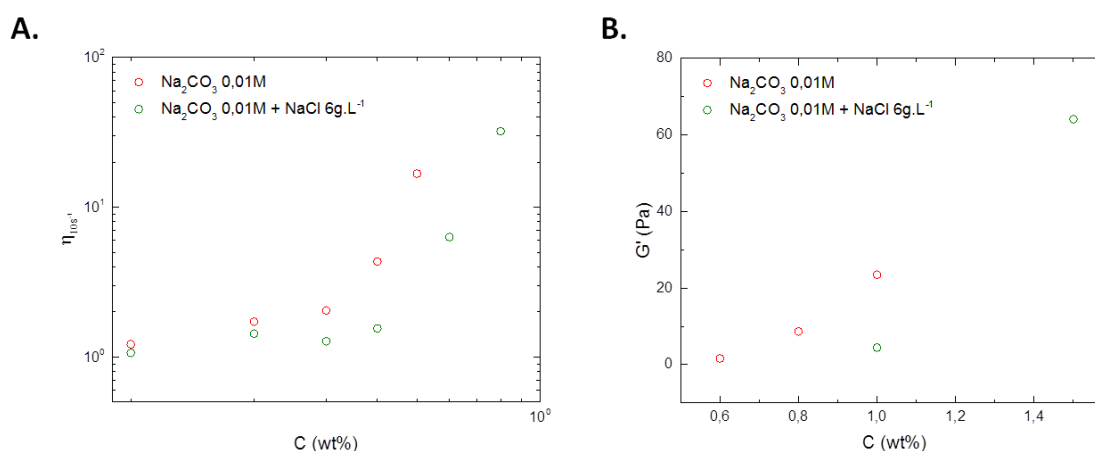


Figure 4.17 : Profils rhéologiques d'un mélange équimassique poly(AMPS₈₃-co-Amine₁₇)/poly(DMAm₉₀-co-Aldéhyde₁₀) à différentes concentrations dans [Na₂CO₃] = 0,01M (○) et dans [Na₂CO₃] = 0,01M + [NaCl] = 6g.L⁻¹ (○) : **A.** Viscosité pour les solutions visqueuses. **B.** Module de conservation G' à 1s⁻¹ pour les gels

Les résultats obtenus montrent que dans le cas de l'ajout de sel, la viscosité augmente avec la même pente, mais pour une concentration plus grande en polymères. Ce résultat est la conséquence d'un effet d'écrantage. Le polyamine utilisé dans le mélange contient uniquement de l'AMPS comme comonomère. L'ajout de sel entraîne un écrantage des charges, responsable d'une diminution du rayon de giration. Les chaînes, plus compactes, viscosifient donc la formulation par association intermoléculaire pour des concentrations en copolymères plus importantes.

6.3. Effet de la température

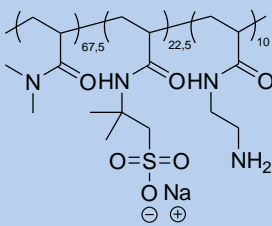
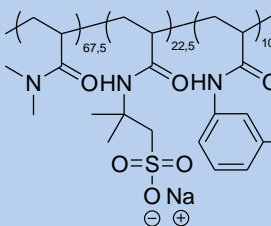
Poly(-NH ₂)	Poly(-C=O)
	
$M_w = 2,10 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 2,00$	$M_w = 3,54 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $D = 3,85$
$C_m = 0,5 \text{ wt\%}$; $[-NH_2] = 4,02 \text{ mmol/L}$	$C_m = 0,5 \text{ wt\%}$; $[-C=O] = 3,69 \text{ mmol/L}$
R = 1,09	

Tableau 4.7 : Données relatives aux polymères utilisés pour étudier l'effet de la température

Afin d'évaluer l'effet de la température sur les formulations, des mesures de rhéologie en température ont été réalisées. Pour cela, des précautions bien spécifiques doivent être prises. Il est par exemple indispensable d'immerger l'échantillon dans un bain d'huile afin de limiter l'évaporation du solvant lors de l'analyse (**Figure 4.18**). En effet, il a été observé que sans cette huile, l'augmentation de température, même pour des temps relativement courts, peut entraîner l'évaporation d'une certaine quantité d'eau et par conséquent fausser les mesures.

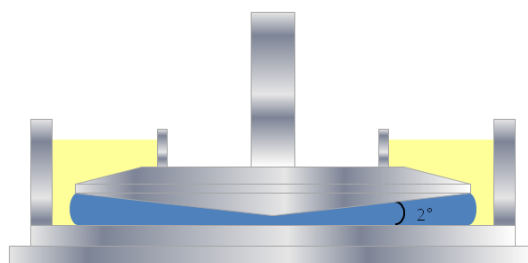


Figure 4.18 : Représentation schématique du dispositif d'immersion dans l'huile utilisé pour les mesures de rhéologie en température

Pour cette étude, le mélange 25%+25% a été utilisé. Une formulation a été préparée à une concentration de 1.0 wt% et un balayage en fréquence a été réalisé à différentes températures, de 20 à 60°C. Un temps d'équilibre a été respecté entre chaque variation de température afin de s'assurer que l'échantillon est à l'équilibre à la température souhaitée. Malheureusement, les mesures de rhéologie classique ne permettent pas de monter à des températures supérieures pour les solutions aqueuses. A partir de 70°C, des artefacts de mesure apparaissent, liés notamment à la formation de

bulles à l'intérieur de l'échantillon. La rampe de température appliquée pour l'étude et les résultats obtenus sont résumés dans la **Figure 4.19** ci-dessous.

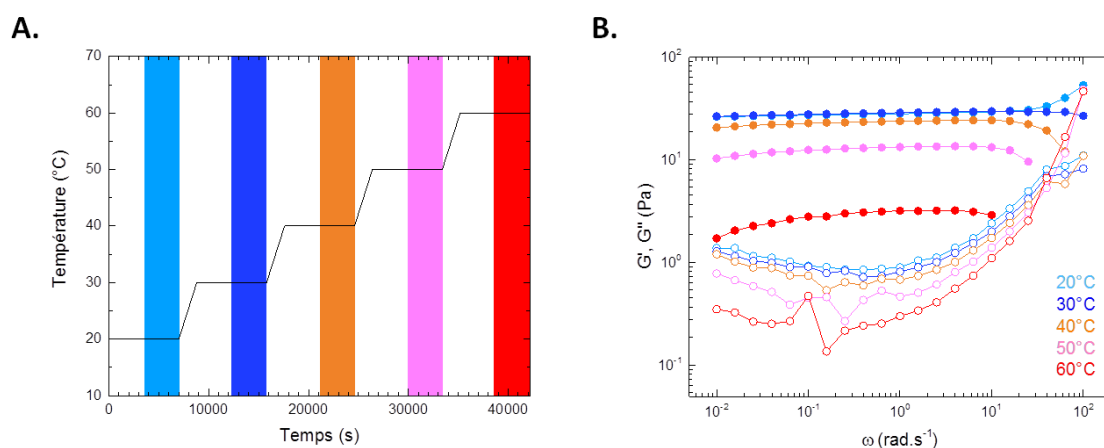


Figure 4.19 : **A.** Rampe de température appliquée pour l'étude. **B.** Spectres fréquentiels à différentes températures du mélange poly(AMPS_{22,5-ter}-DMAm_{67,5-ter}-Amine₁₀)/ poly(AMPS_{22,5-ter}-DMAm_{67,5-ter}-Aldéhyde₁₀) à 1 wt% dans [Na₂CO₃] = 0,01M

On observe alors que plus la température augmente, plus les modules de conservation G' et de perte G'' diminuent. Deux effets liés à l'augmentation de température sont à l'origine de ces observations :

- Comme dans le cas de l'ajout de sel, l'augmentation de la température entraîne une conformation plus compactes des chaînes, ce qui modifie grandement l'impact des ces dernières sur la viscosification des mélanges.
- Augmenter la température entraîne une diminution du nombre de points de réticulation. Comme nous l'avons montré lors du chapitre précédent, l'équilibre condensation/hydrolyse est fortement déplacé vers la forme dissociée (amine+aldéhyde) à haute température. Cela se confirme sur la **Figure 4.20** ci-dessous qui représente l'évolution du rapport G'/G'' à 0,01rad.s⁻¹ en fonction de la température : le rapport G'/G'' diminue au fur et à mesure que la température augmente, conséquence de la diminution du taux de réticulation.

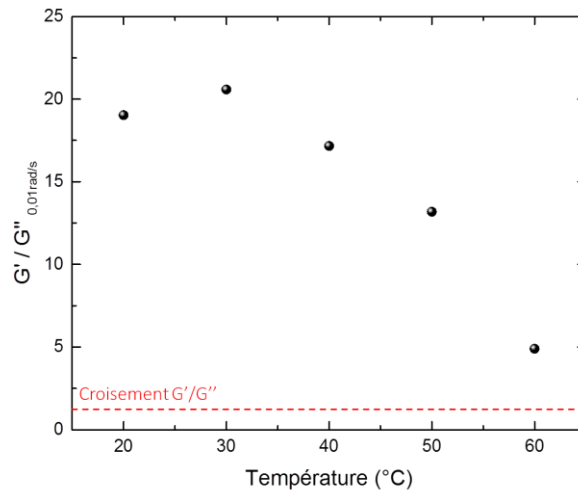
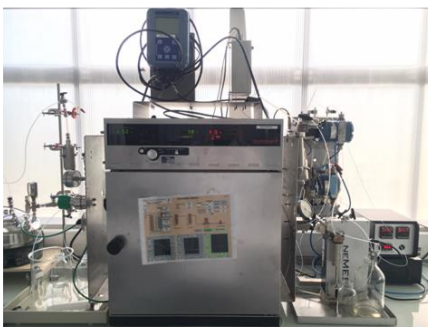


Figure 4.20 : Évolution du rapport G'/G'' à $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ en fonction de la température pour le mélange poly(AMPS_{22,5-ter}-DMAm_{67,5-ter}-Amine₁₀)/ poly(AMPS_{22,5-ter}-DMAm_{67,5-ter}-Aldéhyde₁₀) à 1 wt% dans $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,01 \text{ M}$

Comme indiqué précédemment, il est impossible, dans les conditions de mesure établies, de caractériser une formulation au-delà de 60°C. Au PERL (Pôle d'Études et de Recherche de Lacq), centre de recherche de TOTAL E&P situé à Lacq (64), un montage de viscosimétrie capillaire a été réalisé et intégré dans une étuve afin de moduler la température de mesure (Figure 4.21A.). Des mesures de viscosité ont donc été réalisées sur une formulation de polymères dans une eau salée à 0,4 g/L (Figure 4.21B. ; la composition des eaux est indiquée dans le Tableau 2 du Chapitre V).

A.



B.

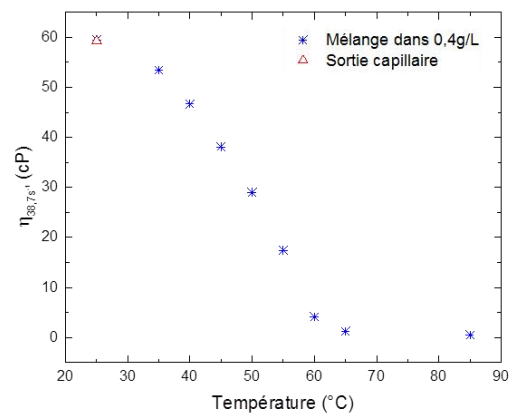


Figure 4.21 : **A.** Montage de viscosimétrie capillaire au PERL. **B.** Évolution de la viscosité en fonction de la température pour une formulation de polymères dans une eau salée à 0,4 g/L

Les résultats montrent alors que la viscosité diminue au fur et à mesure que la température augmente. A partir de 65°C, la viscosité mesurée est proche de celle de l'eau (1cP), indiquant qu'au-delà de cette température, l'association n'est plus efficace. Ces résultats, cohérents et complémentaires avec ceux obtenus lors de l'étude de l'association en fonction de la température, ne permettent cependant pas de prouver la réversibilité de l'association. Pour cela, un nouveau protocole a été mis en place (**Figure 4.22**).

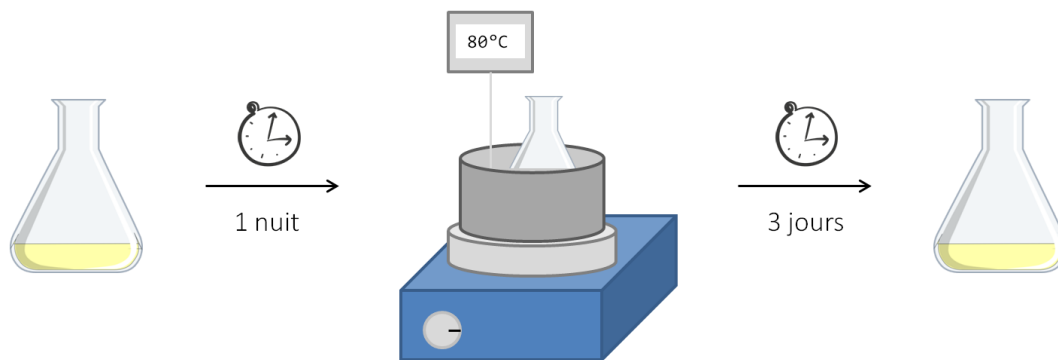


Figure 4.22 : Représentation schématique du protocole mis en place pour les cycles de chauffe du mélange

Un nouveau mélange identique à celui décrit précédemment a été formulé dans un erlenmeyer et un balayage en fréquence a été réalisé afin de caractériser le gel initial. Ce dernier est ensuite chauffé à 80°C par immersion dans un bain d'huile pendant une nuit puis refroidit à température ambiante. Un temps d'attente de 3 jours est ensuite respecté avant que le gel ne soit à nouveau caractérisé par un balayage dans le temps. Ce cycle de chauffage a été réalisé 4 fois. La **Figure 4.23** représente l'évolution du module G' (à une fréquence de 1 Hz) en fonction du nombre de cycles de chauffage/analyse. Par ailleurs, après le dernier chauffage à 80°C, une partie du mélange a été prélevée afin de montrer, par la réalisation d'une courbe d'écoulement, que le mélange s'est bien liquéfié à cette température, avant de re-gélifier à température ambiante (**Figure 4.24**).

Les résultats obtenus montrent que le gel obtenu après gélification présente des modules de conservation et de perte similaires, et cela même après quatre cycles de chauffage/refroidissement.

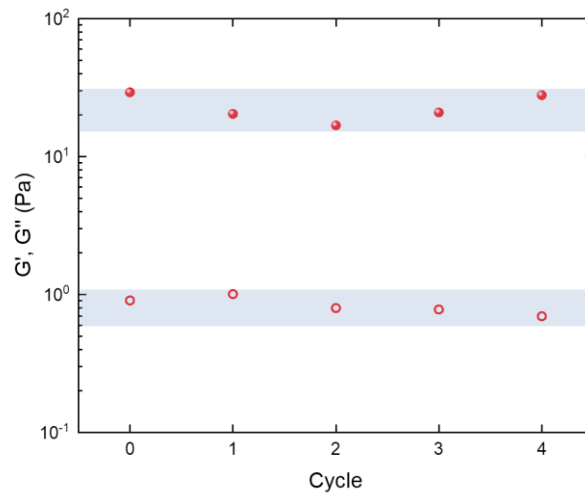


Figure 4.23 : Évolution du module de conservation G' (●) et du module de perte G'' (○) à $0,01 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ du mélange poly($\text{AMPS}_{22,5}\text{-ter-DMAm}_{67,5}\text{-ter-Amine}_{10}$) / Poly($\text{AMPS}_{22,5}\text{-ter-DMAm}_{67,5}\text{-ter-Aldéhyde}_{10}$) à 1 wt% dans $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,01\text{M}$ en fonction du nombre de cycles de chauffage/refroidissement

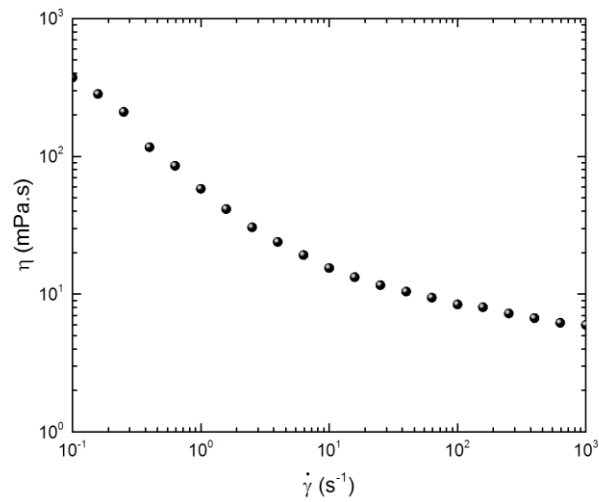


Figure 4.24 : Courbe d'écoulement en fonction du taux de cisaillement immédiatement après chauffage 1 nuit à 80°C pour le mélange poly($\text{AMPS}_{22,5}\text{-ter-DMAm}_{67,5}\text{-ter-Amine}_{10}$) / poly($\text{AMPS}_{22,5}\text{-ter-DMAm}_{67,5}\text{-ter-Aldéhyde}_{10}$) à 1 wt% dans $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,01\text{M}$ (géométrie thermostatée à 20°C)

7. Ajout d'une molécule compétitrice

Dans le système développé, l'association des polymères est provoquée par la condensation des aldéhydes avec les amines primaires. Comme nous l'avons montré dans l'étude bibliographique réalisée dans le premier chapitre, les imines peuvent donner lieu à des réactions d'échange avec les amines primaires. Par conséquent, l'ajout d'une molécule libre telle qu'une petite amine doit influencer les propriétés rhéologiques des formulations de polymères en modifiant le taux de réticulation du système et potentiellement sa dynamique. Pour cette étude, l'éthanolamine, dont la structure est proche des amines du polymère polyamine, a été utilisée comme molécule compétitrice. En effet, comme nous l'avons observé lors de l'étude thermodynamique de l'association (Chapitre III), l'utilisation de la *n*-butylamine conduit à l'apparition d'un précipité avec le polyaldéhyde. Cette précipitation du polyaldéhyde est la conséquence de la perte des liaisons H que les fonctions $-C=O$ formaient avec l'eau d'une part, et d'autre part de l'introduction de chaînes latérales alkyle, donc hydrophobes.

L'éthanolamine a été ajoutée à une formulation composée d'un mélange équimassique poly(AMPS₈₃-co-Amine₁₇)/poly(DMAm₉₀-co-Aldéhyde₁₀) à 1,0 wt% dans Na₂CO₃ 0,01 M. La concentration en fonctions amine dans cette formulation est de 4,10 mM. Le volume des formulations réalisées est de 4 mL, chacune d'entre elles contient donc $1,64 \cdot 10^{-5}$ mol d'amines. Les quantités de molécules ajoutées sont calculées en « équivalents $-NH_2$ » et plusieurs sont testées : 1, 2, 5 et 10 équivalents. Une formulation de référence ne contenant pas d'éthanolamine est également étudiée.

V _{formulation}	Équivalents $-NH_2$	n _{EtOHNH₂} (mol)	m _{EtOHNH₂} (mg) (M=61,1 g/mol)	V _{EtOHNH₂} (μL) (ρ=1,02 g/mL)
4 mL	0	-	-	-
	1	$1,64 \cdot 10^{-5}$	1,00	0,982
	2	$3,28 \cdot 10^{-5}$	2,00	1,96
	5	$8,20 \cdot 10^{-5}$	5,00	4,90
	10	$1,64 \cdot 10^{-4}$	10,0	9,82

Tableau 4.8 : Quantités d'éthanolamine ajoutée à la formulation pour l'étude de l'influence de l'ajout d'une molécule compétitrice

L'ajout de l'éthanolamine est réalisée de deux manières différentes : dans la solution de polyamines avant formulation, ou dans le gel après formulation. Des balayages en fréquences sont alors réalisés sur les formulations résultantes et les résultats sont présentés ci-après.

7.1. Ajout dans la solution de polyamines

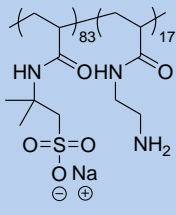
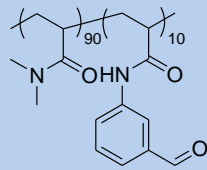
Poly(-NH ₂)	Poly(-C=O)
	
$M_w = 3,54 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $\mathcal{D} = 1,69$	$M_w = 2,34 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $\mathcal{D} = 1,48$
$C_m = 0,5 \text{ wt\%}$; $[-\text{NH}_2] = 4,07 \text{ mmol/L}$	$C_m = 0,5 \text{ wt\%}$; $[-\text{C}=\text{O}] = 4,71 \text{ mmol/L}$
R = 0,865	

Tableau 4.9 : Données relatives aux polymères utilisés pour étudier l'effet de l'ajout d'une molécule compétitrice dans la solution de polyamines

Dans un premier temps, l'éthanolamine est ajoutée dans la solution de poly(AMPS₈₃-co-Amine₁₇), avant formulation du mélange avec le poly(DMAm₉₀-co-Aldéhyde₁₀). Un balayage en fréquence est ensuite réalisé sur les mélanges obtenus (Figure 4.25).

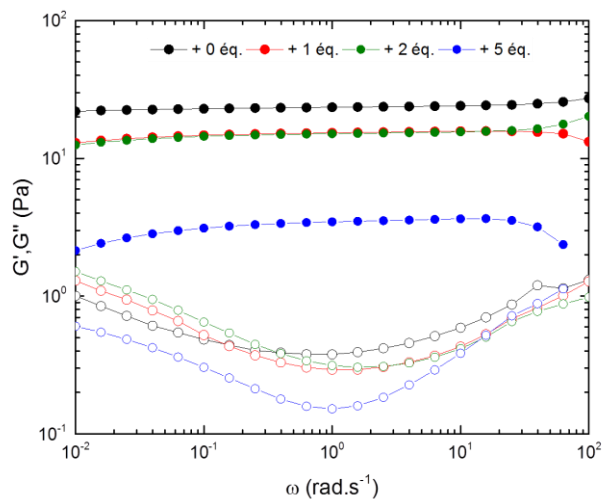


Figure 4.25 : Spectres fréquentiels du mélange poly(AMPS₈₃-co-Amine₁₇)/poly(DMAm₉₀-co-Aldéhyde₁₀) à 1 wt% dans [Na₂CO₃] = 0,01M en présence de quantités variables (0 à 5 équivalents) d'éthanolamine (ajoutée dans la solution de polyamines)

Les balayages en fréquence montrent que plus on ajoute de molécule compétitrice en solution, plus la valeur du module de conservation G' au plateau diminue (**Figure 4.26A.**). Ce résultat est la conséquence de l'association entre certaines fonctions aldéhydes des polyaldéhydes avec des amines libres, entraînant une diminution des associations inter-chaînes.

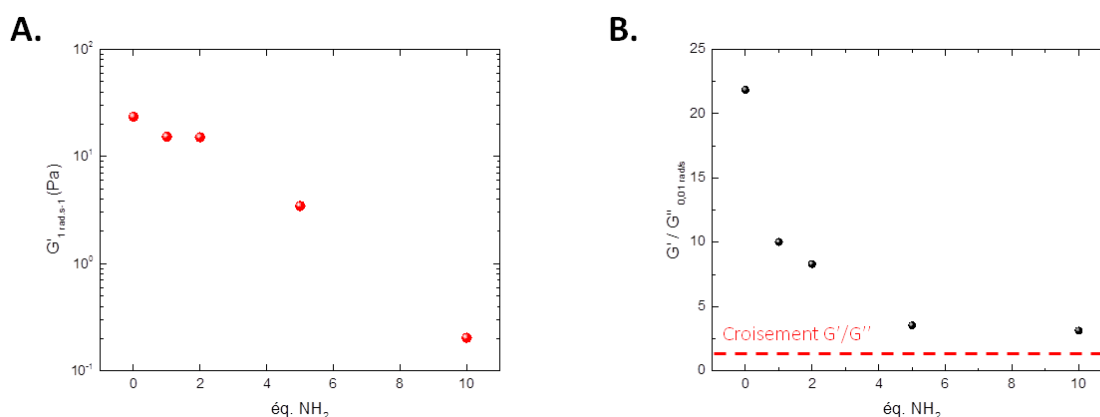


Figure 4.26 : **A.** Évolution du module de conservation G' en fonctions du nombre d'équivalents $-\text{NH}_2$ ajouté dans la solution de polyamines. **B.** Évolution du rapport G'/G'' à $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ en fonctions du nombre d'équivalents $-\text{NH}_2$ ajouté dans la solution de polyamines

Ce résultat se confirme en étudiant la représentation de l'évolution du rapport G'/G'' à $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ en fonction du nombre d'équivalents $-\text{NH}_2$ ajouté (**Figure 4.26B.**). Comme c'était le cas lors de l'augmentation de la température, ce rapport diminue au fur et à mesure que l'on ajoute de molécule compétitrice, confirmant la diminution du taux de réticulation du système.

7.2. Ajout dans le gel préformé

Poly($-\text{NH}_2$)	Poly($-\text{C}=\text{O}$)
$M_w = 3,54 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $\mathcal{D} = 1,69$	$M_w = 2,34 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $\mathcal{D} = 1,48$
$C_m = 0,5 \text{ wt\%}$; $[-\text{NH}_2] = 4,07 \text{ mmol/L}$	$C_m = 1,0 \text{ wt\%}$; $[-\text{C}=\text{O}] = 4,71 \text{ mmol/L}$
R = 0,865	

Tableau 4.10 : Données relatives aux polymères utilisés pour étudier l'effet de l'ajout d'une molécule compétitrice dans le gel préformé

Dans un second temps, de nouvelles mesures ont été réalisées sur des gels formulés, auxquels les mêmes quantités d'éthanolamine que précédemment ont été ajoutées. Les résultats des balayages en fréquences réalisés sur ces mélanges sont présentés en **Figure 4.27**.

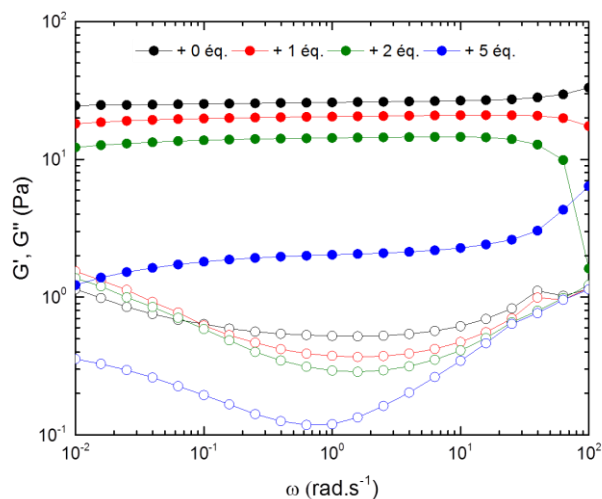


Figure 4.27 : Spectres fréquentiels du mélange poly(AMPS₈₃-co-Amine₁₇)/poly(DMAm₉₀-co-Aldéhyde₁₀) à 1 wt% dans [Na₂CO₃] = 0,01M en présence de quantités variables (0 à 5 équivalents) d'éthanolamine (ajoutée dans le gel préformé)

Là encore, le module de conservation G' diminue avec la quantité de molécules compétitrices ajoutée (**Figure 4.28A.**), et dans des proportions similaires au cas de l'ajout dans la solution de polyamines. Si ce résultat peut être la conséquence d'échanges amine-imine, il est surtout dû, comme dans le cas de l'ajout dans la solution de polyamines, à l'équilibre condensation/hydrolyse conduisant à une diminution du taux de réticulation par condensation d'aldéhydes du polymère avec des molécules d'éthanolamine. Ce résultat est confirmé par une représentation identique à la précédente de l'évolution du rapport G'/G'' à 0,01 rad.s⁻¹ en fonction du nombre d'équivalents $-NH_2$ ajouté qui montre une diminution de ce dernier, causé par cette diminution du taux de réticulation (**Figure 4.28B.**).

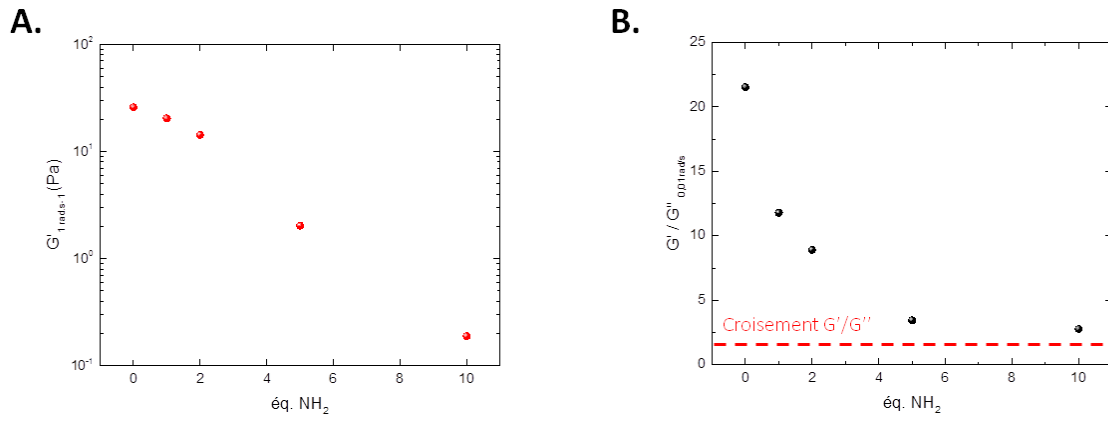


Figure 4.28 : A. Évolution du module de conservation G' en fonctions du nombre d'équivalents $-\text{NH}_2$ ajouté dans le gel. **B.** Évolution du rapport G'/G'' à $0,01\text{rad.s}^{-1}$ en fonctions du nombre d'équivalents $-\text{NH}_2$ ajouté dans le gel

8. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude rhéologique des formulations aqueuses des polymères précédemment synthétisés a été menée. L'influence de paramètres structuraux tels que le taux de charge, la fonctionnalité ou encore la taille des chaînes, ainsi que de paramètres extérieurs, à savoir le pH, la salinité et la température, ont été étudiés.

Cette étude a montré que les paramètres structuraux ont une grande influence sur les propriétés rhéologiques des mélanges. Une première étude en fonction du taux de charge a montré qu'à une concentration donnée, l'utilisation de polymères complémentaires non-chargés ne conduit pas à la viscosification des formulations, du fait de la conformation des chaînes en solution, sous forme de pelotes probablement assez compactes. Dans le cas opposé, l'utilisation de polymères complémentaires tous deux fortement chargés n'entraîne pas non plus de viscosification des formulations du fait des effets de répulsions électrostatiques. Nous avons donc conclu qu'il était préférable d'utiliser des formulations contenant un copolymère neutre et l'autre chargé, ou des formulations contenant des polymères complémentaires présentant un taux de charge intermédiaire, afin que les chaînes soient dépliées en solution, sans être toutefois trop chargées pour empêcher l'association intermoléculaire. Une étude sur l'influence du taux de fonction des copolymères a également été réalisée. Les différentes formulations testées indiquent que plus les polymères sont fonctionnalisés, plus la viscosité augmente rapidement à partir d'une certaine concentration critique. D'autre part, jouer sur la taille des copolymères complémentaires permet de moduler la concentration critique à partir de laquelle les solutions se viscosifient par association intermoléculaire. Plus les copolymères complémentaires sont de fortes masses molaires, plus l'association et la viscosité augmentent pour des faibles concentrations en copolymères.

L'influence des paramètres plus spécifiquement liés à l'injection de polymères en récupération assistée du pétrole a également été étudiée. En ce qui concerne l'influence du pH, les résultats confirment ceux obtenus lors de l'étude thermodynamique de l'association : pour des valeurs de pH inférieures au pKa des amines, aucun effet de viscosification n'est observé tandis que pour des pH basiques (supérieurs à 10), des gels se forment pour une même concentration totale en polymères. Pour étudier l'influence de la salinité, des mélanges ont été préparés dans une eau contenant 6,0 g/L de NaCl. Cette étude a montré que l'ajout de sel repousse légèrement la concentration critique à laquelle les copolymères complémentaires s'associent et viscosifient les formulations. Ce résultat est la conséquence d'un effet d'écrantage des charges, entraînant une contraction des chaînes qui repousse l'apparition des associations intermoléculaires. Concernant la température, nous avons montré qu'une augmentation de celle-ci entraîne une diminution des propriétés rhéologiques des formulations.

Cependant, des cycles successifs de chauffage/ refroidissement entre 20 à 80°C ont montrés que cette diminution est réversible. Ainsi, les fonctions amine et aldéhyde présentes sur les copolymères complémentaires semblent être stables à 80°C, et ce même sur des périodes prolongées.

Enfin, l'influence de l'ajout d'une molécule compétitrice dans les formulations, à savoir une petite amine aliphatique (éthanolamine), a été étudiée. Cette dernière étude a permis de montrer que le taux d'association des systèmes, et donc la viscosité des formulations, peuvent être modulés en jouant sur la quantité d'amines libres ajoutée.

9. Références

1. El Hadri, N. CO₂ capture by aqueous amines solutions : Structures/properties relationships by High Troughput screening. Université Claude Bernard - Lyon I, **2012**.
2. Rubinstein, M.; Colby, R. H., *Polymer Physics*. OUP Oxford: **2003**.
3. Fournier, R. m. Polymères associatifs par interaction covalente réversible diol-acide boronique. **2016**.

Chapitre V

Tests industriels

Chapitre V : Tests industriels

1. Introduction.....	187
2. Tests de vieillissement.....	189
2.1 Description et procédure	189
2.2 Résultats.....	190
3. Tests de filtration.....	195
3.1 Description et procédure	195
3.2 Résultats.....	196
4. Tests de cisaillements sévères.....	200
4.1 Description et procédure	200
4.2 Résultats.....	201
5. Conclusion	203
6. Références.....	204

1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, des tests industriels préliminaires, également appelés « tests métiers », réalisés avec les systèmes mis au point au cours de cette thèse seront développés. Après avoir étudié en détail l'association et les formulations aqueuses des polymères synthétisés, la dernière étape a consisté à observer le comportement de ces derniers dans des conditions propres à la récupération assistée du pétrole.

Comme indiqué dans l'introduction, les conditions rencontrées lors des opérations d'injection de solutions aqueuses de polymères sont souvent sévères, qu'il s'agisse des taux de cisaillement induits par l'injection, de la température à l'intérieur des puits ou encore de la salinité. Pour reproduire ces conditions, des tests spécifiques ont été mis au point au *PERL* (Pôle d'Études et de Recherche de Lacq) de *TOTAL E&P* à Lacq (64).¹ Parmi ceux-là, des tests de vieillissement des formulations en conditions anaérobie ou encore des tests de filtration sous pression ont été réalisés.

Jusqu'ici, les formulations ont très majoritairement été réalisées dans une solution aqueuse de Na_2CO_3 à $0,01\text{mol.L}^{-1}$. Dans le cadre de ces essais industriels, employer une solution contenant si peu d'ions minéraux ne permet pas de simuler l'eau, toujours salée, utilisée lors des opérations d'injection de polymères. En effet, le degré de salinité varie selon l'eau utilisée pour l'injection : de $0,4\text{g/L}$ pour l'eau issue d'aquifères (roche réservoir suffisamment poreuse pour y stocker une grand quantité d'eau) à 250g/L pour certaines eaux de mers. Pour cette étude, trois eaux ont été préparées : $0,4$, 6 et 250g/L . La composition de chacune de ces eaux est détaillée dans le **Tableau 5.1**.

	0,4g/L	6g/L	250g/L
NaCl	0,111	4,724	191,764
Na ₂ SO ₄	0,016	0,007	0,163
KCl	0,093	0,111	3,470
CaCl ₂ , 2H ₂ O	0,034	0,745	53,737
MgCl ₂ , 6 H ₂ O	0,192	0,561	13,371
Total	0,446	6,148	262,505

Tableau 5.1 : Composition des trois eaux préparées pour l'étude

Dans les deux chapitres précédents, il a été démontré qu'il est préférable, pour la mise au point de nos formulations, d'ajouter du Na_2CO_3 , notamment pour limiter la solubilisation du CO_2 ambiant, responsable de l'acidification des formulations par formation d'acides carbamiques. Dans le cas de l'eau à 250g/L, nos polymères ne se dissolvent pas. En l'état, il semblerait donc que ces derniers ne soient pas adaptés à une utilisation dans une eau très salée. Par conséquent, les résultats discutés dans la suite de ce chapitre ont été obtenus uniquement avec les eaux salées à 0,4 et 6g/L tamponnées avec du Na_2CO_3 à 0,01M.

2. Tests de vieillissement

2.1. Description et procédure

Le test de vieillissement consiste à formuler des mélanges en boîte à gant (**Figure 5.1A.**) de façon à être dans des conditions anaérobies, comme c'est le cas dans les puits de pétrole. Les formulations sont alors versées dans des capacités (**Figure 5.1B.**) qui sont placées dans des étuves à différentes températures.



Figure 5.1 : A. Boîte à gant permettant de garder les formulations en conditions anaérobies. B. Capacité de 50mL contenant les formulations pour leurs mises en vieillissement

Ce test permet notamment de vérifier si les polymères utilisés sont dégradés à haute température ou non. L'intérêt est de pouvoir atteindre des températures plus élevées (jusqu'à 120°C) et pour des temps beaucoup plus longs (plusieurs semaines voire plusieurs mois).

Pour ces tests, les polymères utilisés sont un poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀) ($M_w = 6,50 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1,9$) et un poly(DMAm₉₀-co-Aldéhyde₁₀) ($M_w = 4,40 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1,2$). Les caractéristiques des formulations réalisées sont détaillées dans le **Tableau 5.2**.

Formulation	Température (°C)	Salinité (g.L ⁻¹)	Concentration (wt%)
1	85	0,4	1.0
2	120	0,4	1.0
3	85	6	1.0

Tableau 5.2 : Caractéristiques des formulations réalisées pour les tests de vieillissement

Après préparation, un échantillon de chaque formulation a été prélevé afin de connaître ses propriétés rhéologiques et pouvoir les comparer avec celles obtenues après un temps donné à une température donnée. Un balayage en fréquence est ensuite réalisé à température ambiante sur les gels obtenus dans les deux eaux salées avant vieillissement, ainsi que sur une formulation contenant les mêmes polymères à la même concentration massique (1,0wt%) dans une solution de Na_2CO_3 0,01M (Figure 5.2).

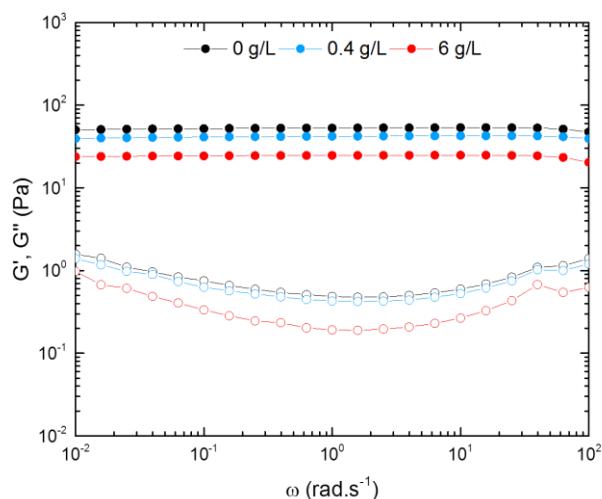


Figure 5.2 : Balayage en fréquence à température ambiante du mélange étudié dans des eaux de différentes salinités

Une légère diminution des modules G' et G'' est observée avec l'augmentation de la salinité, en parfait accord avec les caractérisations menées sur les formulations modèles (Chapitres III et IV). Des prélèvements sont ensuite réalisés après plusieurs semaines/mois de vieillissement dans les étuves, afin de réaliser des mesures rhéologiques similaires.

2.2. Résultats

Dans le chapitre précédent, il a été montré qu'à 80°C , une formulation conduisant à la formation d'un gel se liquéfiait complètement mais retrouvait son module initial à température ambiante. Cette liquéfaction a été attribuée au fait qu'en augmentant la température, l'équilibre condensation/hydrolyse se déplace vers la formation des espèces amines et aldéhydes. Cependant, le retour au module initial montre que dans ces conditions de température, les deux fonctions amines et

aldéhydes ne sont pas dégradées et sont toujours capables de s'associer une fois revenu à plus basse température.

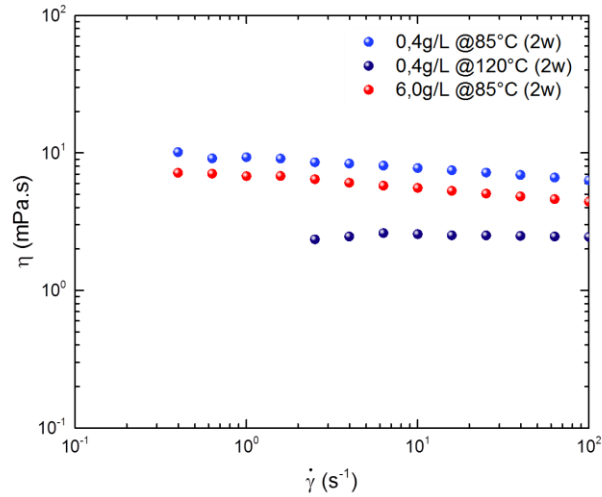


Figure 5.3 : Courbes d'écoulement à température ambiante des mélanges après un vieillissement de 2 semaines (2w)

Les résultats obtenus ici semblent différents. Si les mélanges initiaux forment des gels, les prélèvements après deux semaines restent liquides. Des courbes d'écoulement ont donc été réalisées sur ces derniers et les résultats sont présentés sur la **Figure 5.3**. Une première remarque peut alors être faite sur les deux mélanges vieillit à 85°C mais à des salinités différentes (courbes bleu clair et rouge). Il semble alors ne pas y avoir d'aggravation de la dégradation du système dans le cas des solutions plus salées : les deux courbes d'écoulement sont très proches et la petite différence observée reflète la différence de pH entre ces deux solutions (cf. Chapitre III).

Une seconde remarque concerne le même mélange, vieillit à 85°C et 120°C (courbes bleues). Si après deux semaines de vieillissement à ces températures, il y a une dégradation du système associatif, caractérisée par la non-formation du gel, cette dernière est nettement moins prononcée à 85°C qu'à 120°C. Les courbes d'écoulement montrent que le mélange vieillit à 85°C est plus visqueux que celui vieillit à 120°C, d'un facteur 2,5 à 10 s⁻¹ par exemple. Afin de savoir si cette perte d'association est liée à une dégradation du système associatif et/ou à une dégradation des chaînes de polymère, il aurait été souhaitable de vieillir des formulations non-associatives selon le même protocole. En raison de contraintes de temps et d'accès aux équipements, cela n'a pas pu être réalisé. Seules des courbes d'écoulement d'un mélange non-associatif non vieilli, composé d'un poly(AMPS-Na) ($M_w = 2,09 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹ ; $\mathcal{D} = 2,25$) et du même polyaldéhyde (poly(DMAM₉₀-co-Aldéhyde₁₀); $M_w = 4,40 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹ ; $\mathcal{D} = 1,2$), à la même concentration et avec les mêmes eaux salées à 0,4 et 6,0 g/L ont pu être obtenues. Les

résultats sont présentés dans la **Figure 5.4** ci-dessous et comparés à ceux obtenus précédemment avec les mélanges vieillis.

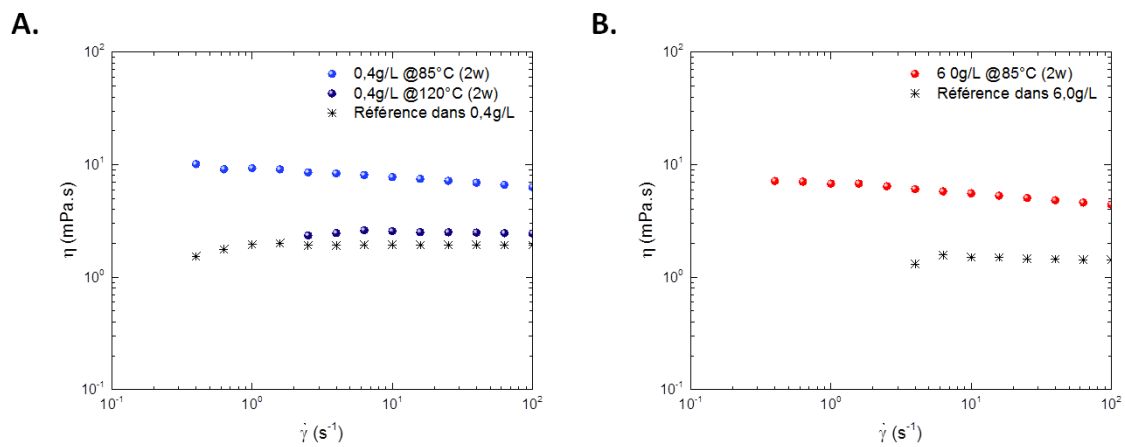


Figure 5.4 : Comparaison des courbes d'écoulement à température ambiante des mélanges mis en vieillissement après 2 semaines (2w) et d'un mélange de référence non-associatif non-vieilli dans une eau salée à 0,4g/L (**A.**) et à 6,0g/L (**B.**)

La viscosité du mélange de référence est toujours plus faible que celle des mélanges vieillis. Si cette hypothèse ne peut être validée sans l'étude du vieillissement du mélange non-associatif précédemment décrit, il semblerait que les vieillissements à hautes températures impactent d'avantage l'association que les chaînes de polymères elles-mêmes. Pour tenter de glaner plus d'informations sur l'impact du vieillissement sur la structure des polymères, le prélèvement du mélange vieilli à 120°C dans une eau salée à 0,4g/L (**Tableau 5.2**, formulation n°2) a été séché sur lyophilisateur afin de récupérer les chaînes de polymères qui ont ensuite été analysées par RMN ^1H dans D_2O (**Figure 5.5**).

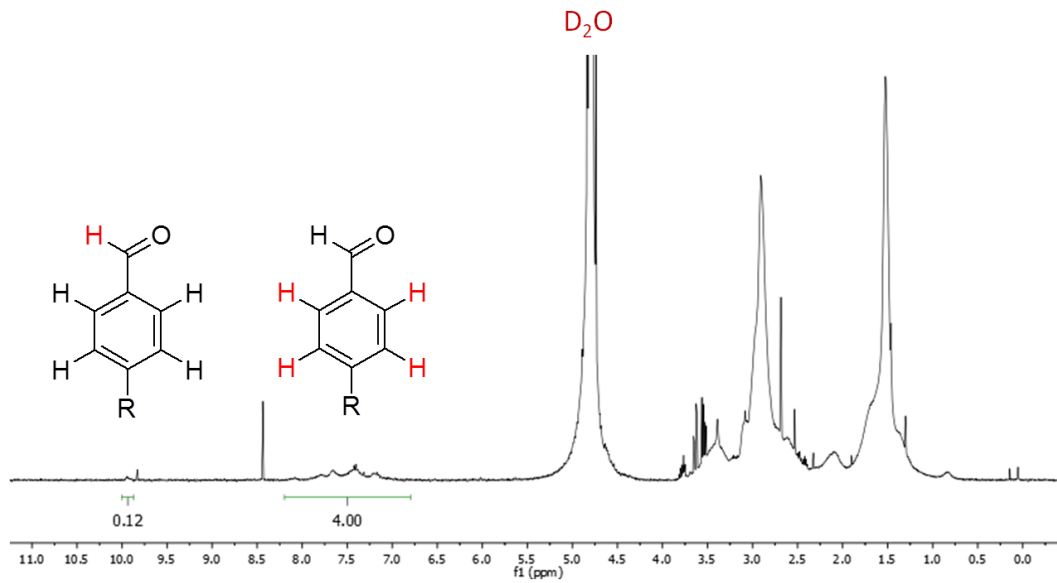


Figure 5.5 : Spectres RMN ^1H dans D_2O du résidu sec obtenu après séchage sur lyophilisateur du prélèvement de la formulation n°2

L'analyse du spectre RMN ^1H obtenu permet alors de vérifier que les hautes températures auxquelles sont soumises les solutions mises en vieillissement ont un impact sur l'association, et plus particulièrement sur les fonctions participant à celle-ci. En effet, si l'impact sur les amines est difficile à évaluer, les pics relatifs à ces dernières se trouvant dans le massif situé entre 1.0 et 4.0 ppm, celui sur les aldéhydes peut être étudié par intégration des protons aromatiques, situés entre 7.0 et 8.0 ppm, et du proton aldéhydique situé à 9.9 ppm. Alors que ce rapport devrait valoir 4, l'analyse RMN ^1H des polymères donnent un rapport de 33, soit plus de 8 fois supérieur à la valeur théorique. Cette analyse indique que la majorité des fonctions aldéhyde ont été dégradées chimiquement dans ces conditions. S'il n'est pas à exclure que certains aldéhydes participent à la formation d'imines, ce qui entraînerait une diminution de l'intégration du proton de l'aldéhyde, l'analyse RMN indique clairement qu'une grande partie des fonctions aldéhyde ont été dégradées. Ce résultat a également été confirmé par spectroscopie infrarouge et comparaison avec les polymères de départ porteurs de fonctions amines et aldéhydes. La bande de vibration caractéristique des aldéhydes, située vers 1690cm^{-1} , semble alors avoir disparu sur le spectre du mélange mis en vieillissement. Si ces analyses ne permettent pas de connaître avec exactitude le devenir de ces fonctions, cette dégradation chimique des fonctions aldéhydes explique, au moins en partie, la non-formation du gel après vieillissement.

A titre de comparaison, des résultats de tests de vieillissement de trois polymères (**3630** = copolymère d'acrylamide et d'acide acrylique 70/30 ; **AN125** = copolymères d'acrylamide et d'AMPS 75/25 ; **SAV 10** = copolymère d'acrylamide et d'AMPS avec un taux d'AMPS élevé) nous ont été fournis par *TOTAL* et sont regroupés dans la **Figure 5.6**.

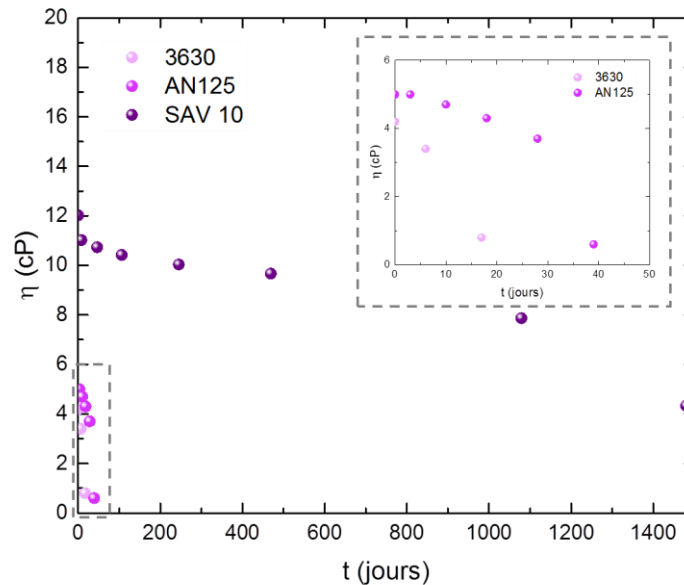


Figure 5.6 : Évolution de la viscosité en fonction du temps pour des solutions vieillies de **3630** (70g/L, 110°C), d'**AN125** (70g/L, 110°C) et de **SAV 10** (70g/L, 120°C)

Les résultats montrent alors que plus le polymère vieillis contient d'AMPS, plus il résiste au vieillissement. Ils montrent également que pour des polymères contenant principalement de l'acrylamide, une perte quasiment intégrale de la viscosité peut survenir après 15 jours de vieillissement. Dans notre système, ce n'est pas l'acrylamide mais le *N,N'*-diméthylacrylamide qui est utilisé. Si nous ne disposons pas de données sur le vieillissement d'un polyDMAM, il n'est donc pas à exclure que la perte de viscosité de nos mélanges soit également due à une dégradation du squelette principal.

3. Tests de filtration

3.1. Description et procédure

Le second test très utilisé pour l'évaluation des polymères employés dans des opérations de récupération assistée du pétrole est la mesure de la filtrabilité. Ce test de filtration mime l'entrée de la solution diluée de polymères dans le milieu poreux. Il consiste à mesurer à pression imposée la perte d'injectabilité d'une solution diluée à travers des filtres à pores circulaires (**Figure 5.7**). Ce test renseigne donc sur l'injectabilité de la solution dans les puits. Dans un premier temps, une mesure est réalisée avec une filtration sur membrane. Si la filtrabilité est correcte, une seconde mesure est alors réalisée avec une filtration sur poreux. Cette dernière permet alors de savoir si les polymères filtrés auront tendance à s'adsorber ou non sur la roche lors de l'injection dans les puits.

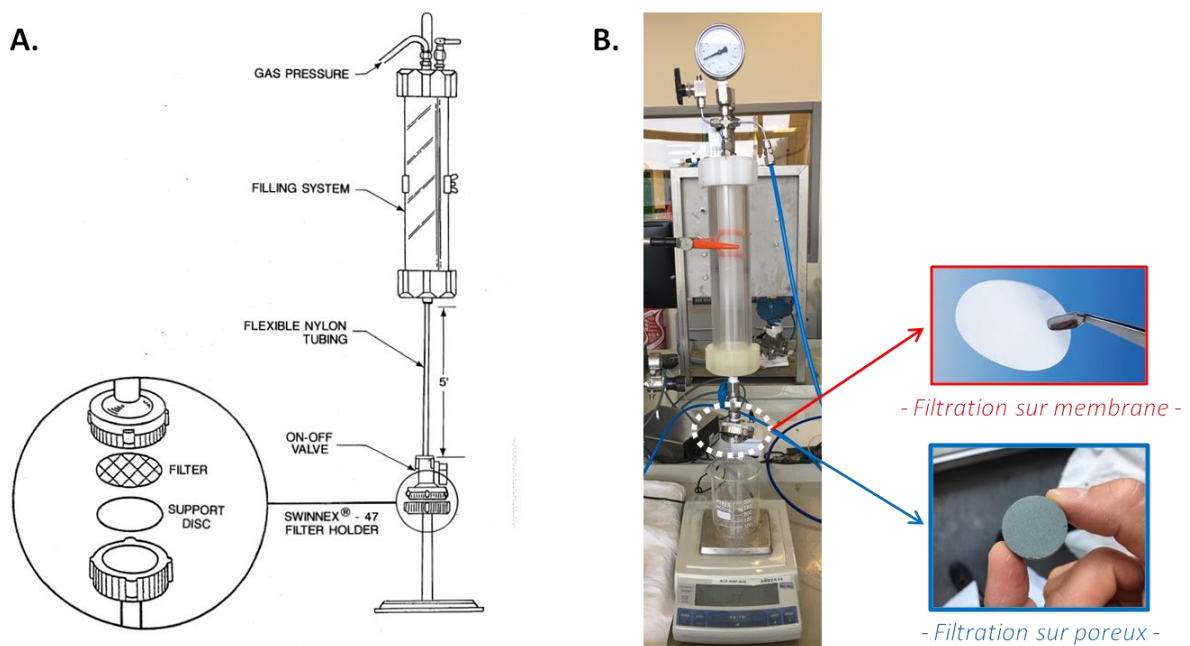


Figure 5.7 : A. Représentation schématique de l'appareillage utilisé pour les tests de filtration sous pression. B. Montage mis au point dans le laboratoire au PERL

Une fois l'appareil de filtration préparé comme présenté dans la **Figure 5.7**, le filtre (membrane Nucléopore, 47mm de diamètre, 3 microns, en polycarbonate) est humidifié avec la solution à filtrer et placé sur la grille en prenant garde de ne pas introduire de bulles d'air. Le filtre est ensuite mis en place avant que la solution ne soit versée dans la cellule de filtration sur laquelle un flexible d'arrivée d'air est branché. La pression est alors ajustée à 2 bars et la vanne est ouverte afin de chasser l'air résiduel et de

drainer un petit volume de solution pour vérifier que le filtre est correctement placé. Une balance surmontée d'un bécher est placée en dessous du montage afin de suivre l'évolution de la masse de solution filtrée au cours du temps. La mesure peut alors démarrer en ouvrant la vanne à la base du réservoir.

Pour cette étude, le mélange étudié est un mélange équimassique d'un poly(AMPS₉₀-co-Amine₁₀) ($M_w = 6,50.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$; $D = 1,9$) et d'un poly(DMAm₉₀-co-Aldéhyde₁₀) ($M_w = 2,34.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$; $D = 1,5$) à une concentration totale en polymère de 0,4 wt% dans une eau salée à 0,4 g/L. Une courbe d'écoulement a été réalisée sur ce mélange afin de pouvoir comparer la viscosité de la formulation avant et après filtration.

3.2. Résultats

Deux approches peuvent être suivies pour traiter les résultats et statuer sur l'injectabilité de la solution étudiée :

- Tracer la masse (ou le volume) filtrée en fonction du temps pour évaluer la filtrabilité de la solution : l'obtention d'une droite signifie qu'il n'y a pas de colmatage du filtre. La pente de cette droite dépend alors de la viscosité et de l'élasticité de la solution filtrée.
- Calculer le « Filter Ratio » (FR) (**Équation 5.1**), qui est le rapport du débit au début du test sur le débit en fin de test. Plus la valeur de FR est proche de 1, moins il y a de colmatage.

$$FR = \frac{t_3 - t_2}{t_2 - t_1} \quad [5.1]$$

Équation 5.1 : calcul du "Filter Ratio"

Avant de se lancer dans les mesures, la viscosité du mélange est mesurée et comparée celle d'une solution de polymère connue pour donner une bonne filtrabilité (SAV 10, copolymère d'acrylamide et d'AMPS). Les résultats obtenus sont présentés en **Figure 5.8**.

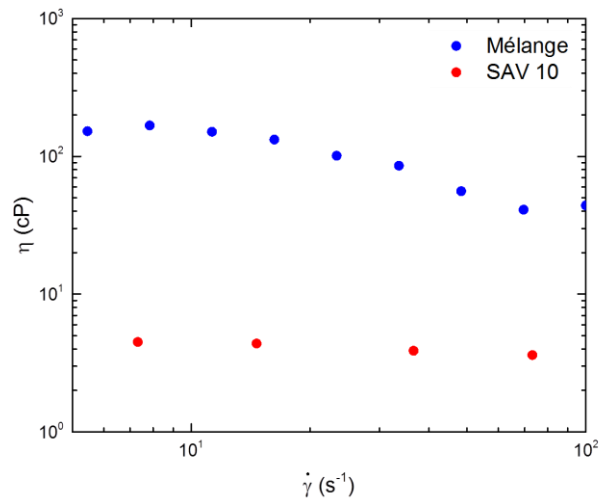


Figure 5.8 : Courbes d'écoulement du mélange testé (●) et de la solution de SAV 10 (●)

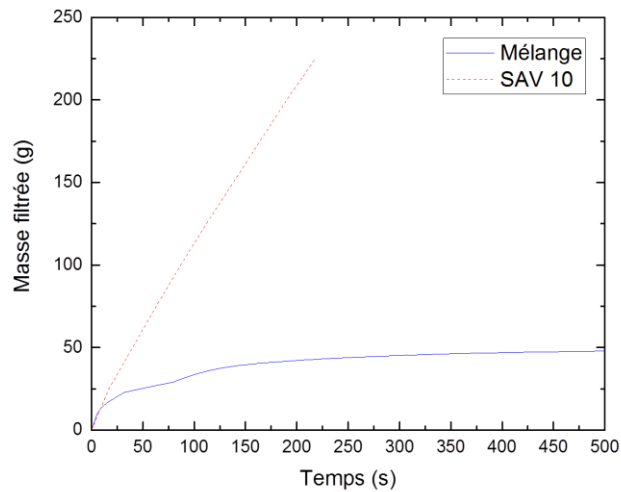


Figure 5.9 : Résultats du test de filtrabilité sur le mélange (-) et sur la solution de SAV 10 (---)

La Figure 5.9 ci-dessus montre l'évolution de la masse filtrée en fonction du temps pour le mélange étudié, ainsi que pour la solution de référence présentant un bon FR. Les comportements observés sont très différents. Si pour la solution de SAV 10 on obtient une droite, la masse de solution filtrée pour le mélange plafonne très rapidement. Pour essayer de comprendre ce résultat, il faut étudier les viscosités des deux solutions, mesurées avant les tests de filtration et montrées en Figure 5.8. En effet, des données fournies par TOTAL, obtenues lors d'une opération d'injection, montrent l'influence de la viscosité sur la filtrabilité (Figure 5.10). De manière générale, la viscosité influence peu la filtrabilité, mais

modifie la pente de la courbe : plus la solution est visqueuse, plus la pente est élevée. Cette dernière ne dépend cependant pas seulement de la viscosité mais également de l'élasticité des solutions.

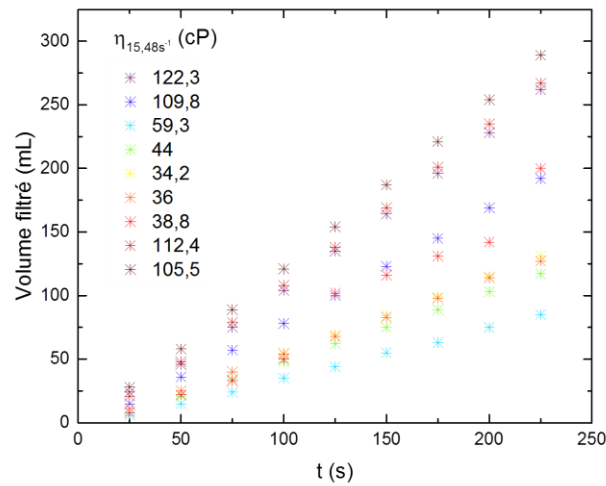


Figure 5.10 : Résultats du test de filtrabilité sur des prélèvements obtenus par *TOTAL* lors d'une opération d'injection. La viscosité de chaque solution est préalablement mesurée et indiquée sur le graphique

Cependant, les viscosités étudiées ici varient peu : un facteur 4 seulement existe entre la solution la plus visqueuse et la solution la moins visqueuse. Dans notre cas, une large différence est observée entre le mélange et la solution de référence : pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1} , le mélange donne une viscosité d'environ 200cP, contre 4cP pour le mélange de référence, soit 50 fois moins. Pour réduire la viscosité du mélange, diminuer la concentration en polymère paraît être la meilleure solution. Cependant, pour des contraintes de temps, la préparation des formulations étant relativement longue, de nouvelles solutions n'ont pas pu être préparées et une solution alternative a été employée. Cette dernière a consisté à mixer la solution précédemment testée avec un broyeur à couteaux, pendant 1 minute à $15.000 \text{ tour.min}^{-1}$. Une nouvelle courbe d'écoulement a alors été réalisée (**Figure 5.11A.**) : la viscosité obtenue étant proche de celle du SAV 10, un nouveau test de filtrabilité fut lancé (**Figure 5.11B.**).

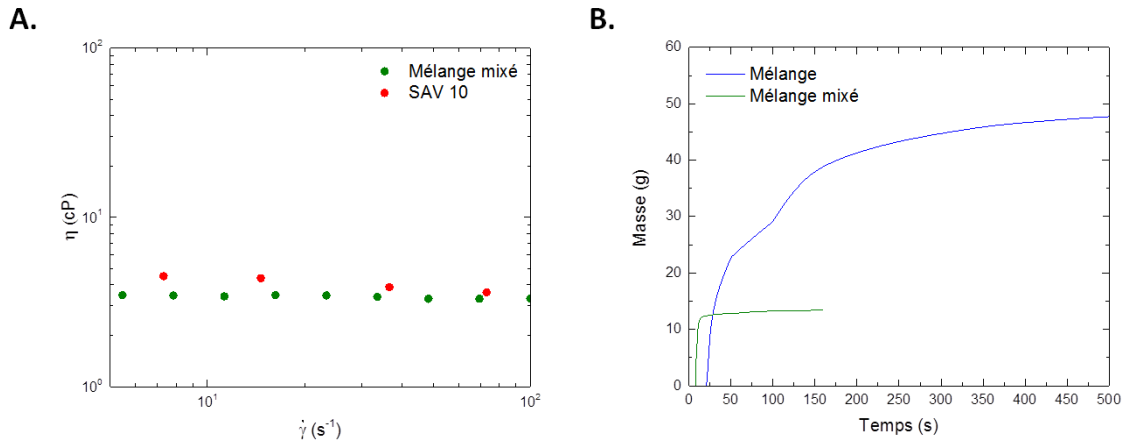


Figure 5.11 : A. Courbes d'écoulement du mélange mixé et de la solution de SAV 10 B. Comparaison des résultats du test de filtrabilité sur le mélange avant et après mixage

Bien que la viscosité soit plus faible, le résultat obtenu pour le test de filtrabilité semble pire dans le cas du mélange mixé. Une hypothèse expliquant ce résultat pourrait être la formation d'agrégats. En effet, en observant le mélange avant mixage, il semblerait que ce dernier soit inhomogène et que de larges objets « flottent » en solution. Cette inhomogénéité, sûrement due au mode de préparation des solutions, pourrait être évitée en préparant par exemple les solutions sous agitation. Au moment de filtrer, il se pourrait donc que toute l'eau s'écoule avant que le filtre ne soit bouché par l'arrivée de ces agrégats. En mesurant la viscosité de ce qui est passé à travers le filtre, des résultats proches de ceux obtenus pour de l'eau pure sont obtenus et semblent confirmer cette hypothèse. Le résultat obtenu avec le mélange mixé pourrait alors s'expliquer par le fait que l'on a augmenté le nombre agrégats, de taille toujours supérieure à la taille des pores du filtre (3 μ m). Ainsi, les pores se colmatent plus rapidement.

4. Tests de cisaillements sévères

4.1. Description et procédure

Lors de leur injection dans les puits de pétrole, les solutions aqueuses de polymères peuvent être soumises à des taux de cisaillement très élevés, pouvant atteindre 10^6 s^{-1} . Ces cisaillements n'étant pas accessibles avec un rhéomètre, un test moins conventionnel a été mis en place pour évaluer la résistance à la dégradation mécanique des solutions de polymères. Pour cela, la solution est mixée à l'aide d'un broyeur à couteaux (**Figure 5.12**) à vitesse 8 ($15.000 \text{ tour.min}^{-1}$) pendant 1 minute. La viscosité de la solution est alors mesurée après différents temps de repos post-mixage afin d'être comparée à la viscosité de la solution avant mixage (**Figure 5.13**).



Figure 5.12 : Mixeur utilisé pour les tests de cisaillements sévères (Broyeur à couteaux, MICROTRON® MB 550)

Pour ce dernier test, un mélange équimassique d'un poly($\text{AMPS}_{90}\text{-co-Amine}_{10}$) ($M_w = 6,50 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1,9$) et d'un poly($\text{DMAm}_{90}\text{-co-Aldéhyde}_{10}$) ($M_w = 2,34 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1,5$) à une concentration totale en polymère de 0,6 wt% dans une eau salée à 6,0 g/L est utilisé. Pour comparaison, le même test est réalisé avec un polymère de référence, le FP3630 (HPAM, $M_w \approx 20 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$) à une concentration permettant d'obtenir la même viscosité initiale (2000ppm).

4.2. Résultats

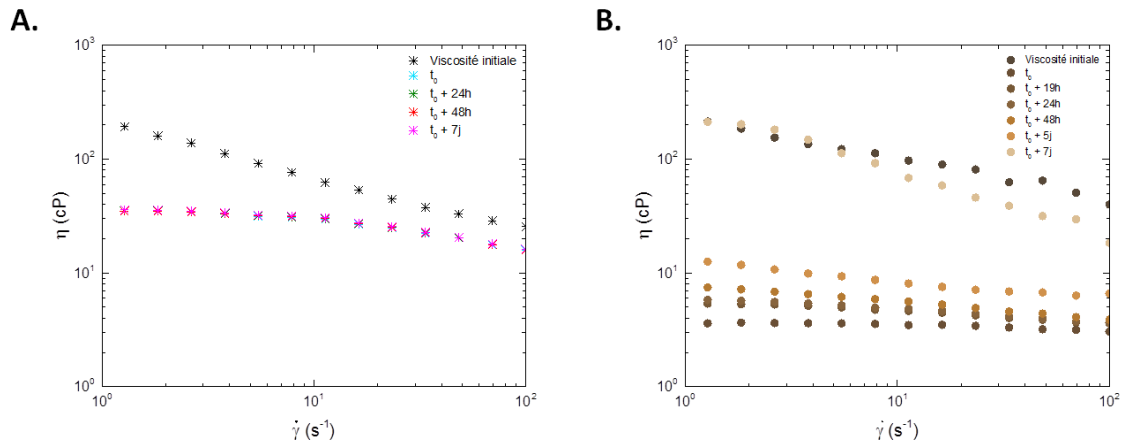


Figure 5.13 : Courbes d'écoulements du polymère de référence (A.) et du mélange (B.), avant mixage et après différents temps de repos après mixage

Comme expliqué dans l'introduction, l'utilisation d'une chimie associative pourrait permettre au système développé au cours de cette thèse d'être moins sensible que les polymères existants aux dégradations mécaniques sous forts cisaillements. Les résultats obtenus semblent bel et bien confirmer cette hypothèse. Pour mieux s'en rendre compte, la **Figure 5.14** ci-dessous représente l'évolution de la viscosité au cours du temps.

Temps (jours)	$\eta_{\text{Mélange}}$ (cP)	η_{HPAM} (cP)
initial	213,4	192,0
0	3,6	35,0
1	5,8	34,9
2	7,4	34,8
7	212,1	35,6

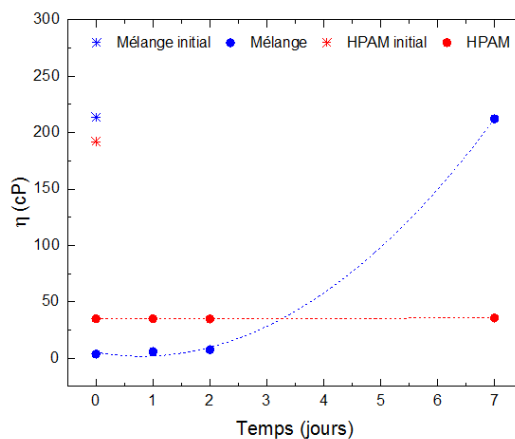


Figure 5.14 : Évolution de la viscosité (à $1,2743 \text{ s}^{-1}$) au cours du temps pour le mélange et pour la solution de référence

Il apparaît alors très clairement que si la viscosité de la solution de référence ne remonte pas après le mixage, celle du mélange revient à sa valeur initiale après 7 jours de repos. Ce résultat s'explique par le fait que les chaînes de polymères du mélange sont connectées par des liens dynamiques imine qui se cassent préférentiellement sous fort cisaillement et se reforment ultérieurement. De plus, les chaînes polymères du mélange associatif, plus courtes que celles de la solution de référence, sont intrinsèquement plus résistantes aux dégradations mécaniques sous forts cisaillements que les longues chaînes de HPAM.

5. Conclusion

L'ensemble des tests métiers réalisés ici ont permis de confronter le système développé aux problématiques industrielles liées à la récupération assistée du pétrole. La première difficulté concerne la salinité de l'eau employée lors de l'opération d'injection. La mise en solution de nos polymères dans une eau très salée (250g/L) a mis en évidence des problèmes de solubilité dans ces conditions, limitant la réalisation des tests métiers à des eaux peu salées, à 0,4 et 6,0g/L. D'autres tests de solubilité réalisés avec une eau de salinité intermédiaire (35g/L) ont par ailleurs montré une non-solubilisation de ces mêmes polymères. Un HPAM classique est soluble dans l'eau salée, et cela quelle que soit la concentration en NaCl, mais précipite d'autant plus vite que la concentration en Ca^{2+} et son taux d'hydrolyse augmentent.² En revanche, un polymère 100% AMPS reste soluble quelle que soit la salinité, et tolère mieux le calcium que la carboxylates. Par conséquent, les limites de solubilités observées avec nos systèmes proviennent très probablement de l'incorporation des fonctions associatives.

Le second obstacle à l'utilisation de notre système pour l'application visée est la température. Si dans le cas de l'étude modèle réalisée au laboratoire, le système développé semble réversible en température, des tests dans des conditions plus sévères montrent que l'exposition des mélanges à des températures de 85 ou 120 °C pendant des temps relativement longs entraîne une perte irréversible de l'association, causée par la dégradation chimique des fonctions associatives.

Cependant, d'autres tests détaillés dans la dernière partie de ce chapitre ont permis de mettre en évidence une caractéristique importante du système, à savoir sa faible sensibilité à la dégradation mécanique. Un test de cisaillement sévère, mimé par l'utilisation d'un broyeur à couteaux, a démontré l'avantage d'utiliser un système associatif : après un certain temps de repos, la solution composée du système associatif retrouve sa viscosité initiale, grâce à la réaction d'association, tandis qu'une solution référence composée de longues chaînes de HPAM perd définitivement ses propriétés viscosifiantes.

Des optimisations sont donc nécessaires, notamment en vue de la résistance à la température et de la stabilité en milieu fortement ionique, mais également en ce qui concerne la préparation des échantillons. Les inhomogénéités observées sur la solution utilisée pour les tests de filtration pourraient en effet être évitées en assurant un meilleur mélangeage de la formulation.

6. Références

1. Dept, A. P. I. P., *Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations*. American Petroleum Institute. **1990**.
2. Moradi-Araghi, A.; Doe, P. H., Hydrolysis and precipitation of polyacrylamides in hard brines at elevated temperatures. **1987**.

Conclusion et perspectives

Synthèse et étude de copolymères
hydrosolubles, associatifs et
échangeables pour la récupération
assistée du pétrole

Conclusion et perspectives

Au cours de cette thèse, de nombreux domaines ont été explorés, allant de la synthèse de monomères et de polymères jusqu'aux tests utilisés dans l'industrie pétrolière, en passant par une étude thermodynamique de l'association et rhéologique des formulations.

Les polymères couramment utilisés en récupération assistée du pétrole ne permettant pas de procurer au fluide d'extraction les propriétés nécessaires pour un balayage optimal à l'intérieur du puits, l'utilisation de polymères de structures plus complexes est nécessaire. Parmi ceux-là, les polymères associatifs s'avèrent être une option intéressante. C'est pourquoi dans le **Chapitre I**, une revue bibliographique de ces systèmes a été réalisée. Les polymères associatifs sont probablement les plus prometteurs, en particulier ceux reposant sur des interactions hydrophobes, sur des interactions ioniques ou encore sur la chimie covalente réversible et dynamique. Cette dernière famille de polymères associatifs, déjà utilisée au laboratoire C3M lors d'études précédentes relatives à la même application, pourrait conférer au fluide d'extraction une bonne résistance mécanique, paramètre clé pour l'injection de ce dernier, et une viscosification adéquate des solutions, grâce au caractère réversible et échangeable des liens covalents dynamiques. La chimie utilisée doit alors permettre de répondre à un cahier des charges précis dans lequel figure une bonne résistance à des paramètres d'intérêt tel que le pH, la salinité ou la température. La chimie des esters boroniques n'ayant pas permis l'obtention de résultats satisfaisants, une autre chimie a été étudiée en détail afin d'être utilisée par la suite : la chimie des imines. Cette liaison, obtenue par condensation d'un aldéhyde avec une amine primaire, est une liaison réversible et dynamique via diverses réactions d'échange.

La chimie des imines a donc été appliquée à des systèmes composés de polymères hydrosolubles, dont la synthèse est détaillée dans le **Chapitre II**. Après avoir optimisé la synthèse des monomères associatifs complémentaires Amine et Aldéhyde, nécessaires pour la formation des liaisons imines précédemment décrites, une première étude de la copolymérisation de ces derniers avec l'AMPS, monomère constituant le squelette principal, a été réalisée en milieu aqueux. Cette étude a montré que dans ces conditions, une dérive de composition apparaissait, compliquant la synthèse des copolymères. Par l'intermédiaire de suivis cinétiques, nous avons alors mis en évidence qu'en milieu organique polaire, aucune dérive de composition n'apparaissait pour l'ensemble des copolymérisations et terpolymérisations d'intérêt. Forts de ces résultats, un ensemble de polymères présentant des taux de charges, des fonctionnalités, des compositions et des masses molaires variés et contrôlés, a pu être synthétisé.

Dans le **Chapitre III**, une étude thermodynamique de l'association a été réalisée. Pour mettre en place la méthode, l'association de deux molécules modèles, l'éthanolamine et le 4-(2,3-dihydroxypropoxy)benzaldéhyde, un aldéhyde aromatique hydrosoluble dont la synthèse est détaillée dans le chapitre précédent, a d'abord été étudiée par l'intermédiaire de calculs de constantes d'association apparentes. Des calculs similaires ont ensuite été réalisés pour des mélanges polyamines/benzaldéhyde hydrosoluble afin d'étudier l'effet de paramètres structuraux tels que le taux de charge et le taux de fonction, mais également de paramètres d'intérêts pour l'application, à savoir le pH, la salinité et la température. Les résultats ont alors montré que l'ensemble de ces paramètres impactent l'association. Une modification du taux de charge induit un changement de conformation des chaînes en solution, qui influe fortement sur le taux d'association. Le taux de fonction est lui aussi déterminant ; la constante d'équilibre apparente augmente sensiblement avec la fonctionnalité des polymères. Les paramètres extérieurs, et notamment le pH, exercent eux aussi une forte influence sur l'association. Le pKa des amines aliphatiques, structure de celles utilisées dans notre système, se situe autour de 10. Pour des pH inférieurs à cette valeur, les amines sont protonées et ne sont par conséquent plus disponibles pour former des imines par condensation avec des aldéhydes. Cette caractéristique limite donc l'efficacité du système en milieu acide, ce qui a pu être vérifié par des mesures de constantes d'équilibre apparentes dont les valeurs sont faibles à pH acide et importantes à pH basique.

Pour sonder l'association polymère/polymère, des mesures en rhéologie ont été réalisées sur les formulations et font l'objet du **Chapitre IV**. L'influence des mêmes paramètres que pour l'étude thermodynamique de l'association a été étudiée, à savoir le taux de charge, le taux de fonction, mais également le pH, la salinité et la température. Les résultats obtenus, cohérents avec les mesures de constantes d'équilibre apparentes, montrent alors que les propriétés rhéologiques des formulations peuvent être modulées par modification du taux de charge et/ou du taux de fonction, mais également par d'autres paramètres tels que la concentration totale en polymères ou encore la taille des chaînes. Cependant, comme le suggérait l'étude thermodynamique de l'association en fonction des paramètres extérieurs, les formulations s'avèrent particulièrement sensibles au pH et à la température. Pour une formulation gélifiant à une concentration donnée et à pH basique, un liquide dont la viscosité est proche de celle de l'eau est obtenu à pH acide. Des résultats similaires sont obtenus par augmentation de la température : une formulation gélifiant à température ambiante se liquéfie à 80°C. Bien que cette liquéfaction soit réversible, cela s'avère être un inconvénient majeur pour l'application industrielle visée, à savoir la récupération assistée du pétrole, pour laquelle une bonne stabilité thermique des formulations est souhaitée.

C'est pourquoi dans le **Chapitre V**, dernier chapitre de ce manuscrit, des tests industriels, réalisés sur le site *PERL* (Pôle d'Études et de Recherche de Lacq) de *TOTAL* à Lacq (64), sont détaillés. Parmi ceux-là, des tests de vieillissement ont permis d'évaluer la stabilité thermique des formulations dans des conditions bien plus sévères que celles utilisées lors de la caractérisation rhéologique du chapitre précédent. Après deux semaines de vieillissement à 85 ou 120°C et dans des eaux salées à 0,4 ou 6,0g/L, des formulations gélifiantes deviennent liquides, sans retrouver leurs propriétés rhéologiques à température ambiante, synonyme d'une dégradation du système associatif. D'autres tests, tels que des tests de filtration, ont également permis de mettre en lumière de nouvelles problématiques, notamment liées à la formulation des mélanges. Cependant, des tests de cisaillement sévère ont permis de montrer que le système développé présente une excellente résistance aux forts cisaillement. En effet, les mélanges associatifs retrouvent leur viscosité initiale après l'application d'un fort taux de cisaillement, là où les polymères actuellement utilisés pour la récupération assistée du pétrole voient leurs propriétés viscosifiantes irréversiblement perdues du fait des dégradations mécaniques.

Si le système développé au cours de cette thèse a permis de montrer l'intérêt des polymères associatifs pour la récupération assistée du pétrole, ce dernier doit encore être optimisé pour présenter un potentiel applicatif. Plusieurs pistes de réflexion peuvent alors être envisagées pour l'amélioration du système. La première concerne la structure des polymères utilisés. Jusqu'ici, les fonctions Amines et Aldéhydes ont été incorporées de manière aléatoire dans les polymères via la polymérisation radicalaire non-contrôlée. Dans ce cas, la caractérisation rhéologique des formulations montre une transition assez brutale entre les liquides peu visqueux et les gels. Une solution pour élargir le domaine de viscosification serait alors, par l'intermédiaire de la polymérisation radicalaire contrôlée, d'utiliser des copolymères à blocs avec les fonctions situées en bouts de chaînes. Bien que plus coûteuse, cette technique permettrait alors de modifier la dynamique de l'association et la structure des objets formés suite à l'association inter-chaînes. Cette dernière, plutôt que d'être responsable de la formation d'un réseau à l'origine de la gélification, entraînerait alors un allongement des chaînes qui permettrait d'obtenir des formulations visqueuses avant de former ou non un gel (**Schéma C.1**).

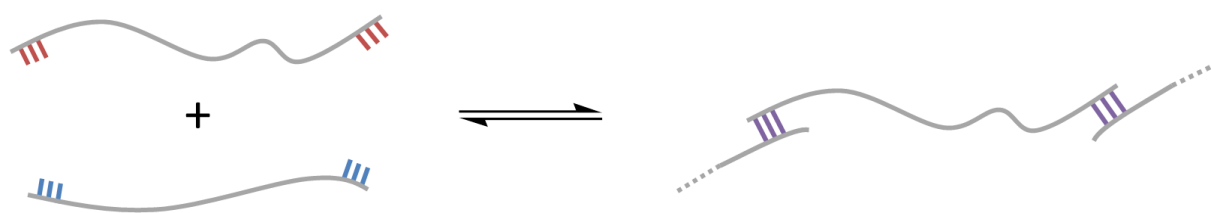


Schéma C.1 : Représentation schématique de l'allongement des chaînes par association de copolymères à blocs

Une deuxième piste de réflexion concerne la structure chimique des fonctions incorporées dans les polymères. En effet, comme expliqué plus tôt, le pKa relativement élevé des amines aliphatiques rend l'association particulièrement sensible au pH. Dans l'article de *Godoy-Alcántar et al.*¹ cité pour les mesures de constantes d'équilibre apparentes, l'influence de la structure de l'amine sur le pourcentage d'imines formées en fonction du pH est étudiée. Les résultats montrent alors que pour la condensation avec un benzaldéhyde, l'utilisation de l'aniline, dont la valeur de pKa est de 4,6, permet d'obtenir des imines pour des pH très acides. Il pourrait donc être intéressant de réaliser une nouvelle étude en remplaçant le monomère Amine utilisé au cours de cette thèse (*N*-(2-aminoethyl)acrylamide) par le *N*-(4-aminophenyl)acrylamide (**Schéma C.2**).

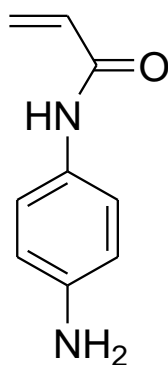


Schéma C.2 : Structure chimique du *N*-(4-aminophenyl)acrylamide

Références

1. Godoy-Alcántar, C.; Yatsimirsky, A. K.; Lehn, J. M., Structure-stability correlations for imine formation in aqueous solution. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2005**, *18* (10), 979-985.

RÉSUMÉ

Une des solutions utilisées pour la récupération assistée du pétrole est l'injection de polymères hydrosolubles capables d'améliorer les propriétés rhéologiques du fluide d'extraction et permettre ainsi un meilleur balayage à l'intérieur du puits. Les polymères actuellement employés ne conduisant pas à une récupération efficace, un nouveau système a été conçu et caractérisé, notamment avec l'objectif de développer des additifs résistant mieux aux hauts taux de cisaillement induits par l'injection. Ce système repose sur l'utilisation de polymères complémentaires capables d'associations réversibles et d'échanges via la chimie des imines. Une étude thermodynamique de l'association amine-aldéhyde a d'abord permis de quantifier l'influence de différents paramètres sur cette dernière. L'étude rhéologique des polymères seuls en solution et des formulations de polymères complémentaires a permis de montrer l'efficacité de l'association par une large augmentation de viscosité des solutions ainsi que par la formation de gels à faibles concentrations. L'étude de l'influence de paramètres structuraux a permis de montrer que les propriétés rhéologiques des mélanges peuvent être modulées en variant la composition et la fonctionnalité des copolymères complémentaires. L'influence de paramètres d'intérêt pour l'application, tels le pH, la température et la force ionique, a également été étudiée. Enfin, des tests industriels ont été réalisés avec les polymères développés au cours de cette thèse, permettant une étude complète du système mis au point, de la synthèse des monomères jusqu'aux tests pour l'application visée.

MOTS CLÉS

Polymérisation radicalaire, Polymères associatifs, Chimie covalente dynamique, Imines, Rhéologie, Récupération assistée du pétrole

ABSTRACT

One of the solutions for enhanced oil recovery is the use of aqueous formulations of polymers in order to improve the rheological properties of the extracting fluid and allow a better sweeping in the oil well. Because the polymers currently used do not allow for an efficient oil recovery, a new system was designed and studied with the aim to develop additives that could better withstand the very high shear rates induced by the injection. This system is based on the use of complementary polymers that can reversibly associate and exchange through imine chemistry. First, a thermodynamic study of the amine-aldehyde association allowed quantifying the influence of different parameters on the latter. Then, the rheological study of polymers alone in solution and of formulations of complementary polymers has shown the efficiency of the association through a large increase in viscosity of the solutions, as well as by the formation of gels at low polymer concentration. The study of the influence of structural parameters has shown that the rheological properties of the formulation can be adjusted by playing on the polymer composition and functionality. The influence of parameters of interest for the application, such as pH, temperature and ionic strength, has also been studied. Finally, industrial tests have been performed with the polymers developed during this thesis, providing a comprehensive study of the system, from the synthesis of the monomers to application oriented tests.

KEYWORDS

Radical polymerization, Associative polymers, Dynamic covalent chemistry, Imines, Rheology, Enhanced oil recovery