

*ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER*

**THÈSE**

de

**DOCTORAT DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER**

Mention : Sciences Chimiques

École Doctorale : Sciences Chimiques (ED 459)

Équipe d'accueil : ICG-IAM et SPDE-LPSD

présentée et soutenue publiquement le 11 décembre 2012

par

**Mathieu CHIRAT**

**Synthèse de nouveaux tensioactifs  
macromoléculaires complexants et étude de leurs  
interactions avec le cobalt pour le développement  
d'un procédé de décontamination des textiles en  
milieu CO<sub>2</sub> dense**

**JURY**

M. Patrick LACROIX-DESMAZES  
M. Jacques FAGES  
M. Éric CLOUTET  
M. Christian GUIZARD  
M. Bruno FOURNEL  
M. Jérémy CAUSSE

Directeur de recherche, CNRS, Montpellier  
Professeur, École des Mines d'Albi  
Directeur de recherche, CNRS, Bordeaux  
Directeur de recherche, CNRS-St Gobain, Cavailon  
CEA, Bagnols-sur-Cèze  
ICSM, Bagnols-sur-Cèze

Directeur de thèse  
Rapporteur  
Rapporteur  
Président  
Examineur  
Invité



*à Constance et Astrid,*



## Remerciements

Ces travaux ont principalement été effectués au Laboratoire d'Ingénierie et Architectures Macromoléculaires de l'Institut Charles Gerhart de Montpellier (ICG-IAM) (UMR 5253 CNRS) et en relation étroite avec le Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination (LPSD) du CEA Marcoule sous la direction de Patrick Lacroix-Desmazes (directeur de thèse) et de Bruno Fournel (co-encadrant). Je tiens à leur exprimer ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'ils m'ont accordée durant ces trois années. Je les remercie d'avoir encadré cette thèse ainsi que pour leur dynamisme et leurs conseils. Plus particulièrement, je remercie Patrick pour sa disponibilité quasi-quotidienne et ses grandes compétences scientifiques qui ont permis de franchir les obstacles se trouvant sur notre chemin. Je tiens aussi à remercier Bruno pour son encadrement et ses discussions avec un point de vue plus global du projet mais au combien essentiel.

Je remercie Jérémy Causse qui a largement contribué à la réussite des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles. Les discussions scientifiques et sa bonne humeur à chaque instant m'ont permis d'appréhender ce domaine avec enthousiasme. Les missions au CEA Saclay resteront un bon souvenir.

Je voudrais adresser mes plus vifs remerciements à Jacques Fages, Eric Cloutet et Christian Guizard pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du Laboratoire IAM pour leur soutien, aide et discussion tout au long de ces trois années. Plus particulièrement, Claire N., Christine J-D., David R., Fabien G., Fadéla, Jérôme G., Jérôme W. et Seb C. Je remercie aussi les footeux pour les bonnes parties de football le midi. Un remerciement particulier aussi à Araceli pour sa bonne humeur et son amitié.

Je remercie tous les membres du LPSD au CEA Marcoule : Frédéric Charton, Audrey Hertz, Olivier Boutin, Jean-Christophe Ruiz pour les discussions lors des réunions d'avancements.

Merci à Burkhard Annighofer, Arnaud Hélyary et Fabrice Coussin du Laboratoire Léon Brillouin.

Merci à Felix Peter et au Professeur Gabriele Sadowski du Laboratoire de thermodynamique de l'Université de Dortmund.

Je voudrais remercier mes parents pour leur soutien tout au long de ces années.

Enfin, merci à Astrid qui depuis 9 ans est à mes cotés pour me soutenir et m'aider.



## Liste des communications

- ◆ Publications dans des revues avec comité de lecture

**Mathieu Chirat**, Tiphaine Ribaut, Sébastien Clerc, Frédéric Charton, Bruno Fournel, and Patrick Lacroix-Desmazes, *Extraction of Cobalt Ion from Textile Using a Complexing Macromolecular Surfactant in Supercritical Carbon Dioxide*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 538–542

I. Stoychev, F. Peters, M. Kleiner, S. Clerc, F. Ganachaud, **M. Chirat**, B. Fournel, G. Sadowski, P. Lacroix-Desmazes, *Phase behavior of poly(dimethylsiloxane)-poly(ethylene oxide) amphiphilic block and graft copolymers in compressed carbon dioxide*, *J. Supercrit. Fluids*, **62** (2012) 211-218.

- ◆ Publications dans des actes de congrès

*RAFT copolymerization of a silicone-based macromonomer with functional comonomers for applications in supercritical CO<sub>2</sub>*" **M. Chirat**, S. Clerc, F. Ganachaud, B. Fournel, P. Lacroix-Desmazes *Polym. Prepr. (ACS, Polym. Div.)* **2011**, *52*(2), 649-650.

*Supercritical CO<sub>2</sub>-soluble functional amphiphilic fluorinated copolymers synthesized by RAFT polymerization and their palladium and cobalt complexes"* **M. Chirat**, S. Clerc, T. Ribaut, F. Charton, B. Fournel, E. Gayon, J.-M. Campagne, P. Lacroix-Desmazes *Polym. Prepr. (ACS, Polym. Div.)* **2011**, *52*(2), 709-710.

*Use of fluorinated and silicone-based copolymers with complexing groups for applications in supercritical CO<sub>2</sub>*", M. Chirat, S. Clerc, T. Ribaut, F. Charton, J. Causse, B. Fournel, P. Lacroix-Desmazes *13th European Meeting on Supercritical Fluids, Proceedings (ISASF)*, 9-13 October **2011**, The Hague (Netherlands), 8 pp. <http://www.isasf.net/>

- ◆ Communications orales à des congrès

**Mathieu CHIRAT**, Sébastien CLERC, Tiphaine RIBAUT, Frédéric CHARTON, Jérémy CAUSSE, Bruno FOURNEL and Patrick LACROIX-DESMAZES, "Use of fluorinated and silicone-based copolymers with complexing groups for applications in supercritical carbon dioxide", 13<sup>th</sup> European Meeting on Supercritical Fluids, La Haye (Pays-Bas), Oct. 2011.

**Mathieu CHIRAT**, Sébastien CLERC, Tiphaine RIBAUT, Frédéric CHARTON, Jérémy CAUSSE, Bruno FOURNEL and Patrick LACROIX-DESMAZES, "Use of fluorinated and silicone-based copolymers with complexing groups for applications in supercritical carbon dioxide", Journées supercritiques JSC2012, Albi, Mars 2012.





## Tables des matières

<b>Introduction générale .....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre 1 : État de l'Art de la décontamination nucléaire en milieu CO<sub>2</sub> dense .....</b>	<b>9</b>
<b>1.1 Introduction.....</b>	<b>9</b>
<b>1.2 Les déchets radioactifs .....</b>	<b>9</b>
1.2.1 Les rayonnements radioactifs et leurs unités de mesures.....	9
1.2.2 L'origine des déchets radioactifs.....	10
1.2.3 La classification des déchets radioactifs .....	10
1.2.4 La quantité de déchets radioactifs.....	12
1.2.5 Les prévisions de génération de déchets radioactifs .....	12
<b>1.3 La décontamination .....</b>	<b>13</b>
1.3.1 La matrice à décontaminer .....	14
1.3.2 La contamination radioactive .....	14
<b>1.4 Procédé de décontamination actuellement employé (Atelier de Traitement du Linge de Marcoule).....</b>	<b>15</b>
<b>1.5 Problématique .....</b>	<b>17</b>
<b>1.6 Les caractéristiques physico-chimiques du CO<sub>2</sub> dense.....</b>	<b>18</b>
1.6.1 Les caractéristiques des fluides supercritiques.....	19
1.6.2 Les propriétés du CO <sub>2</sub> dense .....	20
<b>1.7 Les formes physico-chimiques de la contamination cobalt.....</b>	<b>22</b>
<b>1.8 La décontamination de matrice solide en milieu CO<sub>2</sub> dense .....</b>	<b>24</b>
1.8.1 Décontamination ionique en milieu CO <sub>2</sub> dense .....	24
1.8.1.1 Les procédés utilisant un agent complexant formant un complexe avec le métal qui est soluble dans le CO <sub>2</sub> dense ( <b>procédé 1</b> ).....	25
1.8.1.2 Les procédés utilisant un agent complexant qui forme un complexe peu ou pas soluble dans le CO <sub>2</sub> dense et solubilisé par un tiers tensioactif ( <b>procédé 2</b> ) .....	31
1.8.1.3 Les procédés employant des tensioactifs complexants pour extraire la contamination ionique ( <b>procédé 3</b> ) .....	32
1.8.1.4 Les procédés utilisant un tensioactif permettant la formation de microémulsion en présence d'eau ( <b>procédé 4</b> ).....	33
1.8.1.5 Récapitulatif .....	37
1.8.2 Décontamination particulaire en milieu CO <sub>2</sub> dense.....	40

## Table des matières

1.8.2.1	Les mécanismes de mise en suspension de particules en milieu CO <sub>2</sub> dense .....	40
1.8.2.2	Les différents types de tensioactifs utilisés dans la stabilisation de particules en milieu CO <sub>2</sub> sc .....	42
1.8.2.2.1	Les poly(fluoroalkylacrylate)s et poly(fluoroalkylméthacrylate)s .....	43
1.8.2.2.2	Les perfluoropolyéthers (PFPE) .....	45
1.8.2.2.3	Les copolymères à base de poly(oxyde d'éthylène) et de poly(oxyde de propylène) .....	46
1.8.2.2.4	Les polymères siliciés .....	46
1.8.2.2.5	Les hydrocarbonés .....	48
1.8.2.3	Les différents types d'agitation .....	48
1.8.2.4	Récapitulatif .....	49
<b>1.9</b>	<b>Extraction du cobalt en milieu CO<sub>2</sub> dense à partir de matrice solide .....</b>	<b>49</b>
<b>1.10</b>	<b>Problématique.....</b>	<b>51</b>
<b>1.11</b>	<b>Solution envisagée et objectifs.....</b>	<b>52</b>
 <b>Chapitre 2 : Synthèses et caractérisations des additifs : copolymères amphiphiles complexants .....</b>		
<b>2.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>57</b>
<b>2.2</b>	<b>Méthode de polymérisation et conception des copolymères.....</b>	<b>57</b>
2.2.1	La technique de polymérisation .....	57
2.2.1.1	La polymérisation radicalaire .....	57
2.2.1.2	La polymérisation radicalaire contrôlée .....	59
2.2.1.3	La polymérisation RAFT .....	60
2.2.1.4	Conclusion .....	62
2.2.2	La sélection des monomères.....	62
2.2.2.1	Les monomères CO <sub>2</sub> -philes.....	62
2.2.2.1.1	Monomère fluoré : l'acrylate de 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodécyle (FDA) .....	62
2.2.2.1.2	Monomère silicié : α-monométhacryloxypropyl polydiméthylsiloxane (PDMS-MA) .....	63
2.2.2.1.3	Monomère hydrocarboné : acétate de vinyle (VAc) .....	64
2.2.2.2	Les monomères CO <sub>2</sub> -phobes complexants .....	65
2.2.2.2.1	Le méthacrylate de 2-acétoacétoxyéthyle (AAEM) .....	65
2.2.2.2.2	L'ester de diéthyl vinylbenzylphosphonate (VBPDE) .....	65
2.2.2.3	Conclusion .....	66
2.2.3	L'architecture des copolymères .....	66
2.2.4	Conclusion .....	70

<b>2.3</b>	<b>Résultats et discussions sur la synthèse des copolymères .....</b>	<b>71</b>
2.3.1	Synthèses des réactifs .....	71
2.3.1.1	Synthèse du monomère VBPDE .....	71
2.3.1.2	Synthèse du O-ethyl-S-(1-méthoxycarbonyl)ethylthiocarbonate (RDX) .....	71
2.3.1.3	Synthèse du dithiobenzoate de 2-cyanoprop-2-yle (CPDB) .....	72
2.3.2	Synthèse des polymères hydrocarbonés .....	72
2.3.2.1	Synthèse des homopolymères hydrocarbonés poly(VAc).....	72
2.3.2.2	Synthèse des copolymères hydrocarbonés.....	75
2.3.3	Synthèse des copolymères fluorés .....	75
2.3.4	Synthèse des polymères siliciés .....	79
2.3.4.1	Synthèse d'homopolymères poly(PDMS-MA).....	79
2.3.4.2	Synthèse du poly(PDMS-MA-co-AAEM) .....	86
2.3.4.3	Synthèse du poly(PDMS-MA-co-VBPDE) .....	94
2.3.4.4	Modification post-polymérisation du poly(PDMS-MA-co-VBPDE).....	102
<b>2.4</b>	<b>Récapitulatif des polymères synthétisés .....</b>	<b>106</b>
<b>2.5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>108</b>
<b>Chapitre 3 :</b>	<b><i>Étude du comportement des copolymères dans le CO<sub>2</sub> dense .....</i></b>	<b>113</b>
<b>3.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>113</b>
<b>3.2</b>	<b>État de l'art.....</b>	<b>114</b>
3.2.1	Diagramme de phases de système binaire .....	114
3.2.2	Diagramme de phases polymère-CO <sub>2</sub> .....	115
3.2.3	Familles de polymères solubles dans le CO <sub>2</sub> dense .....	117
3.2.4	Paramètres influençant la solubilité des polymères dans le CO <sub>2</sub> dense .....	119
3.2.5	Technique de détermination expérimentale des diagrammes de phases.....	121
<b>3.3</b>	<b>Diagrammes de phases des polymères hydrocarbonés synthétisés .....</b>	<b>122</b>
3.3.1	Poly(VAc).....	122
3.3.1.1	Influence de la masse molaire, M <sub>n</sub> .....	123
3.3.1.2	Influence de la concentration, w.....	123
<b>3.4</b>	<b>Digramme de phase des polymères siliciés synthétisés.....</b>	<b>124</b>
3.4.1	Poly(PDMS-MA) .....	124
3.4.2	Poly(PDMS-MA-co-AAEM) .....	125
3.4.2.1	Influence de la masse molaire, M <sub>n</sub> .....	125
3.4.2.2	Influence de la concentration, w.....	125
3.4.2.3	Influence de la composition, y .....	126
3.4.3	Poly(PDMS-MA-co-VBPDE) .....	127

## Table des matières

3.4.4	Poly(PDMS-MA-co-VBPDNa) .....	129
3.4.5	Comparaison entre les copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM), poly(PDMS-MA-co-VBPDE) et poly(PDMS-MA-co-VBPDNa) .....	129
<b>3.5</b>	<b>Comparaison des solubilités des polymères fluorés, siliciés et hydrocarbonés ....</b>	<b>130</b>
3.5.1	Les homopolymères .....	130
3.5.2	Les copolymères .....	130
3.5.3	Conclusion .....	132
<b>3.6</b>	<b>Auto-organisation des copolymères dans le CO<sub>2</sub> dense .....</b>	<b>132</b>
3.6.1	Choix de la technique de diffusion de neutrons aux petits angles.....	133
3.6.2	Principe de la diffusion de neutrons aux petits angles .....	133
3.6.2.1	Longueur de diffusion et notion de contraste .....	134
3.6.2.2	Facteur de forme et facteur de structure.....	135
3.6.2.3	Modèles géométriques.....	136
3.6.3	Montage expérimental.....	136
3.6.4	Traitement des données .....	139
3.6.5	Résultats et discussion .....	139
3.6.6	Comparaison avec les copolymères fluorés .....	142
<b>3.7</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>143</b>
<b>Chapitre 4 :</b>	<b><i>Étude des interactions entre les copolymères amphiphiles complexants et le cobalt</i></b> .....	<b>147</b>
<b>4.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>147</b>
<b>4.2</b>	<b>Les ligands.....</b>	<b>148</b>
4.2.1	Classification des ligands.....	148
4.2.2	Les β-dicétones .....	148
4.2.2.1	Le motif AAEM.....	150
4.2.3	Les motifs phosphonates .....	152
4.2.3.1	Le motif VBPDE .....	152
4.2.3.2	Le motif VBPDA .....	152
4.2.4	Concept HSAB.....	153
<b>4.3</b>	<b>Etude expérimentale de la complexation copolymère-cobalt en milieu organique....</b> .....	<b>154</b>
4.3.1	Protocole .....	154
4.3.2	Copolymères comportant le groupe complexant acétoacétoxy .....	156
4.3.2.1	Ligand énoilate .....	156
4.3.2.2	Taux d'incorporation du cobalt .....	158

## Table des matières

4.3.2.3	Liaison Co-ligand .....	159	
4.3.2.4	Comportement des complexes copolymères-Co dans le CO <sub>2</sub> dense .....	161	
4.3.2.5	Structures des complexes copolymères-Co .....	162	
4.3.2.6	Conclusion .....	163	
4.3.3	Copolymères comportant des groupes complexants phosphonés .....	164	
4.3.3.1	Taux d'incorporation .....	164	
4.3.3.2	Liaison Co-ligand .....	165	
4.3.3.3	Comportement du complexe poly(FDA-co-VBPDA)-Co dans le CO <sub>2</sub> dense .....	165	
4.3.3.4	Conclusion .....	166	
4.3.4	Conclusion .....	166	
<b>4.4</b>	<b>Étude de l'auto-organisation des complexes copolymères-cobalt .....</b>	<b>167</b>	
4.4.1	Auto-organisation des copolymères fluorés dans le CO <sub>2</sub> dense .....	167	
4.4.2	Auto-organisation des complexes copolymères-cobalt .....	167	
4.4.3	Conclusion .....	173	
<b>4.5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>173</b>	
<b>Chapitre 5 : Étude de l'efficacité des copolymères complexants dans un procédé de</b>			
<b>décontamination .....</b>			<b>177</b>
<b>5.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>177</b>	
<b>5.2</b>	<b>Étude du procédé de décontamination particulaire .....</b>	<b>177</b>	
5.2.1	Procédures .....	178	
5.2.1.1	Procédure de préparation de l'échantillon. ....	178	
5.2.1.2	Procédure du procédé de décontamination particulaire .....	178	
5.2.1.3	Procédure d'analyse de l'efficacité de la décontamination .....	179	
5.2.2	Additif utilisé dans le procédé de décontamination particulaire .....	179	
5.2.3	Résultats .....	180	
5.2.3.1	Effet des ultrasons .....	181	
5.2.3.2	Effet du copolymère .....	182	
5.2.3.3	Effet synergique du copolymère et des ultrasons .....	182	
5.2.4	Discussion .....	183	
5.2.5	Conclusion .....	185	
<b>5.3</b>	<b>Étude du procédé de décontamination ionique .....</b>	<b>185</b>	
5.3.1	Procédures .....	186	
5.3.1.1	Procédure de préparation de l'échantillon contaminé .....	186	
5.3.1.2	Procédure d'analyse du cobalt résiduel .....	186	
5.3.1.3	Procédure du procédé de décontamination ionique .....	186	

## Table des matières

5.3.1.4	Définition du taux de décontamination .....	187
5.3.2	Evaluation des copolymères synthétisés .....	188
5.3.2.1	Influence du copolymère.....	188
5.3.2.2	Influence de la présence d'eau.....	189
5.3.2.3	Conclusion .....	191
5.3.3	Optimisation du procédé de décontamination ionique .....	191
5.3.3.1	Rôle et influence du mode d'agitation (ultrasons) .....	191
5.3.3.2	Rôle et influence de la quantité d'eau .....	192
5.3.3.3	Rôle et influence des conditions thermodynamiques .....	195
5.3.3.4	Influence de la nature du contre-ion.....	197
5.3.3.5	Influence de la nature de la matrice.....	198
5.3.3.6	Influence du taux de chargement de la cellule, du taux de contamination de la matrice et du nombre de cycles de décontamination .....	199
5.3.3.7	Conclusion .....	201
5.3.4	Influence d'une modification de l'échantillon .....	201
5.3.5	Effet de la pyridine .....	203
5.3.6	Influence du caractère hydrophile du motif CO <sub>2</sub> -phobe complexant. ....	205
5.3.7	Conclusion .....	207
<b>5.4</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>209</b>
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>215</b>
	<b>Conclusions .....</b>	<b>215</b>
	<b>Perspectives .....</b>	<b>218</b>
	<b>Chapitre 6 : Annexes .....</b>	<b>223</b>
<b>6.1</b>	<b>Annexe du chapitre 2.....</b>	<b>223</b>
6.1.1	Réactifs et produits .....	223
6.1.1.1	Amorceur : Azobis(isobutyronitrile) (AIBN).....	223
6.1.1.2	Solvant : $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène (TFT) .....	223
6.1.1.3	Monomère : Acétate de vinyle .....	223
6.1.1.4	Monomère : Monométhacryloxypropyl poly(diméthylsiloxane) PDMS-MA .....	223
6.1.1.5	Monomère : 2-acétoacétoxyéthylméthacrylate (AAEM) .....	225
6.1.2	Synthèse de réactifs .....	226
6.1.2.1	Synthèse du VBPDE .....	226
6.1.2.2	Le O-ethyl-S-(1-méthoxycarbonyl)éthylthiocarbonate (RDX) .....	229
6.1.2.3	Le 1-(éthoxycarbonyl)-éthylthiobenzoate (EEDB) .....	229
6.1.2.4	Synthèse du 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate (CPDB) .....	230
6.1.3	RMN <sup>1</sup> H des poly(méthacrylate)s, poly(styrénique)s et de leurs copolymères.....	232

## Table des matières

6.1.3.1	Poly(méthacrylate de méthyle) ou poly(MMA) .....	232
6.1.3.2	Poly(styrène) ou poly(St).....	234
6.1.3.3	Poly(méthacrylate de méthyle-co-styrène)ou poly(MMA-co-St).....	234
6.1.4	Synthèse d'homopolymères poly(VAc).....	236
6.1.5	Synthèse d'homopolymères poly(PDMS-MA).....	237
6.1.6	Synthèse de copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM) .....	237
6.1.7	Synthèse de copolymères poly(PDMS-MA-co-VBPDE) .....	239
6.1.8	Chromatographie d'exclusion stérique : triple détection .....	240
6.1.8.1	Détermination des <i>dndc</i> des échantillons : .....	241
6.1.8.2	Calibration des détecteurs : .....	242
6.1.8.3	Détermination des masses molaires absolues .....	243
6.1.8.4	Détermination des masses molaires équivalentes poly(styrène) linéaire .....	244
6.1.8.5	Discussion.....	245
6.1.9	Polymères fluorés en chaînes perfluorés C6.....	246
<b>6.2</b>	<b>Annexe Chapitre 3.....</b>	<b>248</b>
6.2.1	Modélisation PC-SAFT .....	248
6.2.2	Modélisation PC-SAFT du PVAc.....	249
6.2.3	Modélisation PC-SAFT des copolymères poly(FDA-co-VBPDE) .....	251
6.2.4	Densité de longueur de diffusion cohérente .....	255
6.2.5	Plan de la cellule en Niobium.....	256
6.2.6	Données SANS des copolymères silicié SiV6 et SiA4 .....	257
<b>6.3</b>	<b>Annexe chapitre 4 .....</b>	<b>258</b>
6.3.1	Précurseurs du cobalt .....	258
6.3.1.1	Nitrate de Cobalt .....	258
6.3.1.2	Chlorure de Cobalt .....	258
6.3.1.3	Acetate de Cobalt.....	258
6.3.2	Etude de la forme énolate du motif AAEM .....	259
6.3.3	Spectres UV-visible des précurseurs du cobalt .....	259
6.3.4	Expériences d'incorporation de cobalt dans les copolymères .....	260
<b>6.4</b>	<b>Annexe du chapitre 5 .....</b>	<b>262</b>
6.4.1	Calcul d'incertitude pour le taux de décontamination .....	262
6.4.2	Influence de la concentration des copolymères sur le procédé de décontamination ionique 263	
6.4.3	Modification de la cellule à volume variable : module ultrasons .....	263
6.4.4	Solubilité de l'eau dans le CO <sub>2</sub> dense.....	264
6.4.5	Calcul de la quantité d'eau au sein des micelles lors de la formation de microémulsion (W <sub>0</sub> ) 266	

## Table des matières

6.4.6	Analyses thermogravimétriques et diffraction des rayons X .....	266
6.4.6.1	Stabilité thermique du nitrate de cobalt .....	266
6.4.7	Clichés MEB de l'échantillon utilisé en décontamination ionique .....	270
6.4.8	Effet du CO <sub>2</sub> sur les fibres textiles .....	271
<b>6.5</b>	<b>Tableau de correspondance .....</b>	<b>273</b>
	<b><i>Références bibliographiques.....</i></b>	<b>277</b>



## Liste des abréviations

AAEM : méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle (2-(acetoacetoxyethyl)methacrylate)  
AAH : acétylacétone  
AIBN : azobisisobutyronitrile  
ANDRA : Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs  
ATG : analyse thermogravimétrique  
ATL : Atelier de Traitement du Linge de Marcoule  
ATRP : Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization)  
AOT : bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate de sodium  
BHT : 3,5-ditert-4-butylhydroxytoluène  
BTBDS : bis(thiobenzoyl) disulfide  
CEA : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
CImeStyrène : chlorométhylstyrène  
CMC : concentration micellaire critique  
CMP : pression micellaire critique (Critical Micelle Pressure)  
CNRS : Centre Nationale de Recherche Scientifique  
CO<sub>2</sub> sc : CO<sub>2</sub> Supercritique  
CPDB : dithiobenzoate de 2-cyanoprop-2-yle  
CTA : agent de transfert de chaîne (Chain Transfer Agent)  
Cyanex 272 : acide bis (2,4,4,-trimethylpentyl) phosphinique  
Cyanex 301 : acide bis (2,4,4,-trimethylpentyl)dithiophosphinique)  
Cyanex 302 : acide bis (2,4,4,-trimethylpentyl)monothiophosphinique)  
D2EHTPA : l'acide bis(2-ethylhexyl)monothiophosphinique)  
D2EHPA : acide di(2-ethylhexyl)phosphorique (Di(2-EthylHexyl)Phosphoric Acid)  
DAMEMA : 2-diméthylaminoéthyl méthacrylate  
DBU : 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ène  
DBN : 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-ène  
DIPEA : N,N-diisopropylethylamine, (base de Hunig)  
DLS : diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering)  
DMAEMA : 2-diméthylaminoéthyl methacrylate  
DTCD : Département d'études du Traitement et du Conditionnement des Déchets du CEA Marcoule  
DPAEMA : diisopropylaminoéthyl methacrylate  
EEDB : dithiobenzoate de 1-(ethoxycarbonyl)-éthyle  
Et3N : Triéthylamine  
EGDMA : éthylène glycol diméthacrylate  
FA : déchets radioactifs de faible activité  
FA-VL : déchets radioactifs de faible activité à vie longue  
F-AOT : bis (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinate de sodium  
FDA : acrylate de 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodécyle (1,1,2,2-tetrahydroperFluoroDecylAcrylate)  
FMA-VC : déchets radioactifs de faible et moyenne activité à vie courte  
FOA : 1,1-dihydroperfluorooctyleacrylate  
FOMA : 1,1-dihydroperfluorooctylmethacrylate  
FOEMA : 2-(perfluorooctyl)éthylèneméthacrylate  
HA : déchets radioactifs de haute activité  
HCB : balance hydrophile/CO<sub>2</sub>-phile (Hydrophilic/CO<sub>2</sub>-philic Balance)  
HEMA : méthacrylate de 2-hydroxyéthyle  
HFAAH : hexafluoroacétylacétone  
HLB : balance hydrophile/lipophile (Hydrophilic/Lipophilic Balance)  
HMTETA : hexaméthyltriéthylènetétramine

## Liste des abréviations

HPFOA : acide pentadecafluoro-n-octanoïque (PentaFluoroOctanoic Acid Hydrogen form)  
HSBA : Hard and Soft Acids and Bases concept  
ICP-AES : torche à plasma couplée à un spectromètre d'émission atomique (Inductively Coupled Plasma- *Atomic Emission Spectroscopy*)  
ICP-MS : torche à plasma couplée à un spectromètre de masse (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy)  
ICG-IAM : Ingénierie et Architectures Macromoléculaires de l'Institut Charles Gerhart de Montpellier  
IEA : agence internationale de l'énergie (*International Energy Agency*)  
 $I_p$  : indice de polymolécularité (Index Polydispersity)  
ITP : Polymérisation par transfert d'iode (Iodine Transfer Polymerization)  
 $k_p$  : constante de propagation  
 $k_t$  : constante de terminaison  
LAMs : Monomères moins activés, 'less-activated' monomers  
LCST : température en dessous de laquelle le polymère est soluble à pression donnée (Lower Critical Solution Temperature)  
LiFDDC : bis(trifluoroéthyl)dithiocarbamate de lithium (lithium bis(trifluoroéthyl)-dithiocarbamate)  
LLB : Laboratoire Léon Brillouin du CEA Saclay  
LMAC : Laboratoire de métallographie et d'analyses chimiques du CEA Maroule  
LPSD : Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination du CEA Marcoule  
MA : acrylate de méthyle (Methyl acrylate)  
MAA : acide méthacrylique  
MA : déchets radioactifs de moyenne activité  
MA-VL : déchets radioactifs de moyenne activité à vie longue  
MADIX : conception macromoléculaire par échange de xanthates (Macromolecular Design via Interchange of Xanthate)  
MAPHOS : diméthyl-2-méthacryloxyéthylphosphonate  
MAMs : monomères plus activés, 'more-activated' monomers  
MEB : microscope électronique à balayage  
MMA : méthacrylate de méthyle (Methyl MethAcrylate)  
 $M_n$  : masse molaire moyenne en nombre  
 $M_w$  : masse molaire moyenne en masse  
NaDDC : diéthylidithiocarbamate de sodium  
NaFDDC : (trifluoroéthyl)dithiocarbamate de sodium  
NMP : polymérisation contrôlée par les nitroxydes (Nitroxide-Mediated radical Polymerization)  
NVC : N-vinylcarbazole  
NVP : N-vinylpyrrolidone  
PDMS : poly(diméthylsiloxane)  
PDMS-MA :  $\alpha$ -monométhacryloxypropyl poly(diméthylsiloxane)  
PEO : poly(oxyde d'éthylène) (Poly(Ethylene Oxide))  
PFC : composés perfluorés (PerFluorinated Compounds)  
PFDA : poly(acrylate de 1,1,2,2-tétrahydroperfluorodécyle) (poly(1,1,2,2-tetrahydroPerfluoroDecyl Acrylate))  
PFOA : poly(acrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle) (poly(1,1-dihydroPerfluoroOctyl Acrylate))  
PFOMA : poly(méthacrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle) (poly(1,1-dihydroPerfluoroOctyl MethAcrylate))  
PGSS : Particles from Gas Saturated Solutions  
PLA : poly(acide lactique) (Poly(Lactic Acid))  
PMA : poly(acrylate de méthyle) (Poly(Methyl Acrylate))  
PMMA : poly(méthacrylate de méthyle) (Poly(Methyl MethAcrylate))

## Liste des abréviations

Polymérisation RAFT : Polymérisation contrôlée par transfert de chaîne par addition fragmentation réversible (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer)  
PPO : poly(oxyde de propylène) (Poly(Propylene Oxide))  
PRC : polymérisation radicalaire contrôlée  
PPGMA : poly(propylene glycol)méthacrylate  
PS : poly(styrène)  
RAFT : Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer polymerization  
Re : nombre de Reynolds  
RESS : Rapid Expansion of Supercritical Solutions  
RITP : Polymérisation par transfert d'iode en mode inverse (Reverse Iodine Transfer Polymerization)  
SANS : Diffusion de neutrons aux petits angles (Small-Angle Neutron Scattering)  
SAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles (Small-Angle X-ray Scattering)  
SAS : Supercritical Anti-Solvent  
SLS : Diffusion statique de la lumière (Static Light Scattering)  
SiMA : 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl]propyl méthacrylate  
Sty : Styrene  
tBuMA : méthacrylate de tert-butyle  
TFA : déchets radioactifs de très faible activité  
TFT :  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène  
TMG : Tetramethylguanidine  
 $T_g$  : température de transition vitreuse  
TBP : phosphate de tributyle  
TBPO : oxyde de tributylphosphine  
TOPO : oxyde de trioctylphosphine  
TPPO : oxyde de triphenylphosphine  
UCSP : pression critique au-dessus de laquelle le polymère est soluble à température donnée (Upper Critical Solution Pressure)  
UCST : température critique au-dessus de laquelle le polymère est soluble à pression donnée (Upper Critical Solution Temperature)  
UV-vis : Ultraviolet-visible  
VAc : acétate de vinyle (Vinyl Acetate)  
VBPDE : Ester de diéthyl vinylbenzylphosphonate (VinylBenzylPhosphonate DiethylEster)  
VBPDA : diacide vinylbenzylphosphonique (VinylBenzylPhosphonic DiAcid)  
VC : vie courte  
VL : vie longue  
VTC : vie très courte  
w : fraction massique en polymère dans le mélange polymère-CO<sub>2</sub>  
y : fraction molaire en unité CO<sub>2</sub>-phobe dans le copolymère  
y' : fraction massique en unité CO<sub>2</sub>-phobe dans le copolymère



# Introduction générale



## Introduction générale

Avec un accroissement de la population ainsi qu'une demande accrue des pays émergents en énergie, la demande mondiale en énergie primaire devrait doubler d'ici 2030<sup>1</sup>. La question des ressources énergétiques disponibles est donc centrale. Les différentes sources que les pays pourront utiliser resteront conventionnelles : combustibles fossiles (charbon, gaz, pétrole), énergie nucléaire (de fission) et énergies renouvelables (hydraulique, solaire, éolienne, biomasse et géothermie). Quant à la fusion thermonucléaire contrôlée, elle reste un objectif beaucoup plus lointain.

La France ne possède pas de stocks de combustibles fossiles suffisants pour être autonome énergétiquement. Afin d'acquérir cette indépendance partielle, la France a développé depuis les années 1950 l'industrie nucléaire. Elle a ainsi acquis un savoir-faire et des infrastructures de recherche et de production nucléaires qui lui permettent d'être une nation leader dans le domaine de l'énergie de l'atome civil. En France, 77% de la production d'électricité est d'origine nucléaire alors qu'elle ne représente que 14% de la production à l'échelle mondiale (Union européenne : 28%). Selon le scénario de l'IEA (International Energy Agency) de 2010, la part du nucléaire dans la production mondiale d'électricité diminuerait (11%) malgré une croissance en valeur absolue.

Les accidents récents de Fukushima ont freiné le développement de l'industrie nucléaire sans pour autant le stopper. L'industrie nucléaire est mobilisée autour des problèmes de sûreté. Néanmoins, ces événements ont suscité des remises en question quant aux scénarii d'urgence. Avec l'arrivée des réacteurs de troisième génération de type EPR (European Pressurized water Reactor), le risque résiduel sera de nouveau minimisé.

La production d'électricité par l'industrie nucléaire est également intéressante dans l'optique d'une limitation des gaz à effet de serre. En effet, l'énergie nucléaire n'en génère aucun. Cependant, comme toute industrie, elle est génératrice de déchets qui, dans ce cas, sont radioactifs et doivent être traités spécifiquement afin de minimiser leur impact environnemental et sociétal.

La décontamination est une opération qui consiste à déplacer et concentrer la radioactivité afin de faciliter son entreposage ou son stockage. L'industrie nucléaire met en œuvre la décontamination de certains matériels ou objets en vue de leur ré-utilisation dans un souci constant de minimisation des volumes de déchets.

Des équipements textiles de protection sont utilisés par l'industrie nucléaire. Lorsque ces derniers sont contaminés par des éléments radioactifs, ils doivent être décontaminés avant réutilisation. L'objectif de cette thèse est d'étudier un procédé de décontamination de ces matrices textiles en milieu dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) dense. L'élément radioactif visé est le cobalt 60, contaminant majeur en termes de taux de radioactivité dans de nombreux déchets solides et effluents liquides. Le CO<sub>2</sub> dense qui est liquide ou supercritique (lorsque  $T > T_{\text{critique}} = 31^{\circ}\text{C}$  et  $P > P_{\text{critique}} = 74 \text{ bar}$ ) sera employé comme solvant du procédé en lieu et place de l'eau utilisée dans le procédé conventionnel (laverie industrielle de Marcoule). Le procédé conventionnel génère une quantité importante d'effluents aqueux contaminés qu'il faut ensuite retraiter. L'utilisation du CO<sub>2</sub> dense permettra une séparation de la contamination et du solvant plus aisée ainsi qu'un recyclage de celui-ci. En effet, typiquement, le CO<sub>2</sub> dense en fin de procédé sera dépressurisé et se retrouvera sous la forme de gaz. L'utilisation d'additifs dans le nouveau procédé est nécessaire pour solubiliser ou rendre mobile la contamination de type cobalt dans le CO<sub>2</sub> dense.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, une vue d'ensemble des déchets nucléaires sera présentée dans le but de justifier l'intérêt des procédés de décontamination. Le procédé conventionnel de décontamination des textiles sera introduit par la présentation de la laverie de Marcoule. La littérature permettra de classer les différents additifs employés pour l'extraction de dérivés métalliques en milieu CO<sub>2</sub> dense. Les propriétés du cobalt et du CO<sub>2</sub> dense seront répertoriées. Enfin, nous exposerons notre approche qui consiste à mettre en jeu dans le procédé en milieu CO<sub>2</sub> dense des copolymères amphiphiles complexants. Par analogie avec les tensioactifs d'une lessive en phase aqueuse, ces copolymères joueront le rôle d'additifs et auront pour but de favoriser la décontamination en milieu CO<sub>2</sub> dense.

Les travaux expérimentaux de thèse s'organisent en quatre parties.

Tout d'abord, le chapitre 2 présentera le choix puis la synthèse et la caractérisation des copolymères amphiphiles à gradient comportant des motifs CO<sub>2</sub>-phile fluorés ou siliciés et des motifs CO<sub>2</sub>-phobes complexants de type acétoacétoxy, phosphonate de di-éthyle ou diacide phosphonique (ou son sel de sodium). Ces copolymères à gradient seront synthétisés en employant une technique de polymérisation radicalaire contrôlée et caractérisés par différentes techniques d'analyses (résonance magnétique nucléaire et chromatographie d'exclusion stérique).



Ensuite, dans le chapitre 3, le comportement dans le CO<sub>2</sub> dense des copolymères synthétisés sera étudié. Ainsi, les diagrammes de phase CO<sub>2</sub>/copolymère seront déterminés expérimentalement par mesure du point de trouble. De plus, l'auto-organisation des copolymères en milieu CO<sub>2</sub> dense sera abordée grâce à des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS).

Le chapitre 4 se consacrera à l'étude des interactions copolymère-cobalt. Ainsi, des expériences de complexation en milieu solvant organique permettront de mettre en évidence la capacité de certains copolymères à incorporer du cobalt. L'auto-organisation de complexes copolymères-cobalt en milieu CO<sub>2</sub> dense sera également évaluée par SANS.

Enfin, dans le dernier chapitre, les copolymères synthétisés et remplissant les critères visés pour l'additif seront testés dans des procédés de décontamination particulaire et ionique en milieu CO<sub>2</sub> dense. Une étude d'optimisation du taux de décontamination sera effectuée sur le procédé de décontamination ionique.

Cette thèse a été financée par une bourse docteur-ingénieur « BDI » issue d'un partenariat entre le CNRS et le CEA. Ainsi, une collaboration entre ces deux organismes de recherche a été au cœur du déroulement de la thèse. Les travaux ont été principalement effectués au Laboratoire d'Ingénierie et Architectures Macromoléculaires de l'Institut Charles Gerhart de Montpellier (ICG-IAM) (UMR 5253 CNRS) (Directeur de thèse : P. Lacroix-Desmazes) et en relation étroite avec le Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination (LPSD) du Service des Procédés de Décontamination et d'Enrobage des Déchets (SPDE) du Département d'études du Traitement et du Conditionnement des Déchets (DTCD) du CEA Marcoule (co-encadrant : B. Fournel).

Deux autres laboratoires ont contribué à ces travaux : le laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA Saclay et le laboratoire de thermodynamique de l'université de Dortmund (Pr. G. Sadowski) en Allemagne où ont été effectués respectivement les travaux relevant de la diffusion de neutrons aux petits angles et de la modélisation thermodynamique des diagrammes de phase copolymères fluorés/CO<sub>2</sub> dense.

Ces travaux de thèse s'inscrivent aussi dans un projet plus vaste sur l'utilisation de polymères en milieu CO<sub>2</sub> supercritique pour le développement de procédés propres. Ce projet financé par la région Languedoc-Roussillon, est intitulé SUPERPOL (porteur du projet : P. Lacroix-Desmazes). Le projet SUPERPOL comprend trois axes : 1) les procédés de

décontamination, 2) les matériaux pour la santé, 3) les matériaux pour la catalyse. Ces travaux de thèse relèvent de l'axe 1 du projet SUPERPOL.

Chapitre 1 :

État de l'Art de la  
décontamination nucléaire en  
milieu CO<sub>2</sub> dense



# Chapitre 1 : État de l'Art de la décontamination nucléaire en milieu CO<sub>2</sub> dense

## 1.1 Introduction

L'étude effectuée se situe dans le cadre d'un procédé de décontamination nucléaire. Les produits à décontaminer sont des équipements de protection des personnels de l'industrie nucléaire. Il s'agit plus précisément de textile de type sur-tenue ou blouse. Dans ce chapitre, le contexte de l'étude sera exposé en s'appuyant sur une vue d'ensemble des déchets radioactifs. L'intérêt de la décontamination sera exposé. Puis, une description de la laverie de Marcoule permettra d'identifier les données de base issues du contexte industriel. Une étude de la littérature concernant les composantes de ce nouveau procédé (solvant, contamination, additif) sera effectuée. Enfin, un procédé répondant à la problématique sera proposé et permettra d'établir précisément les objectifs de nos travaux.

## 1.2 Les déchets radioactifs

Quel que soit le type d'industrie, la production de déchets est inévitable. Les déchets radioactifs émettent des rayonnements qui présentent un danger potentiel pour l'Homme et l'environnement. C'est donc pour cette raison que les déchets radioactifs sont gérés de manière spécifique en fonction de leurs caractéristiques radiologiques. Les informations et données mentionnées dans cette partie sont issues du document « Inventaire national des matières et déchets radioactifs »<sup>1</sup> édité par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA).

### 1.2.1 *Les rayonnements radioactifs et leurs unités de mesures*

Les produits radioactifs peuvent émettre différents types de rayonnement :

- Le rayonnement  $\alpha$  est l'émission d'un noyau d'hélium (2 protons et 2 neutrons). Ce type de rayonnement peut être stoppé par une feuille de papier.
- Le rayonnement  $\beta$  est l'émission soit d'un électron ( $\beta^-$ ) soit d'un positron ( $\beta^+$ ). Une feuille d'aluminium permet de l'arrêter.
- Le rayonnement  $\gamma$  est l'émission d'une onde électromagnétique (ou d'un photon) très énergétique (longueur d'onde  $< 5.10^{-12}$  m). Quelques centimètres de plomb sont nécessaires pour arrêter le rayonnement.

- Le rayonnement neutronique est l'émission d'un neutron. Ce type de rayonnement est principalement présent aux cœurs des réacteurs lors des réactions de fissions. Les matériaux ou milieux riches en hydrogène tels que l'eau sont des modérateurs de neutrons : ils ralentissent les neutrons et ainsi permettent leur absorption par le matériau ou milieu.

Il existe différentes manières de quantifier la radioactivité selon l'information recherchée :

- Le Becquerel (Bq) correspond au nombre de désintégrations de noyaux radioactifs par seconde. Le Becquerel ne quantifie que la cinétique de désintégration du noyau, il ne caractérise pas l'énergie dégagée.
- Le gray (Gy) est la mesure de la quantité de rayonnements (ou dose) absorbée par un objet ou par un organisme (1 Gy = 1 Joule par kilogramme de matière irradiée).
- Le sievert (Sv) rend compte des effets biologiques des rayonnements sur un organisme.

### 1.2.2 L'origine des déchets radioactifs

Les déchets radioactifs proviennent pour la majorité d'entre eux des centrales de production d'électricité, des usines de retraitement des combustibles usés et d'autres installations nucléaires civiles et militaires.<sup>1</sup> Néanmoins, l'industrie nucléaire n'est pas la seule industrie à en produire : une petite partie est issue des laboratoires de recherche et des services de médecine nucléaire ainsi que de certaines industries utilisant des matières radioactives (Figure 1.1).

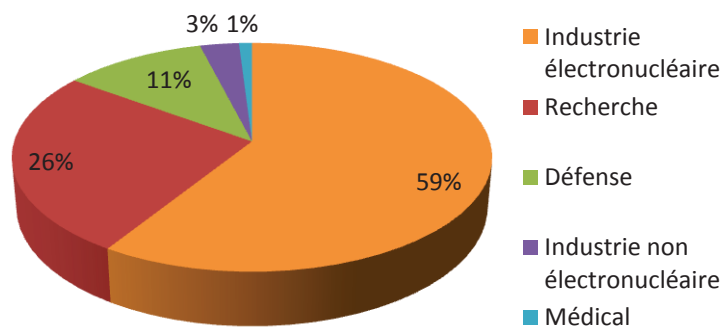


Figure 1.1 : Estimation en volume de la répartition des déchets radioactifs existants à la fin 2010 par secteur économique en France.<sup>1</sup>

### 1.2.3 La classification des déchets radioactifs

En France, la classification des déchets radioactifs est basée sur deux critères :

- ♦ Le premier étant **le niveau du rayonnement** (généralement exprimé en Becquerels par gramme : Bq/g). On parle aussi d'activité ou de niveau de radioactivité ce qui correspond

à la quantité de rayonnements émis par les radionucléides (atomes radioactifs) contenus dans les déchets. Il existe quatre niveaux d'activité permettant de classer les déchets radioactifs :

- Les déchets de très faible activité (TFA) (radioactivité très proche de la radioactivité naturelle, entre 1 et 100 Bq/g)
  - Les déchets de faible activité (FA) (entre qq10 et 10<sup>6</sup> Bq/g)
  - Les déchets de moyenne activité (MA) (entre 10<sup>6</sup> et 10<sup>9</sup> Bq/g)
  - Les déchets de haute activité (HA) (> 10<sup>9</sup> Bq/g)
- ◆ Le second critère est la **période de radioactivité** (T) des nucléides (temps au bout duquel l'activité initiale du radionucléide est divisée par deux). La période est propre à chaque radionucléide. Il existe trois catégories de radionucléides en termes de valeur de période :
- Les radionucléides à période très courte : T < 100 jours (vie très courte : VTC)
  - Les radionucléides à période courte : T ≤ 31 ans (vie courte : VC)
  - Les radionucléides à période longue : T > 31 ans (vie longue : VL)

Tenant compte de ces deux critères, les déchets radioactifs sont classés en **6 catégories**. Cependant l'affectation d'un déchet à une catégorie n'est pas uniquement fonction de son activité et de sa période, elle peut aussi dépendre de sa filière de gestion qui tient compte d'autres caractéristiques telles que la composition chimique du déchet.

Le Tableau 1.1 représente schématiquement la classification française des déchets radioactifs.

**Tableau 1.1 : Classification française des déchets radioactifs par filière de gestion.<sup>1</sup>**

PÉRIODE ACTIVITE	Très courte durée de vie (VTC)	Courte durée de vie (VC)	Longue durée de vie (VL)
Très faible activité (TFA)	Déchets VTC Gérés sur place par décroissance radioactive. Ils sont ensuite gérés comme des déchets classiques.	Déchets TFA Stockage de surface au Centre de stockage TFA de l'Aube.	
Faible activité (FA)		Déchets FMA-VC* Stockés en surface au Centre de stockage FMA de l'Aube qui a succédé au Centre de stockage de la Manche, aujourd'hui fermé et sous surveillance.	Déchets FA-VL Centre de stockage à faible profondeur (entre 15 et 200 mètres) à l'étude. Mise en service prévue en 2019.
Moyenne activité (MA)			Déchets MA-VL Centre de stockage profond (à 500 mètres) à l'étude. Mise en service prévue en 2025.
Haute activité (HA)		Déchets HA Centre de stockage profond (à 500 mètres) à l'étude. Mise en service prévu en 2025.	

\*Certains déchets contenant une quantité trop importante de tritium doivent être entreposés avant stockage afin de permettre la décroissance de ce tritium dont la période radioactive est d'environ 12 ans.

Les déchets radioactifs ont une très grande diversité : les déchets TFA ne sont pas gérés de la même manière que des déchets HA (les déchets HA sont conditionnés dans des matrices vitreuses qui permettent un confinement maximum des radioéléments). Chaque déchet possède sa propre filière de gestion.

#### 1.2.4 La quantité de déchets radioactifs

À la fin de l'année 2010, il existe en France environ 1 320 000 m<sup>3</sup> de déchets radioactifs.<sup>1</sup> La répartition de la quantité de déchets par filière de gestion peut se faire soit par volume soit par activité (respectivement Figure 1.2 et Figure 1.3). La majorité de l'activité des déchets radioactifs est constituée par les déchets de haute activité mais ceux-ci ne représentent qu'une faible proportion en termes de volume.

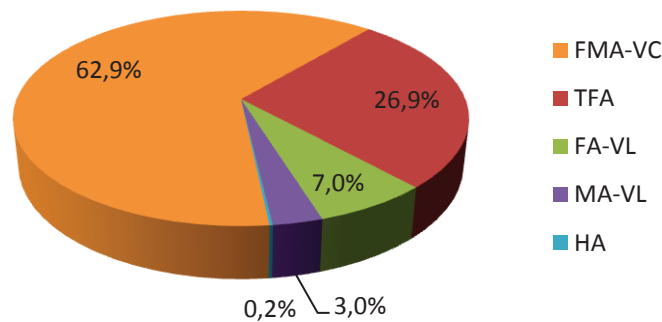


Figure 1.2 : Répartition, à la fin 2010, du volume de déchets radioactifs par filière de déchets radioactifs produits en France.<sup>1</sup>

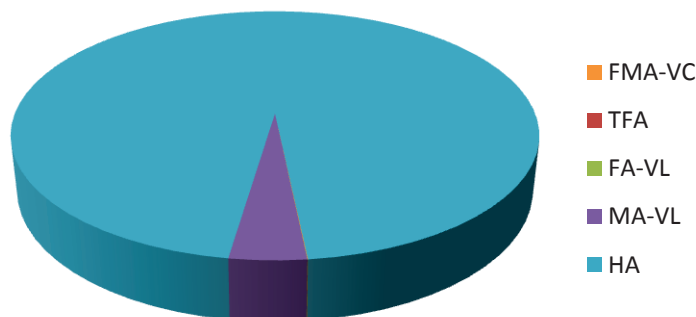


Figure 1.3 : Répartition, à fin 2010, du niveau de radioactivité des déchets radioactifs par filière de déchets radioactifs produits en France.<sup>1</sup>

#### 1.2.5 Les prévisions de génération de déchets radioactifs

Les prévisions s'appuient sur l'hypothèse d'une poursuite de la production électronucléaire et sur des hypothèses spécifiques à chaque secteur d'activité à l'origine de la production des déchets. Elles sont en termes de volumes de déchets stockés ou entreposés de 1 900 000 m<sup>3</sup> en 2020 et de 2 700 000 m<sup>3</sup> en 2030 (Figure 1.4). Ainsi, la poursuite du



développement des activités de stockage, conditionnement et entreposage des déchets nucléaires est essentielle pour une bonne gestion de ces derniers.

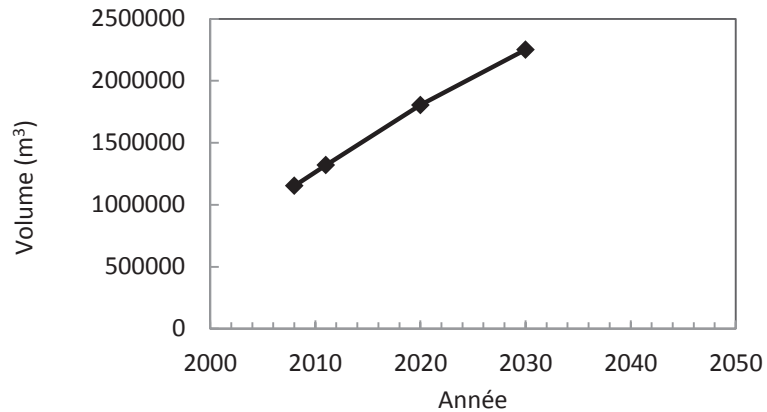


Figure 1.4 : Prévision des volumes de déchets radioactifs.

Les déchets radioactifs se cumulent d'années en années. Des sites d'entreposages et de stockages sont nécessaires pour conserver les déchets dans de bonnes conditions. Dans un souci de diminuer les volumes de déchets ou dans certains cas de réutiliser les objets ou matériaux contaminés, des procédés de décontamination ont été mis au point.

### **1.3 La décontamination**

La décontamination est l'ensemble des opérations consistant à déplacer et concentrer la radioactivité afin qu'elle soit plus facile à gérer, entreposer, conditionner ou stocker. La décontamination nucléaire s'inscrit dans la politique de gestion des déchets. En effet, les enjeux de la décontamination sont la réduction du volume des déchets (exemple : décontamination de la structure des bâtiments), la minimisation de leur impact environnemental (exemple : décontamination des effluents liquides avant rejets dans l'environnement) mais aussi le déclasserment des déchets. Les opérations de décontamination s'appliquent aussi bien aux liquides qu'aux solides et aux gaz. Elles font partie des opérations d'assainissement et de démantèlement des installations nucléaires à l'arrêt mais aussi des opérations liées à l'exploitation des sites nucléaires (traitement des effluents liquides ou gazeux).

Notre étude porte sur un procédé de décontamination de textiles. Les textiles sont décontaminés pour être réutilisés et éviter la génération d'un surcroît de déchets radioactifs (de type TFA et FA, exceptionnellement MA).

Plus précisément, l'étude portera sur l'opération de décontamination effectuée à la laverie de Marcoule. Le textile (linge) arrivant à la laverie de Marcoule provient de plusieurs

clients. Selon le client, la nature de la contamination est différente. Le textile provenant de l'usine Melox (usine de production du combustible d'oxyde mixte de plutonium et uranium) comporte plutôt des radionucléides uranium et plutonium, celui issu des opérations de décontamination et démantèlement comporte majoritairement du césium tandis que le textile d'EDF comporte majoritairement du cobalt.

### 1.3.1 La matrice à décontaminer

La matrice à décontaminer sélectionnée est un textile de composition massique 50% coton et 50% polyester de couleur blanche. Plus précisément, il s'agit de blouses en usage sur le site de Marcoule. Ici, le choix d'un textile de composition mixte permet de couvrir une bonne partie des matières généralement utilisées pour la fabrication des textiles.

### 1.3.2 La contamination radioactive

Le contaminant ciblé dans notre étude est le <sup>60</sup>Co, majoritairement détecté sur les textiles d'employés travaillant dans les centrales nucléaires. Il existe 18 isotopes du cobalt, parmi lesquels quatre seulement ont des demi-vies supérieures à 24 heures : le <sup>56</sup>Co de période 77 jours, le <sup>57</sup>Co de période 270 jours, le <sup>58</sup>Co de période 71 jours et le <sup>60</sup>Co de période 5,3 ans.<sup>2</sup> Seul le <sup>60</sup>Co a une période radioactive significative, le Tableau 1.2 reporte les caractéristiques du <sup>60</sup>Co.

Tableau 1.2 : Caractéristiques radiologiques du <sup>60</sup>Co.<sup>3</sup>

Isotope	Période	Activité massique	Émissions principales	
<sup>60</sup> Co	5,3 ans	4,2.10 <sup>13</sup> Bq.g <sup>-1</sup>	désintégration β <sup>-</sup> E <sub>max</sub> = 318 keV (100%)	émission γ E <sub>max</sub> = 1332 keV (100%) E <sub>max</sub> = 1173 keV (99,9%)

Le cobalt est naturellement présent sous forme d'isotope 59 (<sup>59</sup>Co) dans de nombreux minerais et en petite quantité dans le sol. Il est aussi présent dans l'eau douce à une concentration de 1 ppb. Le <sup>60</sup>Co n'existe pas naturellement. Dans les centrales nucléaires, il est produit par activation neutronique du <sup>59</sup>Co initialement présent dans les matériaux de structures (alliage de métaux contenant chrome, manganèse, nickel, fer et cobalt) du circuit primaire des réacteurs nucléaires (circuit en rouge sur la Figure 1.5). Des phénomènes de corrosion-érosion entraînent des particules métalliques, qui se retrouvent activées lors de leur passage dans le flux neutronique.<sup>3</sup>

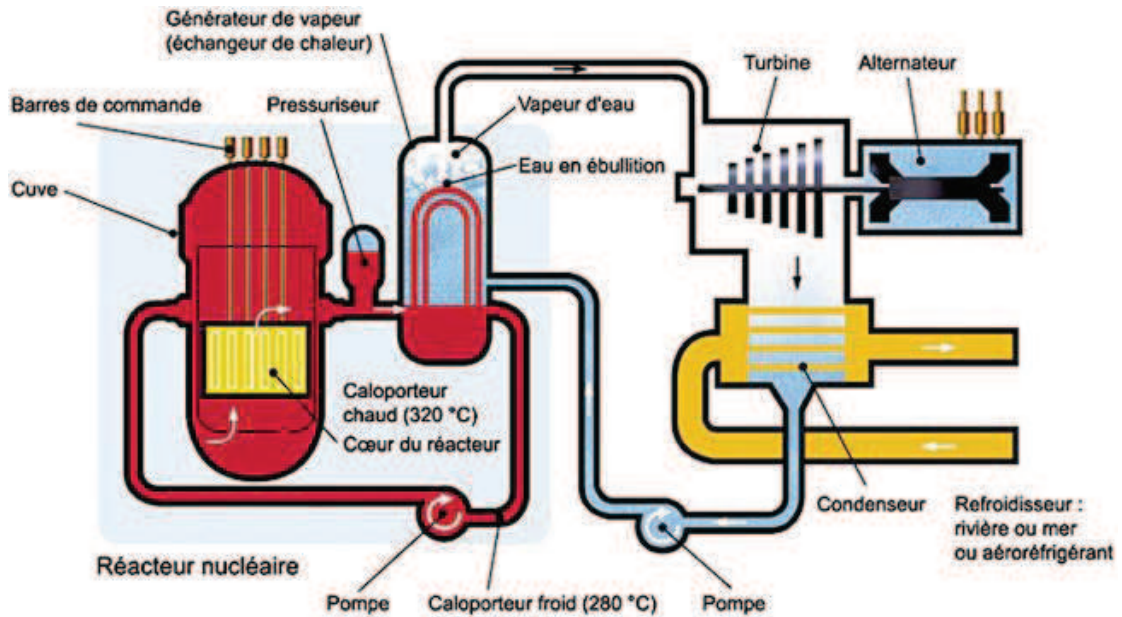


Figure 1.5 : Schéma de principe d'un réacteur à eau sous pression (REP).

Actuellement, les isotopes radioactifs du cobalt représentent entre 45 et 50% de l'activité gamma totale rejetée sous forme liquide dans les effluents pour l'ensemble des centrales nucléaires EDF (en 2003), à raison de  $12,6 \cdot 10^9$  Bq de <sup>58</sup>Co et  $5,4 \cdot 10^9$  Bq de <sup>60</sup>Co.<sup>4</sup>

Dans les usines de retraitement, le cobalt provient des assemblages combustibles. Lors de l'opération de dissolution du combustible, le cobalt se retrouve dans la solution de dissolution.<sup>3</sup> La contamination est donc essentiellement sous forme liquide. Le <sup>60</sup>Co peut contaminer des surfaces solides après séchage : éléments de structure du réacteur, matériel, gants et blouses utilisés par le personnel.

Pour résumer, l'étude porte sur la décontamination de textiles (50/50, coton/polyester) contaminés par du cobalt 60 (période de 5,3 ans) dans le but d'être réutilisés. Le procédé actuel utilise l'eau comme milieu de décontamination et est mis en œuvre à la laverie de Marcoule. Ce procédé est détaillé dans le paragraphe suivant.

#### **1.4 Procédé de décontamination actuellement employé (Atelier de Traitement du Linge de Marcoule)**

L'Atelier de Traitement du Linge (ATL) de Marcoule exploité par AMALIS (groupe AREVA) a pour objectif de laver les textiles non-contaminés et de décontaminer ceux qui le sont. À l'entrée de la laverie, le linge à traiter arrive en sacs sur lesquels une mesure de l'activité radioactive est effectuée. Les sacs ayant une activité supérieure 10 MBq/sac sont

renvoyés à l'expéditeur et traités par une autre filière de gestion des déchets. Dans le cas contraire, un classement est effectué suivant l'un de ces trois critères :

- L'activité du sac est supérieure à 400 Bq/sac.
- L'activité massique  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  est comprise entre 0,3 Bq/g et 4000 Bq/g.
- L'activité massique  $\alpha$  est comprise entre 0,03 Bq/g et 500 Bq/g.

Si un de ces critères est atteint, le linge est traité dans la ligne rouge, sinon il est traité dans la ligne blanche. La ligne blanche fonctionne comme une laverie industrielle classique. La ligne rouge est quant à elle placée en zone contrôlée : le procédé a pour principal but la décontamination du linge. Les machines à laver employées ont des capacités de 50 à 120 kg et les séchoirs d'environ 30 kg. Le produit utilisé lors du lavage est une lessive liquide haute performance (préparation à base de sels alcalins (hydroxyde de potassium), séquestrants et tensioactifs en phase aqueuse, coût : 5 à 6 €/L). De manière générale, le cycle de lavage est le suivant : trempage à 30°C, rinçage, trempage, 3x lavage à 70°C (température élevée pour ouvrir les fibres), rinçage et essorage. Le linge est ensuite séché et il subit un contrôle radiologique. Si les valeurs sont en-dessous des critères explicités ci-dessus, le linge est considéré comme conforme et est ensuite plié et conditionné. Si l'activité est toujours trop importante, le linge est relavé une deuxième fois, et s'il est de nouveau non-conforme, le linge est classé comme déchet radioactif FA et conditionné en fût. Si le linge est trop abîmé ou taché irrémédiablement, il est alors mis en réforme. Le linge réformé de la ligne rouge est classé FA. Le linge réformé de la ligne blanche est classé en TFA et stocké en GRVS (Grand Récipient à Vrac Souple, Big-Bag). Les sacs ayant contenus des linges contaminés sont classés FA. Les effluents aqueux contaminés générés par la laverie sont envoyés à la Station de Traitement des Effluents Liquides de Marcoule (STEL) après filtration sur filtre d'une porosité de 50 micromètres.

La Figure 1.6 résume d'un point de vue schématique le fonctionnement de la laverie de Marcoule.

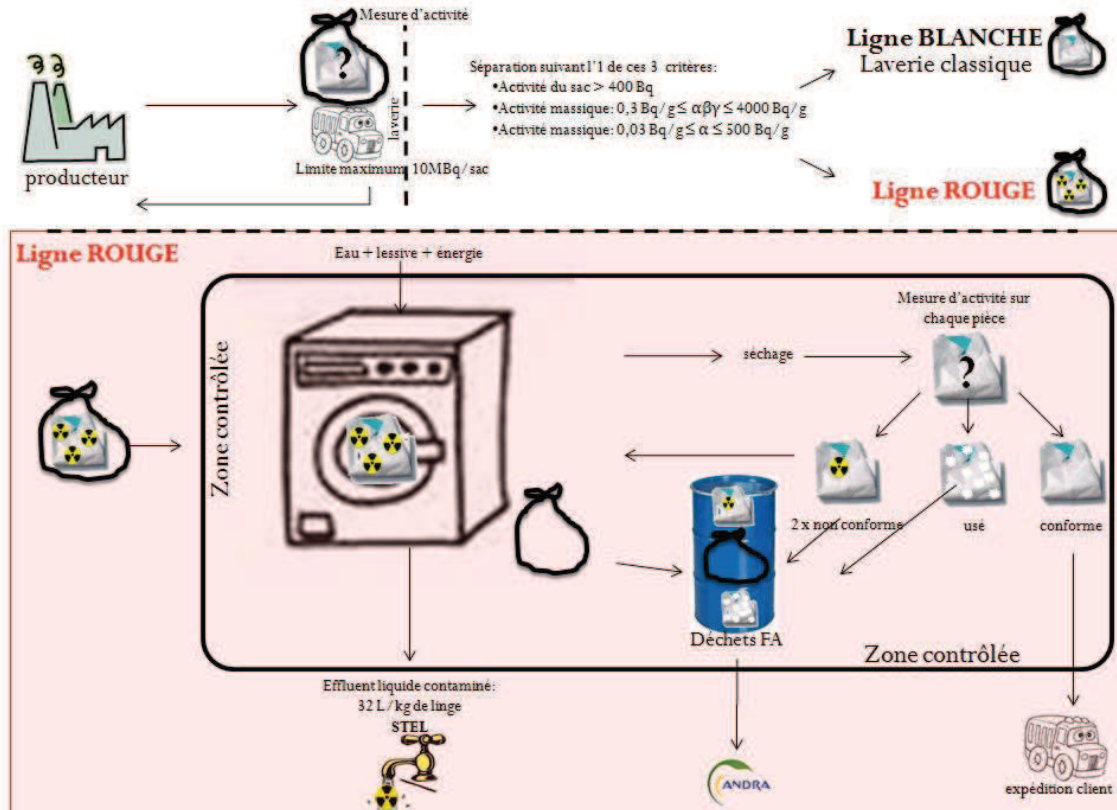


Figure 1.6 : Schéma de principe du fonctionnement de la laverie de Marcoule.

Le coût du traitement du linge en ligne rouge est environ deux fois plus élevé que celui de la ligne blanche. La ligne rouge de la laverie traite environ 120 T de linge par an. Les effluents liquides générés sont de l'ordre de 32 L/kg de linge ce qui représente, pour un traitement de 2 à 3 tonnes par jour de linge, entre 60 et 90 m<sup>3</sup> d'effluent liquide contaminé.

## 1.5 Problématique

Le procédé de décontamination du linge de la laverie de Marcoule décrit dans le paragraphe précédent est efficace. Cependant, la génération d'effluent aqueux contaminé est coûteuse. En effet, les grandes quantités d'effluents aqueux contaminés sont redirigées vers la station de traitement des effluents liquides (STEL) pour subir une étape de décontamination qui génère des boues. Les boues sont ensuite conditionnées dans une matrice solide (bitume/cimentaire) en vue de leur stockage. Notre étude souhaite proposer un procédé alternatif qui ne génère pas ou très peu d'effluent aqueux.

Le procédé consiste à substituer l'eau par du CO<sub>2</sub> dense. Le CO<sub>2</sub> dense est ainsi le milieu de décontamination. En sortie de procédé, un mélange CO<sub>2</sub> dense-contaminant est produit. La séparation de la contamination du CO<sub>2</sub> dense se fait plus aisément par simple

décompression. La contamination est donc concentrée et prête à être traitée dans une filière de gestion adéquate. Le CO<sub>2</sub> peut être recyclé dans le procédé.

L'emploi du CO<sub>2</sub> dense résout le problème de la génération d'une quantité importante d'effluents aqueux. Il nécessite cependant la mise au point d'un additif adéquat spécifique permettant l'extraction du contaminant qui n'est pas soluble dans le CO<sub>2</sub> dense. Dans les paragraphes suivants, les caractéristiques du CO<sub>2</sub> dense sont décrites, ainsi que les formes physico-chimiques du cobalt présentes dans les conditions du procédé. Enfin, une revue des différents additifs utilisés en extraction de métaux en milieu CO<sub>2</sub> dense est présentée.

### 1.6 Les caractéristiques physico-chimiques du CO<sub>2</sub> dense

Le dioxyde de carbone ou gaz carbonique ou encore l'anhydride carbonique de formule semi-développée CO<sub>2</sub> est une substance chimique qui est naturellement présente dans l'atmosphère. Le CO<sub>2</sub> participe au cycle de la vie, consommé par les plantes et produit par la vie animale. Dans les conditions normales de température et de pression (T = 0°C et P = 1 atm) et dans les conditions régnantes à la surface de la terre, le CO<sub>2</sub> est un gaz incolore et inodore. Comme tout corps pur, il peut en fonction des conditions de pression et de température être sous différents états : gaz, liquide ou solide (neige carbonique, carboglace). La représentation de l'état d'un corps pur en fonction de la température et de la pression constitue le diagramme de phases (Figure 1.7). Les lignes sont des courbes d'équilibre bi-phasiques, c'est-à-dire que le corps pur existe sous les deux états que la ligne sépare. Le point T est appelé point triple car il correspond aux seules coordonnées pour lesquelles le corps pur coexiste sous ses trois formes. Le point C correspond au point critique (T = 31,2°C et P = 73,8 bar pour le CO<sub>2</sub>), coordonnées au-delà desquelles le corps pur entre dans le domaine supercritique.

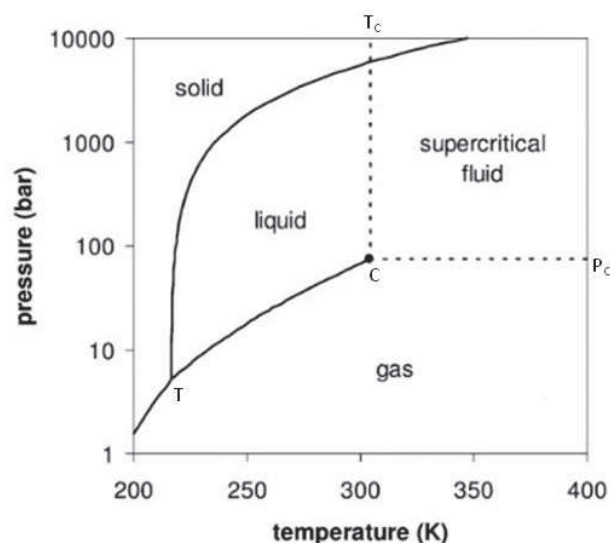


Figure 1.7 : Diagramme de phase du CO<sub>2</sub> pur.<sup>5</sup>

### 1.6.1 Les caractéristiques des fluides supercritiques

Un fluide supercritique est défini comme une substance pour laquelle la température et la pression sont supérieures aux valeurs critiques et qui a une densité proche ou supérieure à la densité critique. Au-dessus de la température critique, l'équilibre liquide-vapeur n'existe plus. La Figure 1.8 représente la transition fluide supercritique à fluide sous-critique pour le CO<sub>2</sub>, l'apparition de l'interface gaz-liquide peut être observée.

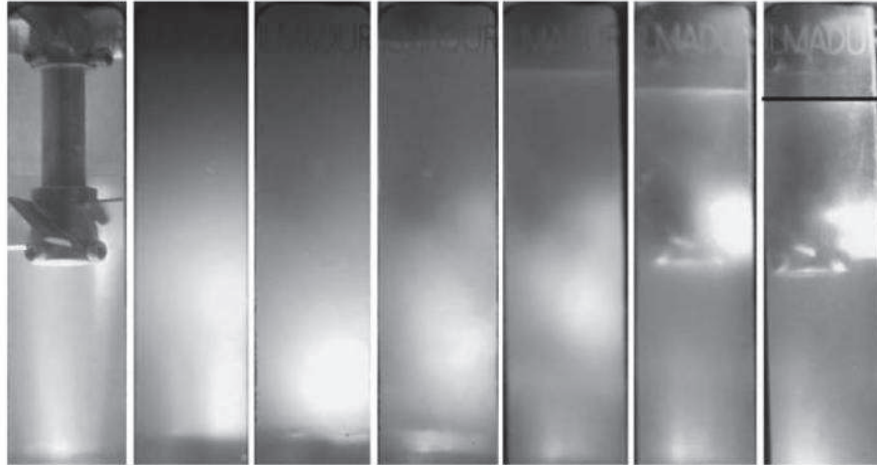


Figure 1.8 : Photographies représentant la transition du CO<sub>2</sub> supercritique (à gauche) au CO<sub>2</sub> liquide (à droite), la ligne indique l'interface liquide-gaz.<sup>5</sup>

Les fluides supercritiques peuvent être considérés comme des « solvants hybrides » (à la fois liquide et gaz) car certaines de leurs propriétés physico-chimiques présentent des valeurs proches de celles du gaz ou proches de celles du liquide. Pour illustrer ces propriétés hybrides, le Tableau 1.3 donne quelques ordres de grandeurs de densité, de viscosité et de diffusivité. De plus, leurs propriétés comme la densité peuvent être ajustées en jouant sur la température et la pression.

Tableau 1.3 : Comparaison des valeurs typiques des propriétés des gaz, fluides supercritiques et liquides.<sup>5</sup>

Propriété	Gaz	Supercritique	Liquide
Densité (kg.m <sup>3</sup> )	1	100-800	1000
Viscosité (Pa.s)	0,001	0,005-0,01	0,05-0,1
Diffusivité (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1.10 <sup>-5</sup>	1.10 <sup>-7</sup>	1.10 <sup>-9</sup>

Baldyga *et al.*<sup>6</sup> expliquent qu'à une échelle nanoscopique (10-100 Å), le fluide supercritique peut être défini comme des amas statistiques de hautes densités avec une structure proche du liquide et entourés par des régions moins denses et plus chaotiques de gaz comprimé. Le nombre et la dimension de ces amas varient fortement avec la pression et la

température. Une représentation de ces inhomogénéités peut être réalisée par dynamique moléculaire d'un fluide de type Lennard-Jones en deux dimensions (Figure 1.9).<sup>7</sup>

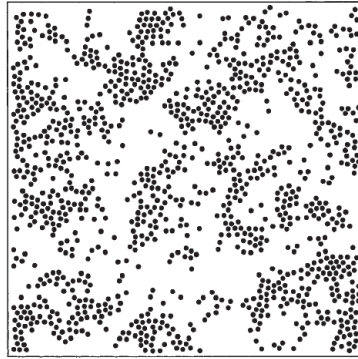


Figure 1.9 : Illustration d'un fluide supercritique pur de type Lennard-Jones en deux dimensions,  $T_r \approx 1,17$  et  $\rho_r \approx 0,86$ .

### 1.6.2 Les propriétés du CO<sub>2</sub> dense

Le terme dense dans « CO<sub>2</sub> dense » regroupe le CO<sub>2</sub> liquide et le CO<sub>2</sub> supercritique. Le CO<sub>2</sub> supercritique, en plus d'avoir un pouvoir solvant qui augmente avec sa densité,<sup>8</sup> a aussi d'autres propriétés qui varient significativement au voisinage du point critique telles que la constante diélectrique, la viscosité et la diffusivité.<sup>9,10</sup>

Dans le diagramme de phase pression-température (Figure 1.7), la courbe d'ébullition sépare le domaine liquide du domaine gaz et se termine par le point critique. Au point critique, les densités de la phase liquide en équilibre avec la phase gaz deviennent égales ce qui induit la formation d'un domaine monophasique : le domaine supercritique. Ceci est observable aussi dans le diagramme de phase densité-pression (Figure 1.10).

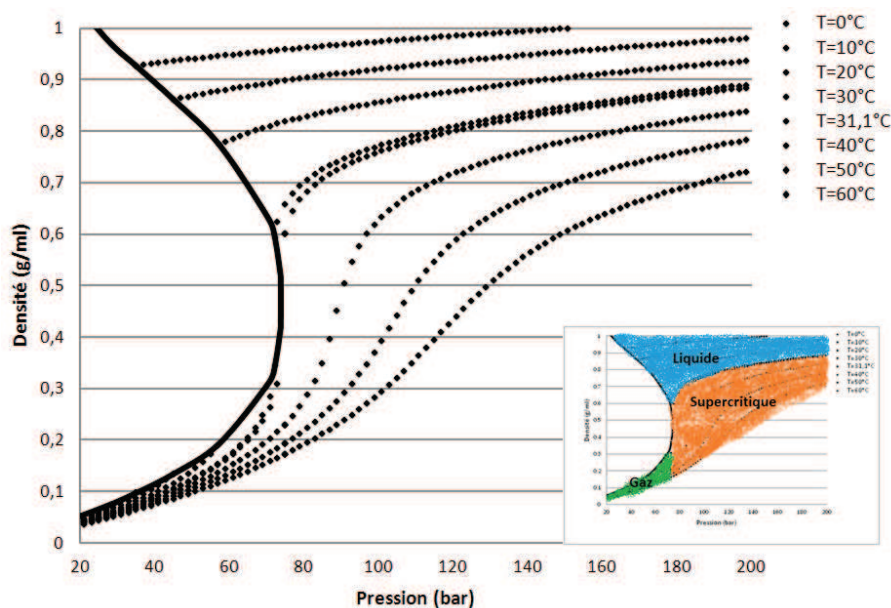


Figure 1.10 : Représentation de la densité du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à différentes températures (points) et de la courbe d'équilibre liquide-vapeur (ligne).<sup>11</sup>



De même, au point critique, la viscosité de la phase vapeur devient égale à celle de la phase liquide (Figure 1.11).

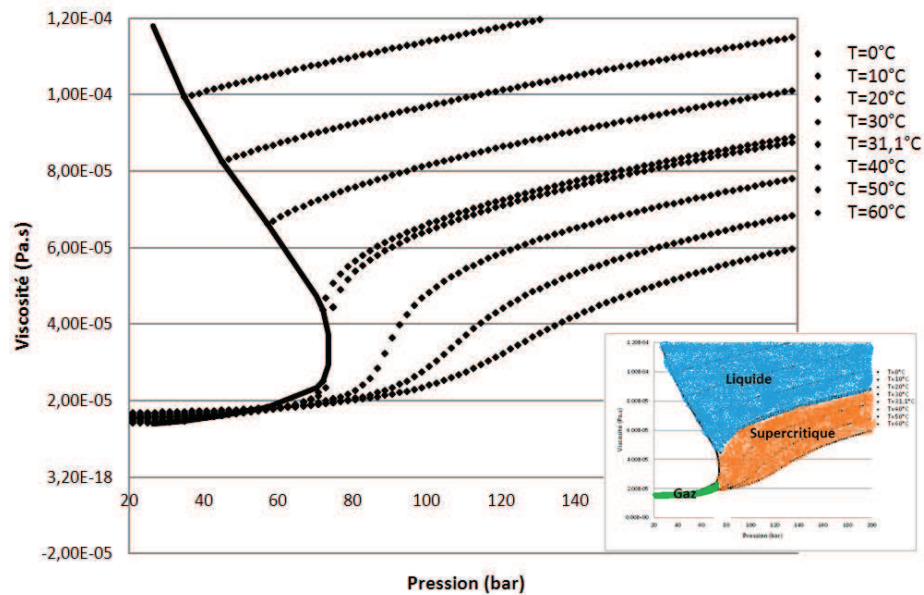


Figure 1.11 : Représentation de la viscosité du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à différentes températures (points) et de la courbe d'équilibre liquide-vapeur (ligne).<sup>11</sup>

Un autre paramètre intéressant du CO<sub>2</sub> supercritique est sa faible tension de surface. Cela permet au fluide de pénétrer facilement dans les milieux poreux, ce qui est intéressant pour les applications d'extraction. Il faut aussi noter que le CO<sub>2</sub> liquide est parfois utilisé au lieu du CO<sub>2</sub>sc. Proche du point critique le CO<sub>2</sub> liquide présente des propriétés similaires au CO<sub>2</sub>sc et permet de travailler dans des conditions plus douces (T < 31°C).

Toutes ces caractéristiques font du CO<sub>2</sub> dense un solvant à fort potentiel dans une large gamme de procédés allant de la décaféination du café à l'imprégnation du bois en passant par les procédés de production de particules de type RESS, SAS et PGSS ainsi que des procédés de synthèse de matériaux organiques, inorganiques ou hybrides.<sup>12-14</sup>

L'un des inconvénients majeurs du CO<sub>2</sub> dense comme solvant est un rapport polarisabilité/densité extrêmement faible. Par conséquent, le CO<sub>2</sub> dense solubilise généralement bien les molécules apolaires de faible masse molaire mais difficilement les composés polaires. La contamination cobalt ne sera donc pas soluble dans le CO<sub>2</sub> dense d'où la nécessité d'un additif pour le procédé de décontamination.

Le CO<sub>2</sub>, souvent considéré comme solvant inerte dans les procédés, ne l'est pas totalement. C'est un acide de Lewis, il réagit donc avec les bases de Lewis, en particulier avec les amines. De plus, le CO<sub>2</sub> est un acide de Bronsted lorsqu'il est dissous dans d'eau. En

solution aqueuse, deux acidités faibles sont présentes pour le CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Les constantes d'acidités sont pKa<sub>1</sub> = 6,35 et pKa<sub>2</sub> = 10,33 dans l'eau à P = 1 atm et 25°C (Figure 1.12).<sup>15</sup> Des études ont été menées sur ces constantes d'équilibre en fonction de la pression et de la température.<sup>16-18</sup>

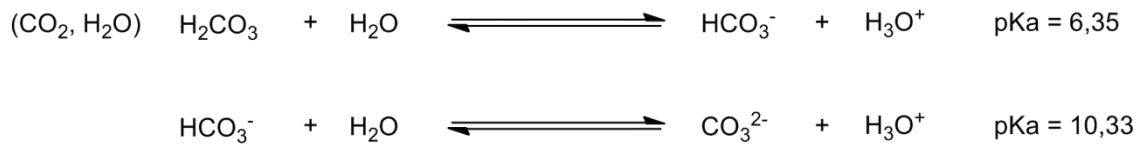


Figure 1.12 : Équilibres acido-basique des espèces carbonates.

Toews *et al.* ont mesuré et calculé le pH de l'eau en contact avec le CO<sub>2</sub> dense pour des pressions allant de 70 à 200 bar et des températures de 25 à 70°C (Figure 1.13).<sup>19</sup> De manière synthétique, on peut considérer que le pH de l'eau dans le mélange hétérogène eau / CO<sub>2</sub> dense est de l'ordre de 2,8-2,9.

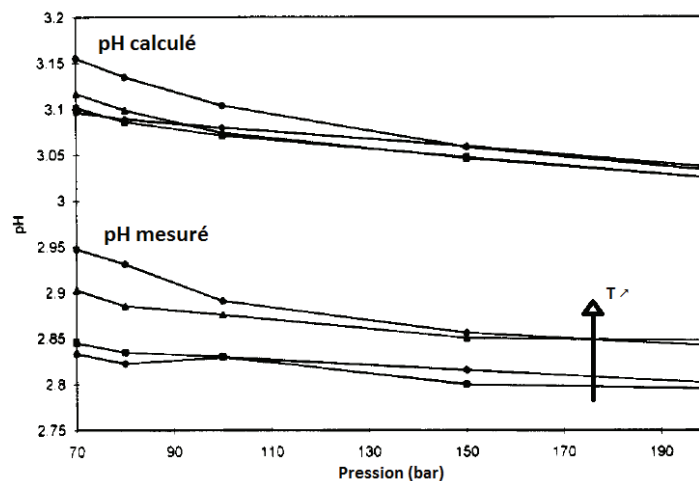


Figure 1.13 : Variation du pH de l'eau en équilibre avec le CO<sub>2</sub> dense à T = 25, 40, 50 et 70°C en fonction de la pression.<sup>19</sup>

On peut néanmoins modifier la valeur du pH en ajoutant des bases à l'eau.<sup>20-23</sup> Une discussion supplémentaire sur le contrôle du pH en milieu aqueux dans le CO<sub>2</sub> dense est effectuée au chapitre 5.

## 1.7 Les formes physico-chimiques de la contamination cobalt

Cette partie se concentre sur les caractéristiques du cobalt d'un point de vue physico-chimique et non pas en tant que radionucléide. Le cobalt de numéro atomique Z = 27 fait partie de la série des métaux de transition. La masse molaire de ce dernier est de 58,93 g/mol, sa configuration électronique est [Ar] 3d<sup>7</sup> 4s<sup>2</sup> et ses degrés d'oxydation les plus courants sont +II et +III.

Le cobalt se trouvant sur la matrice à décontaminer peut être présent sous différentes formes physico-chimiques. La spéciation du cobalt dépend principalement de son histoire « environnementale ». A-t-il été en contact avec de l'eau ? Avec quels types d'anions a-t-il pu être en contact ? Est-il issu d'alliage ?... Comme nous l'avons vu précédemment, le <sup>60</sup>Co est formé par activation neutronique de particules métalliques dans le circuit primaire, il a donc été en contact avec de l'eau.

Pourbaix développa en 1938<sup>24</sup> un diagramme permettant de visualiser les domaines d'existence ou de prédominance des formes physico-chimiques d'un élément pour une température et une concentration en élément données. Ces prédictions sont basées sur des données thermodynamiques des réactions chimiques entre les espèces présentes dans le milieu. La cinétique de ces réactions n'est pas prise en compte.

Chivot *et al.*<sup>25</sup> ont recalculé le diagramme de Pourbaix du cobalt avec des valeurs de constantes thermodynamiques récentes. Le diagramme du cobalt superposé à celui de l'eau a été calculé pour une concentration totale en cobalt de 10<sup>-6</sup> mol/L et une température de 25°C (Figure 1.14). Les deux lignes rouges en pointillées représentent le diagramme de Pourbaix de l'eau. Le domaine de stabilité de l'eau se situe entre ces deux lignes. Les lignes bleues représentent les domaines de prédominance des espèces de cobalt dissoutes tandis que les lignes noires font références aux domaines de stabilité des espèces solides.

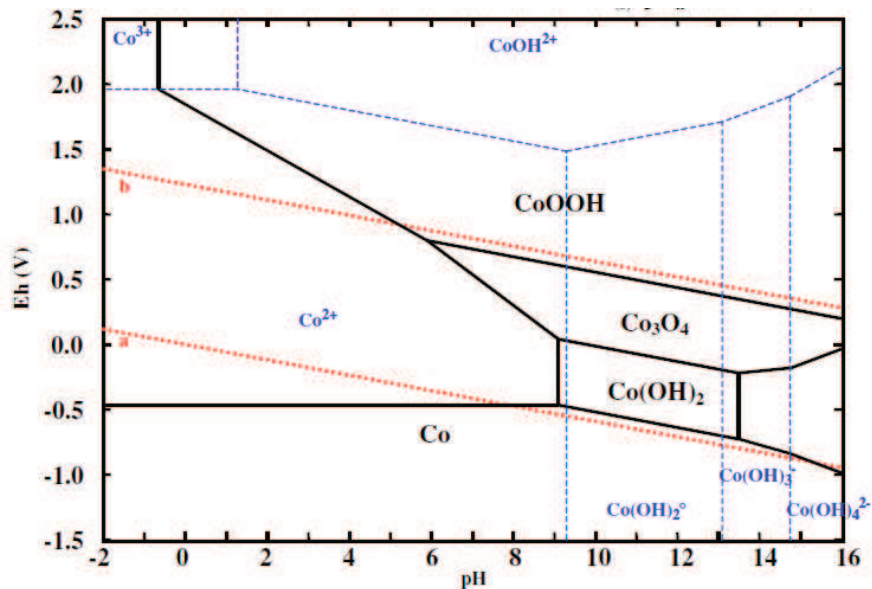


Figure 1.14 : Diagrammes de Pourbaix du cobalt et de l'eau pour une concentration en Co totale de 10<sup>-6</sup> mol/L à T = 25°C.<sup>25</sup>

Ainsi, il est possible d'évaluer la forme physico-chimique de la contamination. Le cobalt métallique (Co) au sein d'une particule métallique dans l'eau du circuit primaire peut (si la

cinétique de réaction le permet) s'oxyder et former l'ion Co<sup>2+</sup>, l'hydroxyde Co(OH)<sub>2</sub> ou l'oxyde Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du pH (cf. diagramme de Pourbaix). Lors de la contamination de la blouse (par éclaboussure par exemple), le cobalt peut donc se retrouver sous la forme de cobalt métallique (Co), d'oxyde (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), d'hydroxyde (Co(OH)<sub>2</sub>) et de sels formés à partir de l'ion Co<sup>2+</sup> et d'anions présents dans l'eau tels que les chlorures et nitrates (CoCl<sub>2</sub> et Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

On peut classer ces formes physico-chimiques du cobalt en deux catégories d'un point de vue du procédé de décontamination en milieu CO<sub>2</sub> dense :

- ♦ La catégorie « espèce ionique » : cette catégorie regroupe les sels de cobalt solubles et se dissociant dans l'eau ou ceux qui se dissocient par action de chélatants. On peut ajouter aussi le cobalt métallique, l'hydroxyde et l'oxyde de cobalt en présence d'eau à pH acide car ils peuvent (en supposant que la cinétique est favorable) mener à la formation de Co<sup>2+</sup>.
- ♦ La catégorie « espèce particulaire » : cette catégorie regroupe les espèces qui restent sous forme de particules durant le procédé d'extraction. En font partie : les sels de cobalt en absence d'eau et en absence de chélatants, les hydroxydes et oxydes de cobalt ainsi que le cobalt métallique. En effet, le CO<sub>2</sub> dense ne permettant pas la solubilisation de ces espèces, elles resteront sous forme de particules.

Cette classification met en évidence deux catégories d'espèces qui sont extraites par des procédés différents. On fera donc une distinction entre la contamination de type « ionique » et la contamination de type « particulaire ».

## **1.8 La décontamination de matrice solide en milieu CO<sub>2</sub> dense**

L'extraction de métaux utilisant des milieux conventionnels tels que l'eau ou les solvants organiques a beaucoup été étudiée.<sup>26</sup> Cette partie se concentrera essentiellement sur la décontamination / extraction de métaux de matrice solide en milieu CO<sub>2</sub> dense (liquide ou supercritique). Deux parties seront distinguées en accord avec les catégories d'espèces du métal précédemment identifiées (ionique et particulaire).

### ***1.8.1 Décontamination ionique en milieu CO<sub>2</sub> dense***

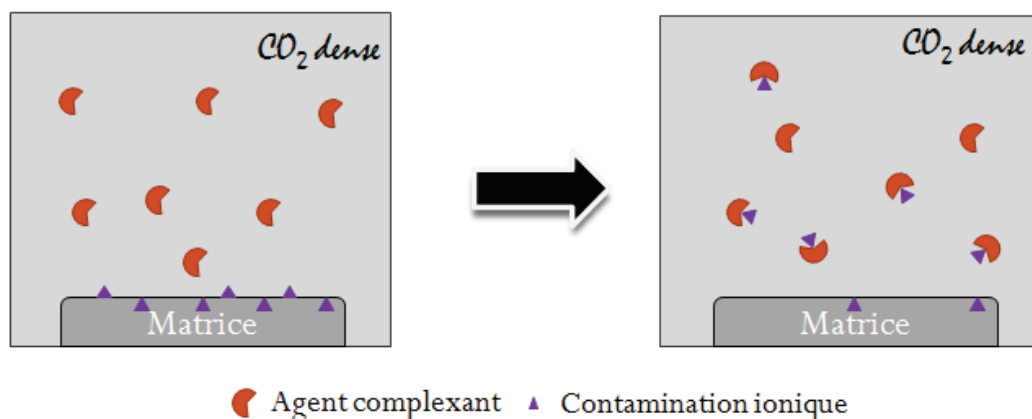
La décontamination ionique a pour objectif d'extraire les ions métalliques de la matrice solide en les solubilisant dans la phase CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> étant un milieu apolaire, les ions métalliques ne sont pas solubles dans ce solvant. Afin de les extraire, il est donc nécessaire

d'utiliser des additifs pour les solubiliser dans le milieu. Un effort important de recherche a été effectué dans ce sens, et a conduit à la publication de nombreux articles et revues<sup>27-30</sup> ainsi qu'à des brevets.<sup>31-35</sup> Dans cette partie, on fera aussi parfois référence à l'extraction d'ions métalliques à partir de solutions aqueuses qui a aussi beaucoup été étudiée.

De manière générale, on peut distinguer plusieurs procédés pour l'extraction en milieu CO<sub>2</sub> dense de contamination ionique de matrice solide ou solution aqueuse. Dans chacun des cas, on essaiera de donner des exemples pour avoir une vue d'ensemble sans prétendre à l'exhaustivité.

### 1.8.1.1 Les procédés utilisant un agent complexant formant un complexe avec le métal qui est soluble dans le CO<sub>2</sub> dense (**procédé 1**).

Le premier type de procédé consiste à utiliser un agent complexant l'ion métallique pour former un complexe agent-métal soluble dans le CO<sub>2</sub> (Figure 1.15).



**Figure 1.15 : Procédé de décontamination utilisant un agent complexant formant avec la contamination ionique un complexe soluble dans le CO<sub>2</sub> dense.**

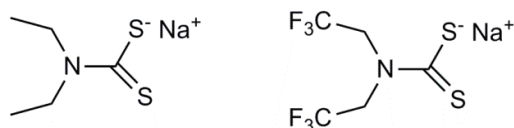
Les ligands utilisés dans ce type de procédé sont de plusieurs types parmi lesquels on retrouve les ligands chélatants, les ligands solvatants et les macrocycles. L'un des paramètres les plus importants contrôlant l'efficacité de l'extraction est la solubilité des ligands dans le CO<sub>2</sub>.

Une classification de ces agents est effectuée selon leurs structures/fonctions chimiques :

- ◆ Les dithiocarbamates :

Les dérivés de l'acide dithiocarbamique de formule générale (R<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>X) avec R un groupe alkyle (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, ...) et X un cation ont été largement étudiés dans la littérature pour leur capacité à extraire les ions métalliques. Un des plus utilisés est le diéthylthiocarbamate de sodium (NaDDC) (Figure 1.16). On peut

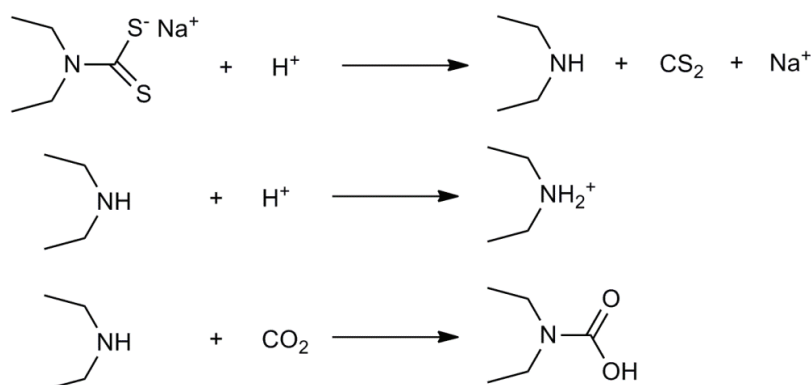
augmenter sa solubilité dans le CO<sub>2</sub> en incorporant des groupements fluorés. On obtient ainsi le bis(trifluoréthyl)dithiocarbamate de sodium (NaFDDC) (Figure 1.16) dont la solubilité dans le CO<sub>2</sub> est de  $4,7 \cdot 10^{-4}$  mol/L à 50°C et 100 bar contre  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L pour le NaDDC.<sup>36</sup>



**Figure 1.16 : Formules semi-développées du diéthylédithiocarbamate de sodium (NaDDC) à gauche et du bis(trifluoréthyl)dithiocarbamate de sodium (NaFDDC) à droite.**

La solubilité des dithiocarbamates dépend du groupement R comme vu précédemment, mais aussi du cation X. En effet, lorsque X est un ammonium d'alkyle le dérivé est beaucoup plus soluble.<sup>37</sup>

Les constantes de formation des complexes métallo-dithiocarbamates sont grandes,<sup>38</sup> ainsi la complexation du métal se fera dès lors qu'une quantité stœchiométrique de dithiocarbamate est utilisée dans le milieu. Le facteur limitant est donc la solubilité du complexe formé.<sup>28</sup> Les dithiocarbamates sont sensibles à l'eau et plus spécialement aux solutions acides (pH < 4).<sup>38, 39</sup> En présence d'eau dans le milieu CO<sub>2</sub> dense, les dithiocarbamates ne sont pas stables (pH ≈ 3) et se décomposent comme présenté dans la Figure 1.17.



**Figure 1.17 : Réaction de décomposition de NaDDC en présence d'acide et CO<sub>2</sub>.**

Malgré sa décomposition en milieu acide, le NaDDC a été utilisé par Gervais *et al.*<sup>40</sup> pour l'extraction d'ion cobalt présent dans des solutions aqueuses. En effet, il existe une certaine stabilité du complexe Co-DDC en présence d'eau dans le CO<sub>2</sub>.

Les dithiocarbamates ne forment pas de complexes avec les métaux alcalins et alcalinoterreux (liaison ionique).<sup>41</sup> Cette propriété fait d'eux des agents complexants idéaux pour les applications d'extraction de sol où les interférences avec les métaux alcalins et alcalinoterreux existent. L'extraction de métaux lourds pourra être efficace sans pour autant nécessiter des quantités élevées d'agent extractant. En d'autres termes cela signifie que l'équilibre  $n\text{NaDDC} + \text{M}^{n+} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{M}(\text{DDC})_n$  est fortement déplacé vers la droite.<sup>42</sup>

♦ Les β-dicétones :

Les β-dicétones sont des molécules possédant deux fonctions cétones, en β par rapport à un même carbone, de formule générale R-C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-R'. Ces composés forment des chélates neutres avec les métaux grâce à leurs formes énolates. En effet, les β-dicétones possèdent un équilibre céto-énolique (Figure 1.18). La forme énolique présente un caractère acido-basique. La forme énolate peut ainsi être favorisée par ajout de base (Figure 1.19). La forme énolate forme un complexe avec l'ion métallique (Figure 1.20).

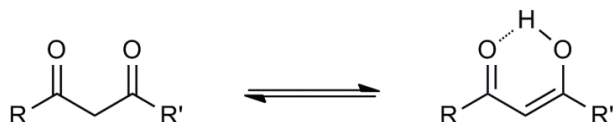


Figure 1.18 : Équilibre céto-énolique des β-dicétones



Figure 1.19 : Réaction acido-basique de la forme énolate avec une base

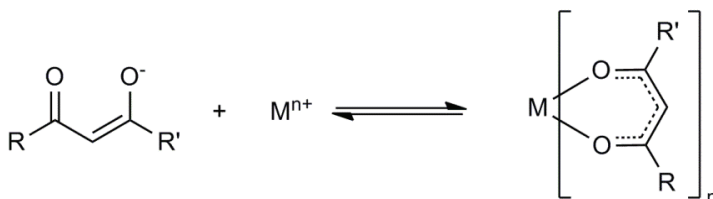


Figure 1.20 : Réaction de formation du complexe métal-β-dicétoène.

La Figure 1.21 représente les différentes structures de β-dicétones qui ont été utilisées pour l'extraction de métaux en milieu CO<sub>2</sub> dense.<sup>28</sup>

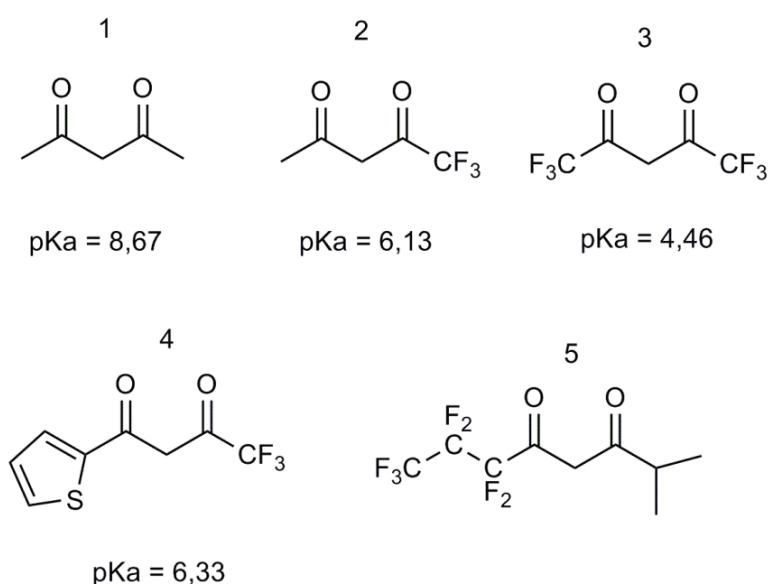
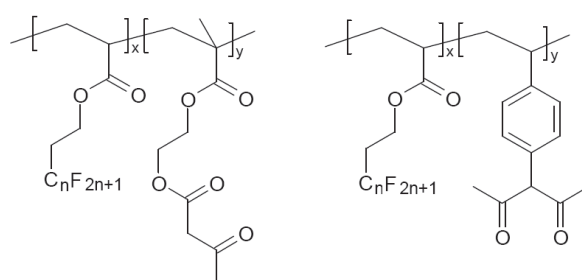


Figure 1.21 : Formules semi-développées de β-dicétones : 1. acétylacétone (AAH), 2. trifluoroacétylacétone, 3. hexafluoroacétylacétone (HFAAH), 4. thenoyltrifluoroacétylacétone, 5. heptafluorobutanoylpivaroylméthane (valeurs de pKa<sup>43</sup>).

Desimone *et al.*<sup>33,44</sup> ont synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle des copolymères comportant des groupes complexants β-dicétone ou acétoacétoxy (Figure 1.22). Les groupes complexants sont répartis statistiquement tout le long de la chaîne polymère. L'architecture, la masse molaire et la composition des chaînes ne sont pas contrôlées. L'intérêt est de former une molécule soluble dans le CO<sub>2</sub> avec plusieurs sites complexants. La fraction molaire en unité CO<sub>2</sub>-phile (acrylate fluoré) est de 75 à 95% (88 à 98% massique). Ces copolymères ont montré leur efficacité pour l'extraction du nitrate de cuivre déposé sur du papier filtre. Un taux d'extraction de 59% est obtenu pour un rapport ligand/métal de 2,7 à 25°C et 140 bar. Par spectroscopie UV-visible, ils ont aussi montré que l'euporium peut être complexé. En présence de EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O et Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, le cuivre est extrait sélectivement.



**Figure 1.22 : Structures des copolymères comportant des groupes acétoacétoxy (à gauche, poly(acrylate de fluoroalkyle-co-méthacrylate de acétoacétoxyéthyle)) et β-dicétones (à droite, (poly(acrylate de fluoroalkyle-co-vinyl benzyl acétylacétone)),  $n_{moyen} \approx 8$  ( $n = 5-9$ )).**

Tueur *et al.*<sup>45</sup> ont extrait, à partir de sable, du cobalt avec l'acétylacétone dans le CO<sub>2</sub> dense (300 bar et 50°C) mais ont aussi remarqué que la présence d'eau était défavorable au procédé d'extraction. De plus, Gervais *et al.*<sup>40</sup> ont montré que les complexes formés Co(acétylacétone)<sub>2</sub> et Co(trifluoroacétylacétone)<sub>2</sub> sont facilement hydratés et ont plus d'affinité avec la phase aqueuse qu'avec la phase CO<sub>2</sub>. Murzin *et al.* ont testé l'utilisation de la pyridine pour augmenter le pH de la phase aqueuse ajoutée dans le cadre de l'extraction de nombreux ions par l'HFAAH.<sup>46-48</sup> Ils observent une augmentation de l'efficacité d'extraction de l'uranium d'un facteur 5 à 10. Il est supposé que l'eau facilite l'ionisation de l'agent complexant et que la pyridine (ou amine avec un pKa compris entre 3 et 6) crée un milieu favorable à la complexation en augmentant le pH de la phase aqueuse. En effet, cette dernière en équilibre dans le CO<sub>2</sub> supercritique a un pH d'environ 3, ce qui ne permet pas de former la forme énolate de l'HFAAH ( $pK_a = 4.46$ <sup>43</sup>) qui est beaucoup plus complexante que la forme énol. Le pH est donc augmenté en ajoutant de la pyridine ( $\frac{n_{pyridine}}{n_{\beta\text{-dicétone}}} = 0,6 \text{ à } 0,8$ ) et la quantité de HFAAH requise pour l'extraction est très fortement diminuée. Murzin et al. suspectent que la pyridine joue probablement également le rôle de co-ligand.



Pour améliorer la solubilité du complexe formé « ion métallique-β-dicétone » dans le milieu d'extraction, on peut ajouter un co-solvant tel que le méthanol (5% v/v).<sup>49</sup>

♦ Les composés organophosphorés :

Les composés organophosphorés tels que le phosphate de tributyle (TBP) et les oxydes de phosphine tels que l'oxyde de tributylphosphine (TBPO), l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et l'oxyde de triphénylphosphine (TPPO) sont utilisés comme ligands d'extraction d'actinide.<sup>28</sup> Ces composés ont été utilisés en extraction supercritique de l'uranium et thorium à partir de matrice solide ou liquide.<sup>50</sup> Le TBP est utilisé industriellement dans le procédé PUREX d'extraction et séparation de l'uranium et plutonium dans le cadre du retraitement des combustibles usés.

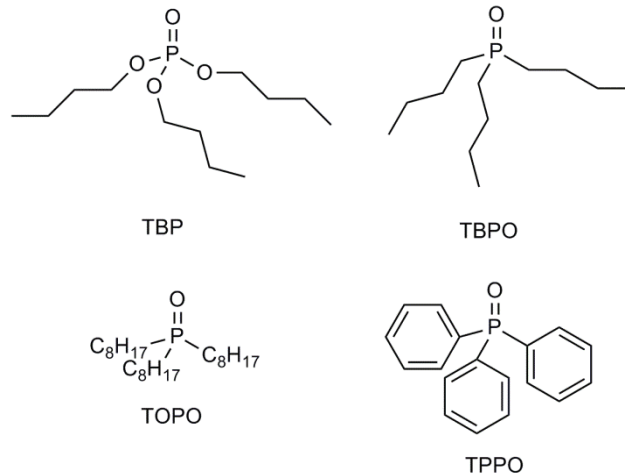


Figure 1.23 : Formules semi-développées du phosphate de tributyle (TBP), de l'oxyde de tributylphosphine (TBPO), de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et de l'oxyde de triphénylphosphine (TPPO).

Desimone *et al.*<sup>33, 44</sup> ont synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle des copolymères comportant des groupes complexants phosphonates (Figure 1.24) comme exposé précédemment. Ces copolymères ont été étudiés par UV en complexation avec l'euprium et il a été démontré que deux unités phosphonates complexaient un ion Eu<sup>3+</sup>.

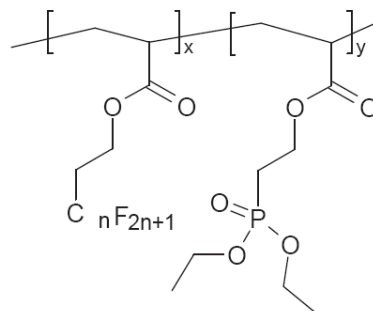


Figure 1.24 : Structures des copolymères comportant des groupes phosphonate de diéthyle, poly(acrylate de fluoroalkyle-co-acrylate de 2-(diéthylphosphonate) d'éthyle),  $n \approx 8$ .

Les composés organophosphorés acides contenant des atomes de soufre tels que les composés de la famille des Cyanex™ (Cyanex 272 : acide bis (2,4,4,-triméthylpentyl) phosphinique, Cyanex 301 : acide bis (2,4,4,-triméthylpentyl)dithiophosphinique et Cyanex 302 acide bis (2,4,4,-triméthylpentyl)monothiophosphinique et l'acide bis(2-ethylhexyl)monothiophosphinique (D2EHTPA) représentés en (Figure 1.25)) sont efficaces pour l'extraction de métaux lourds (Cu, Zn, Pb, Cd) à partir de différents types de matrices (cellulose, sable, argile, bois et sols).<sup>51</sup>

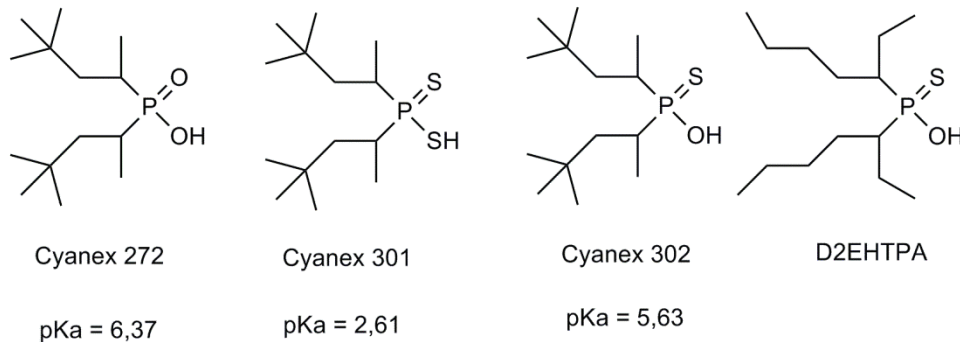


Figure 1.25 : Formules semi-développées des composés organophosphorés acides.<sup>52</sup>

Rickelton *et al.*<sup>53</sup> ont montré que l'extraction du zinc de solution aqueuse était croissante en diminuant le pK<sub>a</sub> du Cyanex (Cyanex 272 (pK<sub>a</sub> = 6,37) < Cyanex 302 (pK<sub>a</sub> = 5,63) < Cyanex 301 (pK<sub>a</sub> = 2,61)).

Le Cyanex 272 et Cyanex 302 utilisés avec le NaDDC (diéthylthiocarbamate de sodium) en présence d'un peu d'eau sont efficaces (+90%) pour l'extraction du Co, Cd, Cu, Pb, Zn à partir de textile à 40°C et 200 bar.<sup>39, 54</sup> Le NaDDC se décompose en milieu acide pour libérer une amine (Figure 1.17) ; on a donc l'effet d'ajout de base qui active les fonctions complexantes des Cyanex en les déprotonant. Ceci a été vérifié par Koh *et al.*<sup>39</sup> en comparant avec un ajout du diéthylamine au lieu du NaDDC.

- ♦ Les macrocycles

Les éthers couronnes ou polyéther macrocycliques sont des ligands sélectifs qui forment des complexes stables avec les ions métalliques. La sélectivité est basée sur le principe de la compatibilité entre le rayon ionique du métal et la taille de la cavité. Le dicyclohexano-18-crown-6 (Figure 1.26) a été employé dans l'extraction sélective du Sr<sup>2+</sup> dans un mélange Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> à 60°C et 100 bar.<sup>55</sup> L'acide pentadécafluoro-n-octanoïque (HPFOA) est utilisée comme contre-ion du complexe et doit aussi aider à solubiliser. Rao *et al.*<sup>56</sup> ont étudié l'extraction d'uranium à partir de solution d'acide nitrique avec plusieurs éthers couronnes et plus

particulièrement avec le ditertiarybutyldicyclohexano-18-crown-6 employé avec le HPFOA à des températures comprises entre 50 et 80°C et des pressions entre 100 et 300 bar.

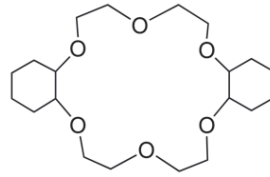


Figure 1.26 : Formule semi-développée du dicyclohexano-18-crown-6.

Les calixarènes, qui sont aussi des molécules cages, ont montré leur efficacité pour l'extraction de Au<sup>3+</sup> et Fe<sup>3+</sup> déposés sur du papier filtre en présence d'eau à 60°C entre 250 et 400 bar.<sup>57-59</sup> Ces molécules portent des groupements fluorés pour accroître leur solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense.

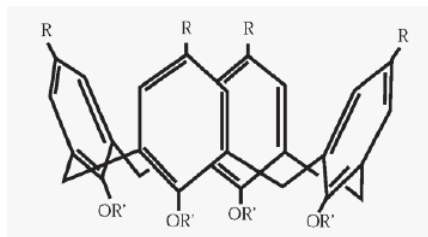


Figure 1.27 : Structure générale des calix[4]arènes.

### 1.8.1.2 Les procédés utilisant un agent complexant qui forme un complexe peu ou pas soluble dans le CO<sub>2</sub> dense et solubilisé par un tiers tensioactif (**procédé 2**)

Ce Procédé utilise un agent complexant qui forme un complexe peu ou pas soluble dans le CO<sub>2</sub>, d'où la nécessité d'utiliser un tiers additif pour solubiliser le tout dans le CO<sub>2</sub>. L'emploi de tensioactifs moléculaires permet la création de micelles dans lesquelles le complexe est solubilisé.

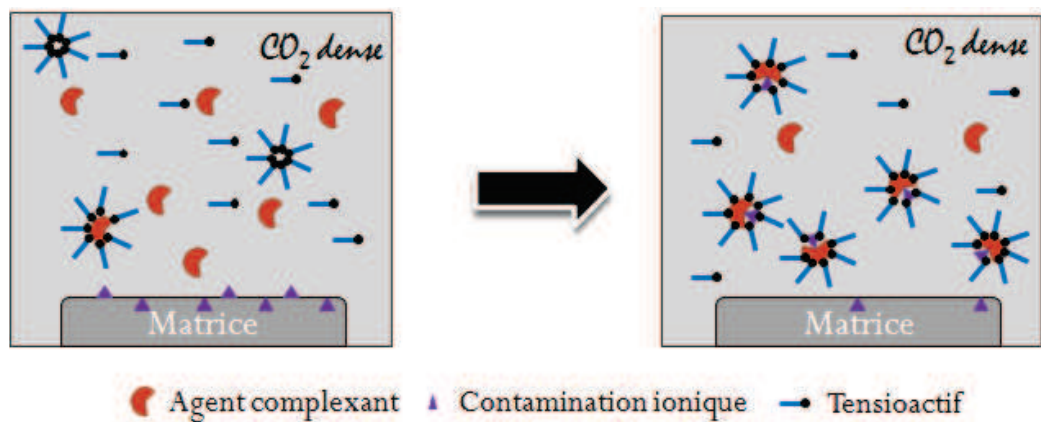


Figure 1.28 : Procédé de décontamination utilisant un agent complexant formant avec la contamination ionique un complexe qui est solubilisé dans le CO<sub>2</sub> dense par l'aide de tensioactif.

Lui *et al.*<sup>49</sup> ont utilisé le Triton X-100 (Figure 1.29) pour augmenter le taux d'extraction de Cu<sup>2+</sup> à partir de célite par extraction CO<sub>2</sub> supercritique avec le benzoylacétone (Cu<sup>2+</sup> : benzoylacétone, 1:2,5). Le taux d'extraction passe ainsi de 57 à 91%. Le Triton X-100 est employé pour former des micelles inverses dans un mélange cyclohexane/1-butanol, le mélange est mis en contact avec l'échantillon et la β-dicétone puis le tout est finalement extrait par les fluides supercritiques. Il est à noter qu'il est communément admis que le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) peut avoir un caractère complexant vis-à-vis des métaux.

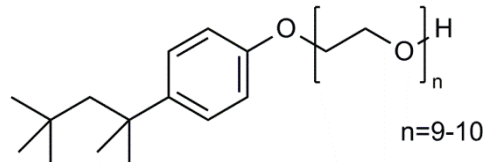


Figure 1.29 : Formule semi-développée du tensioactif Triton X-100.

### 1.8.1.3 Les procédés employant des tensioactifs complexants pour extraire la contamination ionique (**procédé 3**)

Ce procédé utilise un tensioactif complexant qui forme des agrégats dans le CO<sub>2</sub> dense. Le fait d'utiliser un tensioactif complexant permet de complexer la contamination et de la solubiliser dans le CO<sub>2</sub> dense.

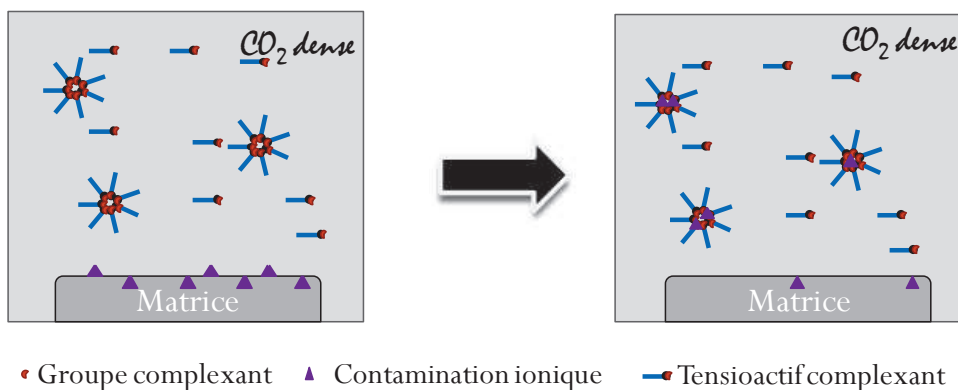


Figure 1.30 : Procédé de décontamination mettant en œuvre des tensioactifs complexant la contamination ionique et l'entraînant dans le CO<sub>2</sub> dense.

Hanrahan *et al.*<sup>60</sup> ont utilisé le Triton X-100 (Figure 1.29) pour l'extraction sélective de métaux lourds contenus dans une solution aqueuse. La formation de micelle inverse dans le CO<sub>2</sub> a été vérifiée par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et par solubilisation de colorant. Ils ont aussi établi par proche infra-rouge qu'en présence d'eau il n'y avait pas de formation de microémulsion (aucune présence d'eau au sein des micelles, ce qui nous paraît contre intuitif car le PEO est hydrophile). Les taux d'extraction varient entre 20 et 80% pour le

Cu<sup>2+</sup>, le Cr<sup>2+</sup> et le Au<sup>3+</sup> en fonction de la pression et du pH de la phase aqueuse. Dans le cas du Triton X-100, ce sont les unités d'oxyde d'éthylène qui sont susceptibles de jouer un rôle de complexation.<sup>61</sup> En revanche, les ions Co<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> ne sont pas extraits et restent dans la solution aqueuse.

Des tensioactifs avec motifs complexants ont été développés en incorporant une queue CO<sub>2</sub>-phile fluorée ou siliciée. Dans les différents cas exposés par la suite, des agents d'extraction type tensioactifs avec groupe complexant ont été utilisés pour l'extraction de métaux mais le mécanisme n'est pas élucidé (la formation de micelles n'est pas vérifiée). L'acide perfluorooctanoxydynamique (Figure 1.31) et des dérivés méthylés et perfluoropropyle ont été utilisés pour l'extraction sélective du Fe<sup>3+</sup> déposé sur du papier filtre en présence d'un peu d'eau.<sup>62</sup> Les conditions optimales de travail à 70/80°C et 300 bar permettent une extraction de 97%.

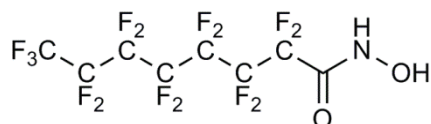


Figure 1.31 : Formule semi-développée de l'acide perfluorooctanoxydynamique.

D'autres structures de tensioactifs complexants ont été utilisées, notamment des dérivés fluorés de la 4-aminopyridine<sup>63</sup> pour l'extraction de différents ions (Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Sr<sup>2+</sup>) et des dérivés aminés<sup>44, 64</sup> (Figure 1.32) pour l'extraction de platine de solution aqueuse.

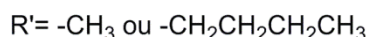
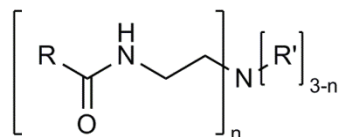


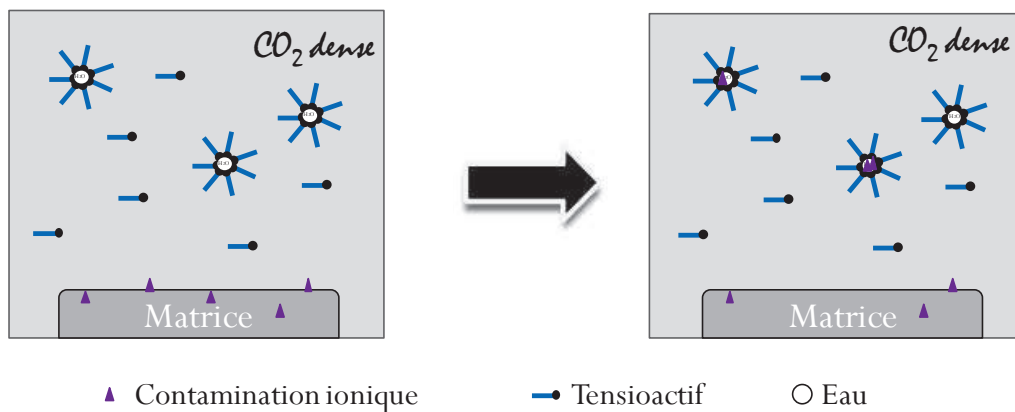
Figure 1.32 : Structures des dérivés utilisés par Powell et al..<sup>65</sup>

Beckman<sup>35</sup> a déposé un brevet à propos de l'utilisation de tensioactifs avec des queues CO<sub>2</sub>-philes : types polyfluoroether, poly(fluoroalkyle) et des têtes complexantes pouvant être par exemple dithiol, pipérazine dithiocarbamate d'ammonium, dithiocarbamate d'ammonium, pycolamine et bien d'autres.

#### 1.8.1.4 Les procédés utilisant un tensioactif permettant la formation de microémulsion en présence d'eau (procédé 4)

Le tensioactif en présence d'eau est capable de former des microémulsions d'eau dans le CO<sub>2</sub>. La contamination peut alors être solubilisée dans l'eau située au cœur des micelles

(microémulsion) comme décrit par Wang et al. (Figure 1.33).<sup>54,66</sup> On peut aussi envisager des procédés faisant intervenir un co-additif complexant qui formera un complexe avec le métal soluble dans l'eau (Figure 1.34) mais ce système n'a pas à ce jour donné de résultats concluants.<sup>67</sup> En revanche l'utilisation d'un tensioactif complexant susceptible d'entraîner les métaux aux cœurs des micelles s'est révélé plus prometteur (Figure 1.35).<sup>67</sup> Ce type de procédé permet de s'affranchir des problèmes de solubilité des ions et complexes métalliques dans le CO<sub>2</sub>sc. L'eau étant en général un bon solvant des ions et complexes métalliques. Par exemple, les sels de cobalt hydratés tels que le nitrate de cobalt, le chlorure de cobalt et l'acétate de cobalt sont solubles dans l'eau. De plus, les microémulsions (*remarque : une microémulsion est un système dispersé thermodynamiquement stable transparent avec des tailles typiques inférieures à 5 nm*<sup>68</sup>) sont très intéressantes pour décontaminer des solides poreux car la diffusivité élevée du CO<sub>2</sub>sc permet (grâce à sa faible tension de surface) aux micelles de pénétrer les pores normalement inaccessibles à l'eau.<sup>69</sup> La quantité d'eau requise est (simplement) proportionnelle à la quantité de métal à extraire et non à la surface de la matrice à décontaminer : une très faible quantité d'eau est suffisante. Plusieurs grammes de déchets peuvent être décontaminés grâce à seulement quelques  $\mu\text{L}$  d'eau.<sup>69</sup> Les microémulsions d'eau dans le CO<sub>2</sub> peuvent être facilement cassées en jouant sur les conditions thermodynamiques du CO<sub>2</sub> (T et P), permettant ainsi la séparation de la phase aqueuse contenant les contaminants et de la phase CO<sub>2</sub>sc.<sup>70</sup> Le tensioactif peut aussi être recyclé.<sup>71</sup>



**Figure 1.33 : Procédé de décontamination utilisant un tensioactif formant des microémulsions d'eau dans le CO<sub>2</sub> dense pour solubiliser la contamination au cœur des micelles.**

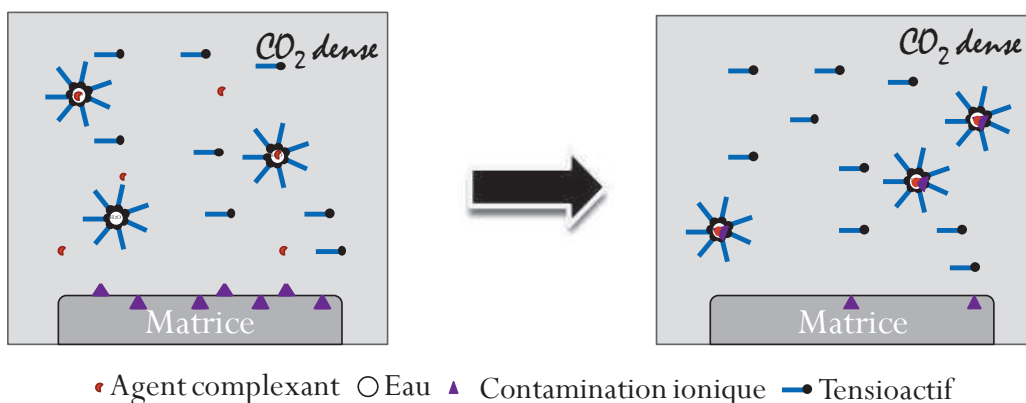


Figure 1.34 : Procédé de décontamination utilisant un tensioactif formant des microémulsions d'eau dans le CO<sub>2</sub> et un agent de complexation formant des complexes solubles dans l'eau des micelles.

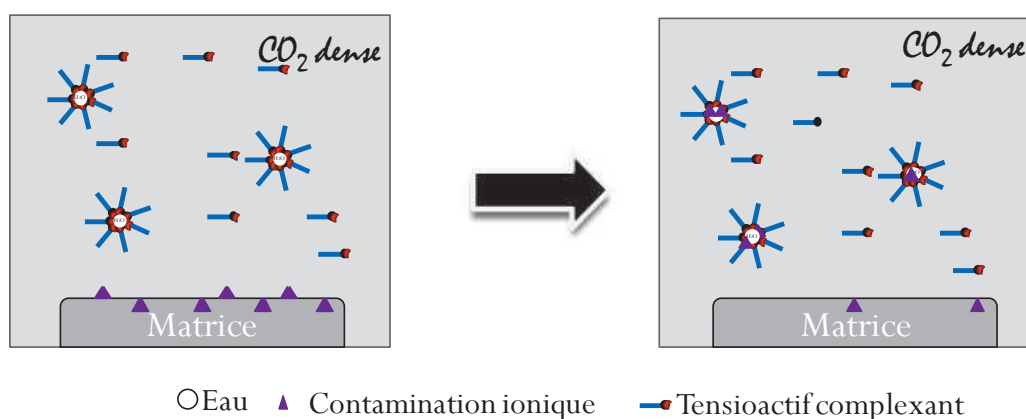


Figure 1.35 : Procédé de décontamination utilisant un tensioactif complexant formant des microémulsions d'eau dans le CO<sub>2</sub> pour solubiliser et complexer les ions métalliques au cœur des micelles.

Yates *et al.*<sup>69, 71</sup> ont utilisé un perfluoropoly(ether) comportant un carboxylate d'ammonium (PFPE-COO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) en bout de chaîne pour réaliser l'extraction de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sur papier filtre par microémulsion. Le taux d'extraction est de 99% pour des conditions de 45°C et 207 bar. L'extraction a été étendue à l'Europium et à plusieurs matrices telles que le bois, le ciment et le charbon activé avec des résultats similaires. Wang *et al.*<sup>72</sup> ont extrait du Mg<sup>2+</sup> et du Cu<sup>2+</sup>. La formation et la stabilité de telles microémulsions ont été étudiées par Lee *et al.*<sup>70</sup>

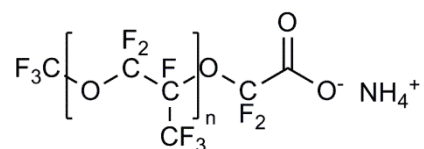


Figure 1.36 : Formule semi-développée du perfluoropoly(ether) terminé carboxylate d'ammonium M = 672 g/mol.

Le bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate de sodium (AOT) (Figure 1.37) est utilisé pour la formation de microémulsion d'eau dans l'huile. Il est disponible commercialement et peu cher. Cependant il n'est pas soluble dans le CO<sub>2</sub>. Deux stratégies ont ainsi été développées :

- La première consiste à synthétiser un analogue avec des queues CO<sub>2</sub>-philes fluorés soluble dans le CO<sub>2</sub><sup>73, 74</sup> tel que le bis (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinate de sodium (F-AOT) (Figure 1.37). Des tests d'extraction de Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> et Sr<sup>2+</sup> ont été effectués sur une matrice textile de composition *a priori* polyester/coton et sur une matrice sable dans le CO<sub>2</sub> à 40°C et 200 bar.<sup>66</sup> Les taux d'extraction varient entre 62% et 89% (Co<sup>2+</sup> : 89% / textile et 82% / sable). Des dérivées avec des queues poly(acétate de vinyle)<sup>75</sup> ou siliciées<sup>76</sup> de faibles masses molaires ont aussi été synthétisés.

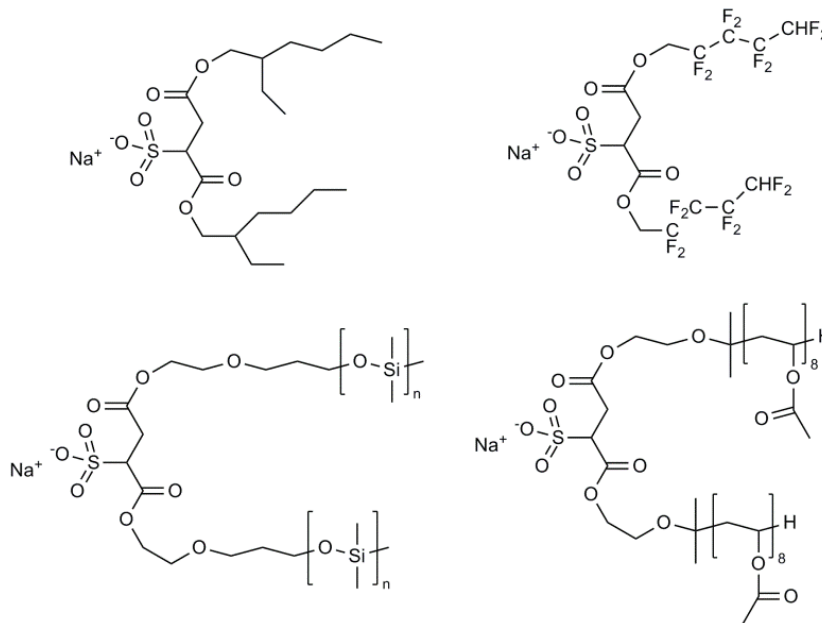
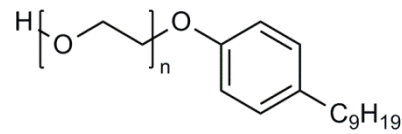


Figure 1.37 : Formules semi-développées du bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate de sodium (AOT) à gauche et du bis (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinate de sodium (F-AOT) à droite.

- La seconde approche consiste à utiliser un co-tensioactif soluble dans le CO<sub>2</sub>. Le phosphate de perfluoropolyether (PFPE-PO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>O[OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(OCF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>O-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OPO(OH)<sub>2</sub>, KDP-4413, Dupont) est un tensioactif soluble dans le CO<sub>2</sub>, il a été utilisé par Wang *et al.*<sup>66</sup> comme co-tensioactif avec l'AOT pour former des microémulsions d'eau dans le CO<sub>2</sub>. Des tests d'extraction de Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> et Sr<sup>2+</sup> ont été effectués sur une matrice textile de composition *a priori* polyester/coton et une matrice sable dans le CO<sub>2</sub> à 40°C et 200 bar.<sup>66</sup> Les taux d'extraction varient entre 90% et 99% (Co<sup>2+</sup> : 96% / textile et 95% / sable).

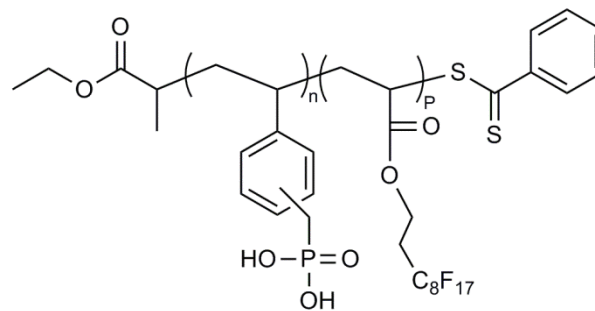
Les éthers de poly(oxyde d'éthylène) nonylphénol (NP) ont aussi été utilisés pour la création de microémulsion d'eau dans CO<sub>2</sub>.<sup>77, 78</sup> À noter que ces produits sont assujettis à une réglementation particulière.<sup>79</sup>





**Figure 1.38 : Formule des éthers de poly(oxyde d'éthylène) nonylphénol (NP).**

Les travaux précédents au laboratoire ont permis de réaliser l'extraction de Co(NO<sub>3</sub>), 6H<sub>2</sub>O à partir de textile 50% coton / 50% polyester avec des microémulsions d'eau dans le CO<sub>2</sub>. L'additif utilisé est un copolymère à gradient poly(acrylate de 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodécyle-*co*-diacide vinylbenzylphosphonique (poly(FDA-*co*-VBPDA)) (Figure 1.39) où les groupements diacide phosphonique jouent le rôle de motifs hydrophiles et complexants. Le taux d'extraction obtenu est de 37% à 40°C et 160 bar.<sup>67</sup>



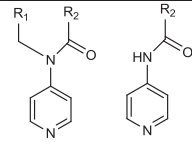
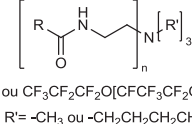
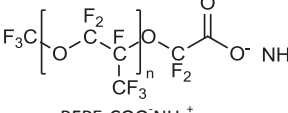
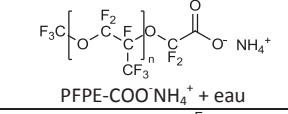
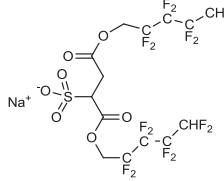
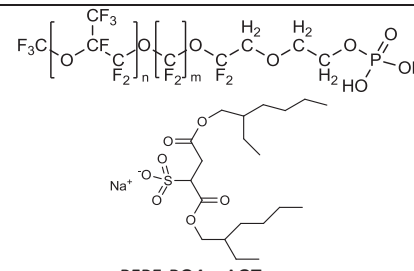
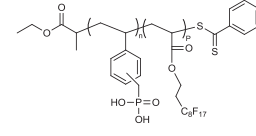
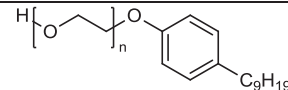
**Figure 1.39 : Structure du poly(Acrylate de 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodécyle-*co*-diacide vinylbenzylphosphonique (poly(FDA-*co*-VBPDA)).**

### 1.8.1.5 Récapitulatif

Plusieurs approches d'extraction d'ions métalliques en milieu CO<sub>2</sub> dense ont été étudiées dans la littérature. Nous avons référencé quatre types de procédés. Le Tableau 1.4 récapitule les différents additifs employés dans les procédés d'extraction, le type de métal extrait (et la nature de la matrice à extraire), les conditions expérimentales ainsi que le taux d'extraction.

**Tableau 1.4 : Récapitulatif des différents additifs employés en extraction ionique de métaux en milieu CO<sub>2</sub> dense**

Procédés	Additifs	Métaux	Conditions	Taux d'extraction	Réf.
Procédé 1	 NaDDC	Co <sup>2+</sup> (solution aqueuse)	50°C / 270 bar	-	40
	 Poly((acrylate de fluoroalkyle-co-méthacrylate de acétoacétoxyéthyle)) poly(acrylate de fluoroalkyle-co-vinyl benzyl acétylacétone)	Cu <sup>2+</sup> (papier filtre)	25°C / 140 bar	59%	33, 44, 63
	 acétylacétone	Co <sup>2+</sup> (sable)	50°C / 300 bar	>90%	45
	 HFAAH + pyridine + eau	Actinide	60°C / 300 bar	97-99%	47, 48
	 TBP, TBPO, TOPO, TPPO	U <sup>4+</sup> et Th <sup>4+</sup> (solution d'acide nitrique)	60°C / 200 bar	>90%	50
	 Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302, D2EHTPA + eau	Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> (cellulose)	60°C / 100 bar	>90%*	51
	 Cyanex 272, Cyanex 302 + NaDDC + solution aqueuse d'acide nitrique	Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> (textile)	40°C / 200 bar	>90%*	39, 54
	 ditertiarybutyldicyclohexano-18-crown-6 + HPFOA	U <sup>4+</sup> (solution d'acide nitrique)	50°C / 200 bar	86%	56
Procédé 2	 Benzoylacétone + Triton X-100	Cu <sup>2+</sup> (célite)	60°C / 250 bar	91%	49
	 Triton X-100 + (NaOH)	Cu <sup>2+</sup> , Cr <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup> (solution aqueuse)	35°C / 400 bar	80%	60
Procédé 3	 Acide perfluorooctanoxyhydroxamique + eau	Fe <sup>3+</sup> (papier filtre)	70°C / 300 bar	97%*	62

	 <p>R<sub>1</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub> ou C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> R<sub>2</sub> = C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> ou C<sub>7</sub>H<sub>15</sub></p> <p>Dérivés fluorés de la 4-aminopyridine</p>	Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> (papier)	40°C / 200 bar	~80%	63
	 <p>R = -C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> ou CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O[CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>- R' = -CH<sub>3</sub> ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></p> <p>Dérivés fluorés animés</p>	PtCl <sub>6</sub> <sup>-</sup> (solution d'acide chlorhydrique)	22°C / 150 bar	90%*	65
Procédé 4	 <p>PFPE-COO NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + eau</p>	Cu <sup>2+</sup> , Eu <sup>3+</sup> (papier filtre, bois, ciment, charbon activé)	45°C / 207 bar	99%	69, 71
	 <p>PFPE-COO NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + eau</p>	Cu <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> (papier filtre)	60-120°C / 220-150 bar	~70%	72
	 <p>F-AOT + eau</p>	Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Sr <sup>2+</sup> (matrice textile, sable)	40°C / 200 bar	62-89%	66
	 <p>PFPE-PO<sub>4</sub> + AOT + eau</p>	Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Sr <sup>2+</sup> (matrice textile, sable)	40°C / 200 bar	90-99%	66
	 <p>Poly(FDA-co-VBPDA) + eau</p>	Co <sup>2+</sup> (matrice textile)	40°C / 160 bar	37%	67
	 <p>Ethers de PEO nonylphénol (NP) + HNO<sub>3</sub></p>	<sup>60</sup> Co (boulon cuivré)	40°C / 200 bar	~90%	78

\*dans ce procédé, nous suspectons aussi une contribution de type procédé 4

Ce récapitulatif permet de mettre en avant plusieurs points. Tout d'abord, la majorité des procédés d'extraction utilise des molécules en partie ou totalement fluorées principalement pour des raisons de solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense. Pour notre application, les molécules fluorées sont à éviter. En effet, les déchets issus du procédé de décontamination des textiles dans le CO<sub>2</sub> dense pourraient alors contenir des résidus d'additifs fluorés et en général le fluor est incompatible avec les matrices de conditionnement des déchets radioactifs.

Il faudra donc sélectionner de nouveaux additifs non fluorés répondant aux critères de solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense. On peut aussi noter que de l'eau est utilisée dans la plupart des procédés d'extraction, il semblerait donc qu'il s'agisse d'un paramètre clé du procédé.

### 1.8.2 Décontamination particulaire en milieu CO<sub>2</sub> dense

La décontamination particulaire a pour objectif d'entraîner les particules présentes sur la matrice dans le CO<sub>2</sub> dense. Le décollement et la mise en suspension des particules dans le CO<sub>2</sub> dense sont facilités par l'action de tensioactifs (Figure 1.40) mais aussi par l'action mécanique (agitation).

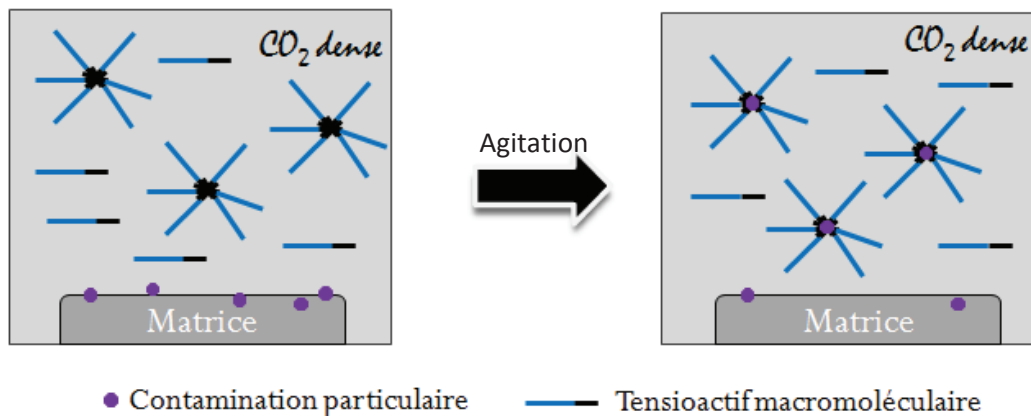


Figure 1.40 : Procédé de décontamination particulaire utilisant un tensioactif macromoléculaire pour stabiliser stériquement les particules.

#### 1.8.2.1 Les mécanismes de mise en suspension de particules en milieu CO<sub>2</sub> dense

Une particule métallique à la surface d'une matrice reste en contact avec la matrice en raison de la présence d'une force d'attraction particule-matrice ( $F_{\text{attraction}}$ ) (Figure 1.41). Cette force d'attraction est supposée de nature électrostatique et/ou de Van der Waals.<sup>80</sup> La particule peut également se fixer à l'intérieur de la matrice (par exemple entre les fibres du textile), ce qui génère une contrainte supplémentaire pour réaliser le décollement. Lors du procédé d'extraction avec agitation et en présence de tensioactifs dans le milieu, on peut considérer deux forces supplémentaires s'appliquant à la particule. La première est une force résultant de l'hydrodynamique du milieu générée par l'agitation ( $F_{\text{hydrodynamique}}$ ) et la seconde est une force de type « physico-chimique » due à l'action du tensioactif ( $F_{\text{physico-chimique}}$ ). Ces deux forces tendent à s'opposer à la force d'attraction. Pour qu'il y ait décollement, il faut donc que la force opposée résultant des forces hydrodynamique et physico-chimique soit supérieure à la force d'attraction.

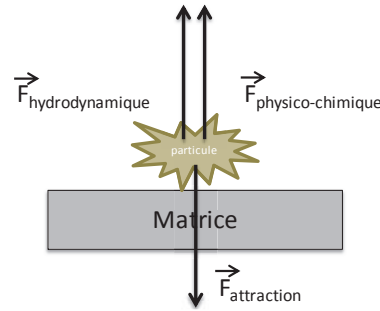


Figure 1.41 : Schéma des forces s'exerçant sur la particule lors du processus de décollement.

Ensuite, lorsque les particules sont décollées de la matrice, elles sont stabilisées par l'hydrodynamique (circulation du fluide) et par la barrière stérique créée par les tensioactifs à la surface des particules. On peut résumer les phénomènes liés à l'hydrodynamique et à la physico-chimie avec les représentations schématisques issues des travaux d'Ivan Stoychev.<sup>81</sup> La Figure 1.42 met en évidence l'action du tensioactif sur les particules. Dans le cas de la suspension de particules ainsi que dans le cas du décollement des particules de la matrice, le tensioactif joue le rôle de barrière stérique en se positionnant aux interfaces particule/CO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>/matrice ce qui a pour effet de créer une force de répulsion des objets (particule/particule ou particule/matrice).

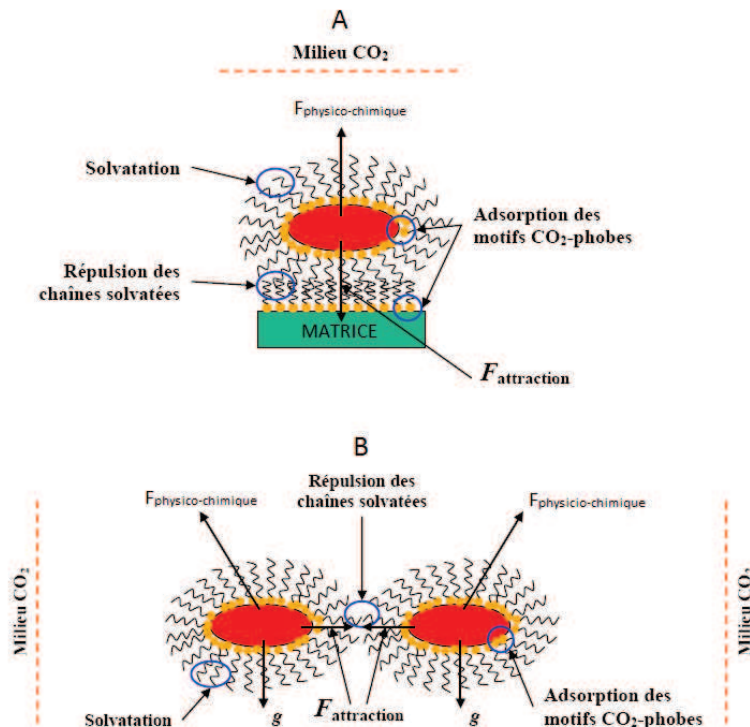
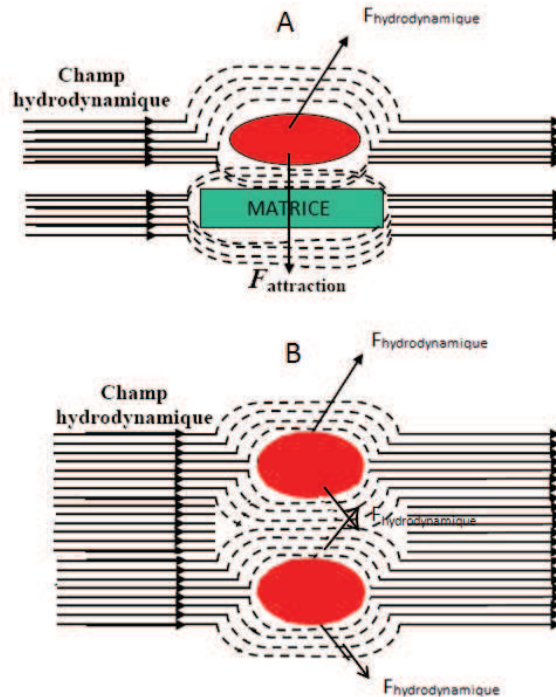


Figure 1.42 : Schéma de l'action du tensioactif dans le procédé de décontamination particulaire : A – dans le cas du décollement des particules de la surface de la matrice et B – dans le cas d'une suspension de particule dans le CO<sub>2</sub> dense.

Remarque : la stabilisation de particule dans le CO<sub>2</sub> par ajout de tensioactif ne peut se faire que par stabilisation stérique. La stabilisation électrostatique présente en milieu aqueux

*n'est pas possible en milieu CO<sub>2</sub> dense en raison de la faible valeur de la constante diélectrique du CO<sub>2</sub> dense ( $\epsilon_r = 1 - 1,6$ ).*

La Figure 1.43 met en évidence l'action de l'agitation dans le procédé de décontamination. La force mécanique ( $F_{\text{hydrodynamique}}$ ) est la résultante de phénomènes liés à l'hydrodynamique du système, celle-ci dépend de la géométrie du réacteur, du type d'agitation, de la vitesse d'agitation, de la taille des particules, etc.



**Figure 1.43 : Schéma de l'action de l'hydrodynamique dans le procédé de décontamination particulaire : A – dans le cas du décollement des particules de la surface de la matrice et B – dans le cas d'une suspension de particules dans le CO<sub>2</sub> dense.**

Comme nous venons de le voir, l'efficacité de la décontamination particulaire est liée principalement à deux paramètres qui sont l'hydrodynamique du milieu (agitation) et la physico-chimie (tensioactifs). Premièrement, une recherche bibliographique sur les types de tensioactifs utilisés dans la littérature sera présentée, suivi d'une recherche sur l'utilisation d'action mécanique pour la mise en suspension.

### 1.8.2.2 Les différents types de tensioactifs utilisés dans la stabilisation de particules en milieu CO<sub>2</sub>sc

La dispersion et stabilisation de particules inorganiques dans le CO<sub>2</sub> supercritique a été très peu étudiée par rapport à la stabilisation de liquides et de particules organiques.

Cependant, les types de tensioactifs utilisés dans les deux cas sont similaires et ont les mêmes caractéristiques.

La synthèse de polymère dans le CO<sub>2</sub>sc par polymérisation en suspension ou par précipitation requiert l'utilisation de tensioactifs. Ces tensioactifs sont nécessaires pour stabiliser les gouttelettes de monomères (lorsque le monomère est non miscible avec le CO<sub>2</sub> dense) ou les particules solides de polymère (latex) formées durant la polymérisation.

Pour que la stabilisation des particules soit efficace, le tensioactif doit être composé d'une partie CO<sub>2</sub>-phile et d'une partie « particule-phile ». La partie CO<sub>2</sub>-phile devra donc avoir une forte affinité avec le CO<sub>2</sub> tandis que l'autre partie devra interagir avec la particule. Ainsi, le tensioactif jouera son rôle de stabilisant stérique en créant une barrière à la surface de la particule. Une classification des tensioactifs stabilisant les dispersions a été effectuée par rapport à la nature de la partie CO<sub>2</sub>-phile.

#### 1.8.2.2.1 Les poly(fluoroalkylacrylate)s et poly(fluoroalkylméthacrylate)s

Les poly(fluoroalkylacrylate)s et les poly(fluoroalkylméthacrylate)s ont une très bonne solubilité dans le CO<sub>2</sub> (cf. chapitre 3), c'est pourquoi ils sont souvent utilisés comme partie CO<sub>2</sub>-phile dans les tensioactifs macromoléculaires.

Il a été observé que le poly(1,1-dihydroperfluorooctyleacrylate) (poly(FOA)) (Figure 1.45-A) peut être utilisé en polymérisation en dispersion du MMA.<sup>82</sup> L'adsorption physique et le greffage chimique peuvent contribuer à la stabilisation des colloïdes durant le procédé de polymérisation.<sup>82, 83</sup>

Le poly(styrène)-bloc-poly(FOA) a été utilisé en polymérisation en dispersion du styrène dans le CO<sub>2</sub><sup>84</sup> ainsi que pour la stabilisation de silice hydrophobe.<sup>85</sup> Il a été observé une perte brutale de la stabilité de la suspension de silice quand la densité du CO<sub>2</sub> diminue et se rapproche de la densité de trouble du copolymère (densité au-dessous de laquelle le copolymère n'est plus soluble dans le CO<sub>2</sub>) (Figure 1.44).<sup>85</sup> La partie CO<sub>2</sub>-phile n'est plus assez soluble dans le CO<sub>2</sub>, elle se contracte et s'effondre sur la surface de la particule. La barrière stérique n'est plus assez épaisse, les particules ne sont plus stabilisées.

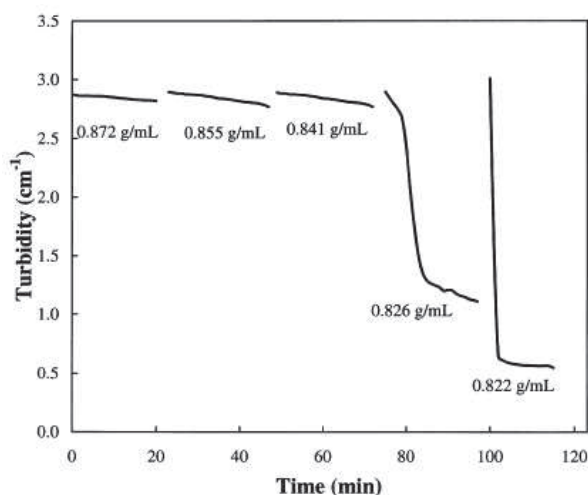


Figure 1.44 : Effet de la densité du CO<sub>2</sub> sur la stabilité d'une suspension de silice hydrophobe stabilisée par un copolymère PS-bloc-PFOA, T = 35°C, taille moyenne des particules = 3 μm.<sup>85</sup>

D'autres copolymères, mais cette fois-ci à architecture aléatoire (copolymères statistiques), tels que le poly(FOA-co-styrène)<sup>86</sup> ou le poly(1,1-dihydroperfluorooctylmethacrylate-co-2-diméthylaminoéthyl méthacrylate)<sup>87</sup> (poly(FOMA-co-DAMEMA)) ont aussi été utilisés avec succès en polymérisation en dispersion du styrène. Le poly(2-(perfluorooctyl)éthyléneméthacrylate-co-poly(propylène glycol)méthacrylate) ou poly(FOEMA-co-PPGMA) a quant à lui été utilisé en polymérisation en dispersion du MMA.

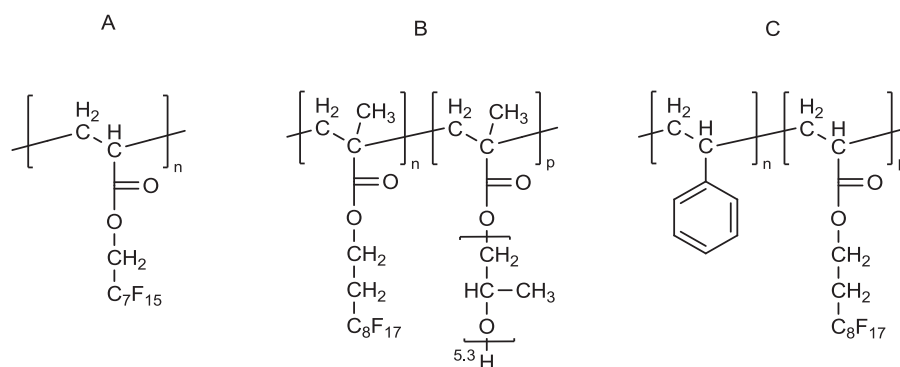


Figure 1.45 : formules semi-développées du A. le poly(1,1-dihydroperfluorooctyleacrylate) (poly(FOA)), B. le poly(2-(perfluorooctyl)éthyléneméthacrylate-co-poly(propylène glycol)méthacrylate) (poly(FOEMA-co-PPGMA)), C. poly(styrène)-bloc-poly(FDA).

Des copolymères à blocs tels que le poly(styrène)-*bloc*-poly(FDA) (Figure 1.45-C) ont été synthétisés par Lacroix-Desmazes *et al.* en utilisant la technique « Nitroxide Mediated Polymerization » (NMP).<sup>88</sup> La solubilité de ces copolymères à blocs dans le CO<sub>2</sub> dense est liée à la proportion des blocs : lorsque le bloc poly(styrène) devient trop important par rapport au bloc poly(FDA) (PS<sub>8700</sub>-*bloc*-PFDA<sub>39900</sub>), le copolymère n'est plus soluble. On peut néanmoins ajouter un co-solvant tel que le styrène pour solubiliser le copolymère.



Ma *et al.* ont synthétisé des copolymères à blocs de type PEO-*bloc*-poly(FDA) (Figure 1.46) par RAFT.<sup>89, 90</sup> Les copolymères ont un bloc PEO d'environ 2000 g/mol et un bloc poly(FDA) d'environ 20 000 g/mol. Ce type de copolymères a ensuite été utilisé pour la création d'émulsion d'eau dans le CO<sub>2</sub> et de liquide ionique dans le CO<sub>2</sub> et comme stabilisant dans la polymérisation en dispersion du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA).

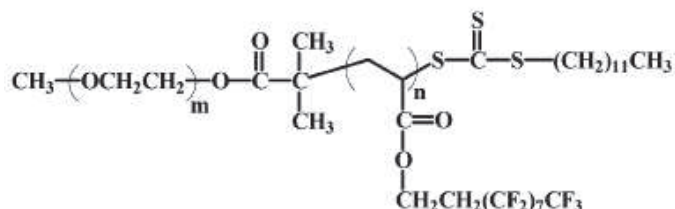


Figure 1.46 : Formules semi-développées du poly(oxylène)-bloc-poly(FDA) (PEO-*b*-PFDA).

Le poly(acrylate de 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodécyle-*co*-méthacrylate d'acetoacetoxyéthyle) (poly(FDA-*co*-AAEM) (Figure 1.47) et le poly(acrylate de 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodécyle-*co*-diacide vinylbenzylphosphonique (poly(FDA-*co*-VBPD)) (Figure 1.39), à architecture à gradient ont été étudiés précédemment au laboratoire<sup>67</sup> dans la stabilisation de suspensions d'oxyde et hydroxyde de cobalt. Ces travaux font état d'une concentration optimale de copolymères (déterminée par turbidimétrie) pour l'obtention d'une suspension stable dans le temps.

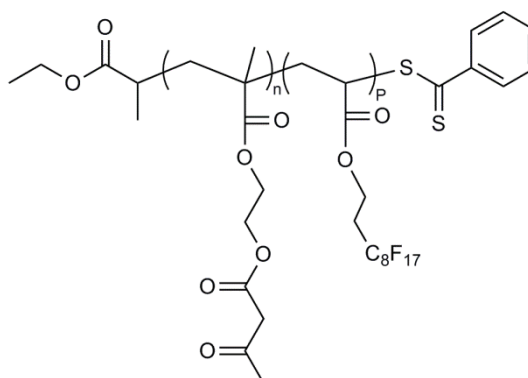


Figure 1.47 : Structure du poly(acrylate de 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodécyle-*co*-méthacrylate d'acetoacetoxyéthyle) (poly(FDA-*co*-AAEM)).

#### 1.8.2.2.2 Les perfluoropolyéthers (PFPE)

Les perfluoropolyéthers (PFPE) sont solubles dans le CO<sub>2</sub> dense.<sup>91</sup> Pour être utilisés comme tensioactifs, ils doivent être fonctionnalisés afin de comporter une partie ayant une affinité pour la phase dispersée (Figure 1.48). Le perfluoropolyéther fonctionnalisé carboxylate d'ammonium CF<sub>3</sub>O(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>NH<sup>4+</sup> a été utilisé dans de nombreux travaux pour la

création de microémulsions d'eau dans le CO<sub>2</sub><sup>92</sup> ou de poly(éthylène glycol) (M<sub>w</sub> = 600 g/mol) dans le CO<sub>2</sub>.<sup>93</sup> CF<sub>3</sub>O(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>15</sub>CF<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a été utilisé comme tensioactif pour la stabilisation de particule de silice.<sup>85</sup> Le PFPE-COOH<sup>94, 95</sup> (Figure 1.49) a été utilisé en polymérisation en dispersion du MMA.

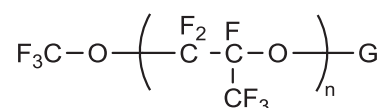
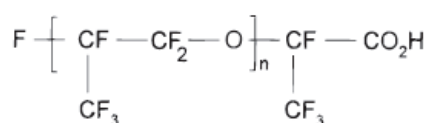


Figure 1.48 : Formule semi-développée du perfluoropolyéther fonctionnalisé carboxylate d'ammonium.



n ~ 14

Figure 1.49 : Formule semi-développée du perfluoropolyéther terminé acide carboxylique (Krytox 157 FSL, M<sub>n</sub> = 2500 g/mol).

Un copolymère méthacrylate comportant des greffons PFPE a été utilisé dans la synthèse de latex de PMMA par polymérisation en dispersion dans le CO<sub>2</sub><sup>96</sup> ainsi que dans la stabilisation de silice hydrophobe.<sup>85</sup>

#### 1.8.2.2.3 Les copolymères à base de poly(oxyde d'éthylène) et de poly(oxyde de propylène)

Dans les copolymères à blocs de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) et de poly(oxyde de propylène) (PPO), le PPO est la partie CO<sub>2</sub>-phile tandis que le PEO a une affinité avec la phase dispersée. Les « Pluronic » PEO-PPO-PEO ont été utilisés pour la stabilisation de particules inorganiques tels que le dioxyde de cérium CeO<sub>2</sub>.<sup>97</sup> L'ajout d'une faible quantité de ce type de tensioactif permet d'accroître la quantité d'oxyde mis en suspension (mais dans ce cas, la contribution issue de l'agitation est prédominante par rapport à la contribution physico-chimique du tensioactif).

#### 1.8.2.2.4 Les polymères siliciés

Des copolymères de type PEO-*bloc*-PDMS-*bloc*-PEO et PDMS-*g*-PEO (Figure 1.50) ont montré leur aptitude à stabiliser des particules d'oxyde de cérium dans le CO<sub>2</sub> supercritique.<sup>81</sup> Le rôle de barrière stérique a été mis en évidence. La stabilité d'une suspension de particules nanométriques est dans certains cas maintenue pendant plusieurs jours.

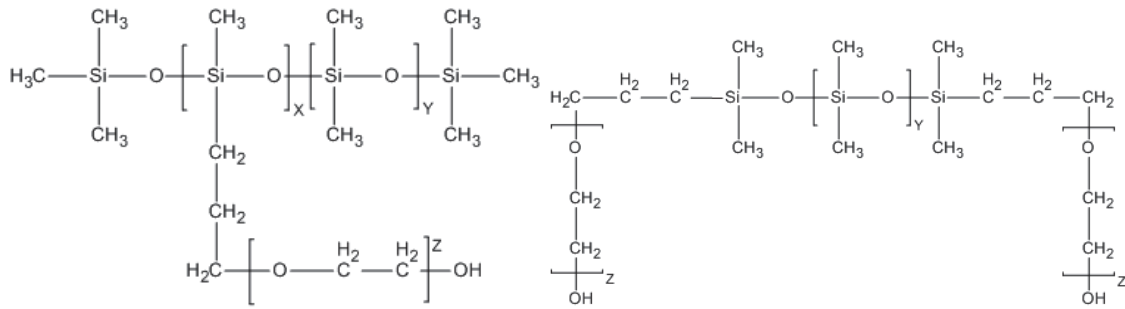


Figure 1.50 : Formules semi-développées de copolymères PEO-bloc-PDMS-bloc-PEO et PDMS-g-PEO.

Le poly (3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl]propyl méthacrylate-*co*-2-diméthylaminoéthyl méthacrylate) (poly(SiMA-*co*-DMAEMA)) et le poly (3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl]propyl méthacrylate-*co*-diisopropylaminoéthyl méthacrylate) (poly(SiMA-*co*-DPAEMA)) à architecture aléatoire (Figure 1.51) ont servi de stabilisant dans la polymérisation en dispersion du styrène.<sup>98</sup> Il est important de noter que ces copolymères ainsi que l'homopolymère<sup>99</sup> (poly(SiMA)) ne sont pas solubles dans le CO<sub>2</sub> pur à des pressions inférieures à 500 bar et 65°C (1% of poly(SiMA) w/v). L'ajout d'un co-solvant (styrène, SiMA) est nécessaire pour qu'ils soient solubles dans le milieu à des pressions raisonnables.

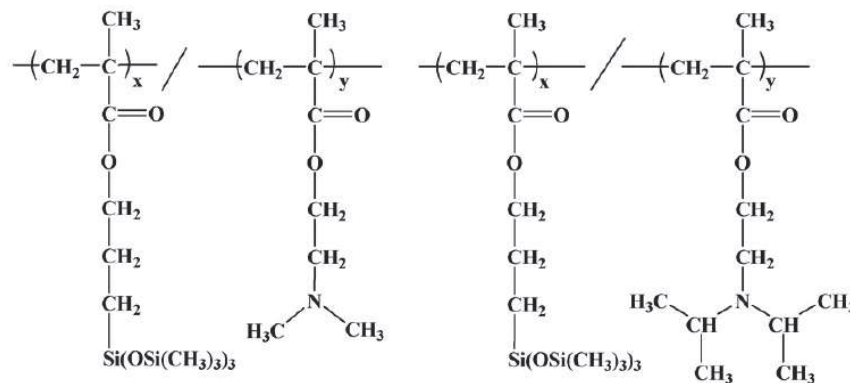


Figure 1.51 : Formules semi-développées du poly(SiMA-*co*-DMAEMA) et poly(SiMA-*co*-DPAEMA).

Un poly(styrène)-*bloc*-poly(diméthylsiloxane)<sup>100</sup> PS-*bloc*-PDMS (Figure 1.52) a été synthétisé avec des masses pour le bloc PS de 5000 et 10000 g/mol et pour le bloc PDMS de 25 000 et 65 000 g/mol. Ces copolymères ne sont pas solubles dans le CO<sub>2</sub> à T = 65°C et P = 340 bar mais avec ajout de styrène (20% w/v) les copolymères deviennent solubles à des concentrations de 2% w/v. Ils ont été utilisés en polymérisation en dispersion du styrène.

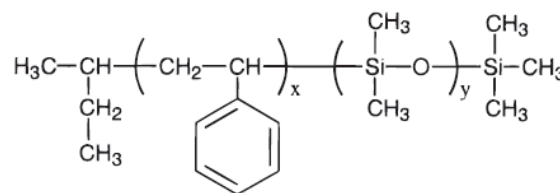


Figure 1.52 : Structure semi-développée du poly(styrène)-*bloc*-poly(diméthylsiloxane) PS-*bloc*-PDMS synthétisé par polymérisation anionique.<sup>100</sup>

Le macromonomère « monométhacryloxypropyl polydiméthylsiloxane » (PDMS-MA) (Figure 1.53) d'environ 10 000 g/mol et commercialement disponible chez Gelest a été utilisé pour la polymérisation en dispersion du MMA.<sup>101-103</sup>

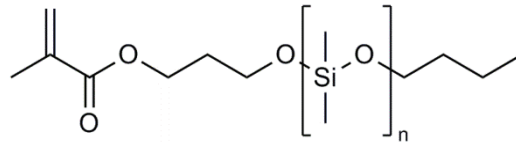


Figure 1.53 : Structure semi-développée du macromonomère « monométhacryloxypropyl polydiméthylsiloxane ».

#### 1.8.2.2.5 Les oxyhydrocarbonés

Des copolymères d'acétate de vinyle et de butyrate de vinyle de masses supérieures à 8 000 g/mol (Figure 1.54) ont été utilisés pour la polymérisation de la vinyle pyrrolidone (VP) en milieu CO<sub>2</sub> sc.<sup>104</sup> Ce copolymère ne contient pas de partie particule-phile, cependant la polymérisation se faisant par transfert de chaîne selon un mécanisme d'addition-fragmentation réversible (RAFT) et grâce à la présence d'un bout de chaîne réactivable, l'extension de chaîne du polymère par un bloc poly(VP) est possible durant la polymérisation. Le copolymère à blocs synthétisé in-situ stabilise les particules en formation. Il a été démontré que sans le bout de chaîne RAFT la stabilisation était inopérante.

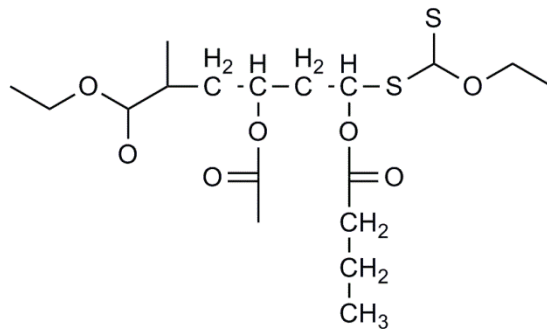


Figure 1.54 : Formule semi-développée du poly(acétate de vinyle-co-butylate de vinyle).

#### 1.8.2.3 Les différents types d'agitation

La mise en suspension par le seul effet de l'hydrodynamique de particules inorganiques dans le CO<sub>2</sub> dense a très peu été étudiée. La plupart des études examinent l'influence de tensioactifs sur la stabilisation de dispersion et utilise un système d'agitation pour homogénéiser le milieu et non pas dans le but de lui transmettre une grande quantité d'énergie. La plupart des travaux de recherche académique utilisent des installations de faibles volumes où l'agitation du milieu est assurée par agitation mécanique par barreau aimanté.<sup>85,</sup>

Ivan Stoychev<sup>81</sup> a quant à lui étudié spécifiquement l'influence de l'hydrodynamique sur la stabilisation de particules d'oxyde cérium. Premièrement, l'influence de la vitesse de rotation d'un arbre d'agitation mécanique a été évaluée. Plus cette vitesse est élevée plus la quantité de particules mise en suspension est importante et plus la taille des particules est faible (désagrégation des particules). L'emploi des ondes ultrasonores a aussi été exploré : il a été montré que la taille des particules était réduite et que la turbidité de la suspension augmentait avec l'application des ultrasons ce qui confirme un apport énergétique supplémentaire au milieu. Il a surtout montré que les ultrasons étaient efficaces pour décontaminer une matrice solide et que l'ajout de tensioactif n'avait qu'un faible impact sur l'efficacité du procédé. Koh *et al.*<sup>78</sup> ont utilisé les ultrasons pour faciliter la formation de microémulsion d'eau et de solution acide dans le CO<sub>2</sub> supercritique.

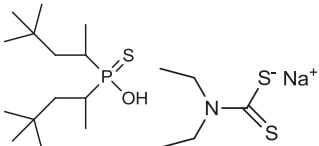
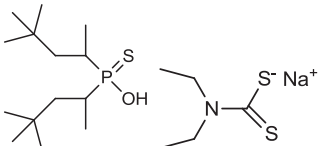
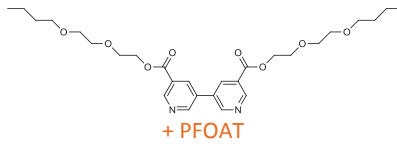
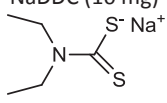
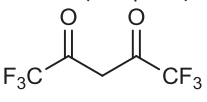
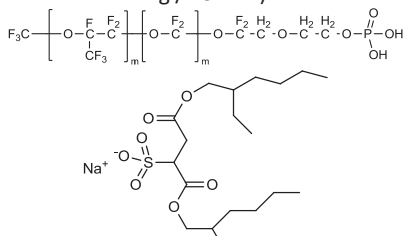
#### 1.8.2.4 Récapitulatif

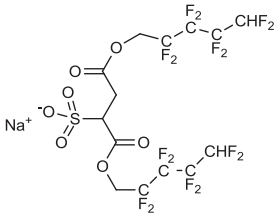
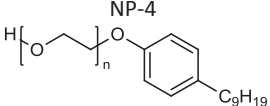
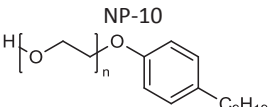
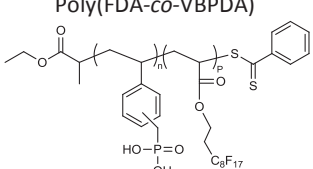
L'emploi de tensioactifs macromoléculaires est nécessaire à la stabilisation de dispersions (eau, particule organique, particule inorganique) dans le CO<sub>2</sub> dense. La longueur des tensioactifs doit être suffisamment grande pour permettre la création d'une couche épaisse (barrière stérique) à la surface des objets à disperser. La nature des parties CO<sub>2</sub>-philes est très variée (fluorée, siliciée et oxyhydrocarbonée). L'agitation du milieu par ultrasons s'est avérée être efficace voire déterminante pour la mise en suspension de particules.

## **1.9 Extraction du cobalt en milieu CO<sub>2</sub> dense à partir de matrice solide**

Le paragraphe précédent (§1.8) décrit l'extraction de métaux à partir de matrice solide en milieu CO<sub>2</sub> dense. Celui-ci se focalise uniquement sur les études d'extraction du cobalt en milieu CO<sub>2</sub> dense. À notre connaissance, l'extraction de cobalt particulaire n'est pas rapportée dans la littérature. En ce qui concerne l'extraction ionique, différentes études ont été effectuées. Le Tableau 1.5 récapitule les résultats en précisant les paramètres du procédé employé et le taux d'extraction obtenu.

**Tableau 1.5 : Tableau récapitulatif des études portant sur l'extraction du cobalt ionique en milieu CO<sub>2</sub> dense à partir de matrices solides**

Additif	Matrice	Forme physico-chimique (préparation de l'échantillon)	T (°C) et P (bar) (volume de la cellule d'extraction)	Eau	Procédé	Taux d'extraction (%)	Réf.
Cyanex 302 300 mg + NaDDC 10 mg (44 μmol) 	Textile (blouse) 80/20 – 65/35 polyester/coton	Co <sup>2+</sup> (10 μg) étalon pour spectroscopie d'absorption atomique (évaporation)	40°C 200 bar (35,3 mL)	30 μL	Procédé 1*	53 ± 5 93 ± 5	54
Cyanex 272 300 mg + NaDDC 10 mg 	Textile (blouse) 80/20 – 65/35 polyester/coton	Co <sup>2+</sup> (10 μg) étalon pour spectroscopie d'absorption atomique (évaporation)	40°C 200 bar (35,3 mL)	30 μL	Procédé 1*	52 ± 3 95 ± 3	54
(bis(2-(2-butoxyethoxy)ethyl)-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate) Co:Ligand 1:10  + PFOAT perfluoro-1-octanesulfonic acid tetraethylammonium Co:Ligand:PFOAT 1:10:50	Papier filtre (cellulose)	Co <sup>2+</sup> (10 μg) « stock solution » 100°C une nuit sous vide	250 bar 40°C (20 mL)	15 μL	Procédé 1	28 73*	106
NaDDC (10 mg) 	Tissu (blouse) 80/20 – 65/35	Co <sup>2+</sup> (10 μg) étalon pour spectroscopie d'absorption atomique évaporation	40°C 200 bar (35,3 mL)	30 μL	Procédé 1	44 ± 8	54
HFAAH (100 μmol) 	Cube en acier inoxydable	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (0,85 μmol/ 50 μg) 3 h à 100°C	60°C 400 bar (3,5 mL)	0 μL 100 μL	Procédé 1	13 97	107
PFPE-PO4 (KDP-4413) 920 mg / 30 mM + AOT (235 mg / 15 mM) 	Textile (blouse) 80/20 – 65/35 polyester/coton *Sable	Co <sup>2+</sup> (10 μg) (30 μg) étalon pour spectroscopie d'absorption atomique (évaporation)	40°C 200 bar (35,3 mL)	142 μL / 225 mM W <sub>c</sub> = 15	Procédé 4	96 ± 4 91 ± 4 *95 ± 5	54, 66

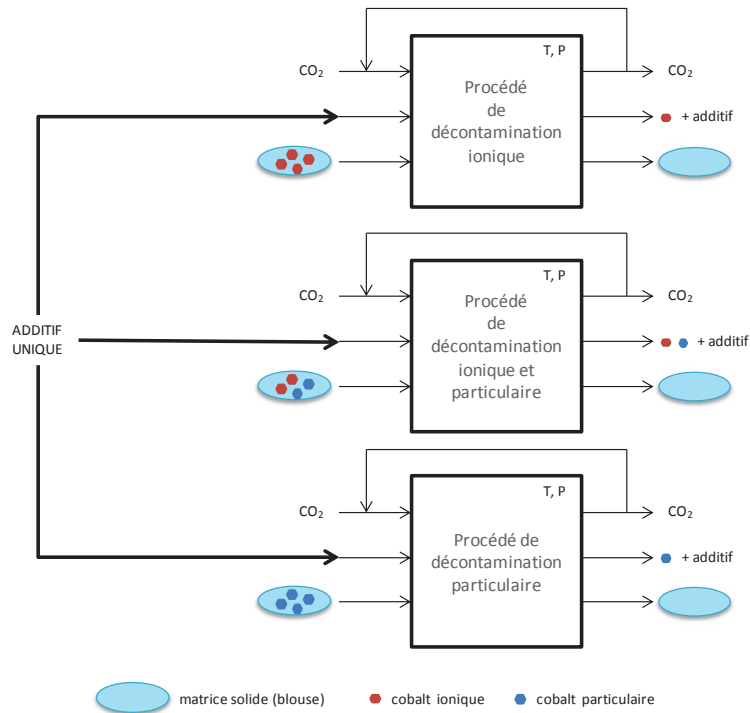
F-AOT (345 mg / 15 mM) 	Textile (blouse) 80/20 – 65/35 polyester/coton *Sable	Co <sup>2+</sup> (10 µg) étalon pour spectroscopie d'absorption atomique (évaporation)	40°C 200 bar (35,3 mL)	142 µL / 225 mM W <sub>c</sub> = 15	Procédé 4	89 ± 4 *82 ± 6	66
NP-4 	Pièce métallique	<sup>60</sup> Co	40°C 200 bar	HNO <sub>3</sub> 1 M HNO <sub>3</sub> 6 M W <sub>0</sub> = 20	Procédé 4 + ultrasons	87 ± 5 95 ± 5	78
NP-10 	Pièce métallique	<sup>60</sup> Co	40°C 200 bar	HNO <sub>3</sub> 3 M HNO <sub>3</sub> 0,1 M Acide oxalique 5% (10 v/o)	Procédé 4 + ultrasons	63 ± 5 89 ± 5 95 ± 5	78
Poly(FDA-co-VBPDA) 	Textile 50% coton / 50% polyester	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (10 µg de Co) 70°C, sous vide, une nuit	160 bar 40°C (8,7 mL)	0 µL 33 µL	Procédé 4	11 ± 9 36 ± 6	67

\*dans ce procédé, nous suspectons aussi une contribution de type procédé 4

Ce tableau permet de faire ressortir deux stratégies d'extraction du cobalt ionique ayant des efficacités élevées. La première met en action des ligands complexant le cobalt et formant un complexe soluble dans le CO<sub>2</sub> (procédé 1). La seconde fait quant à elle usage d'une microémulsion d'eau dans le CO<sub>2</sub> (procédé 4). Notons que dans le procédé 1 la présence d'eau semble être un paramètre important pour atteindre des taux d'extraction élevés. L'eau constitue donc un élément important à prendre en compte lors de la mise au point de notre procédé. Dans certains cas (ex : NaDDC précurseur de la diéthylamine), des composés basiques sont employés comme co-additifs. Il faut aussi noter que mis à part les additifs macromoléculaires employés par Wang et al.<sup>54, 66</sup> (dérivés perfluoroéthers, PFPE) et par T. Ribaut<sup>67</sup> dans les précédents travaux du laboratoire (Poly(FDA-co-VBPDA)), les additifs utilisés dans les différentes études de la littérature sont de type moléculaire.

## 1.10 Problématique

Nous souhaitons développer un procédé de décontamination nucléaire de textiles en milieu CO<sub>2</sub> dense afin de proposer une alternative à l'importante génération d'effluent aqueux contaminé. La contamination de type cobalt sur les matrices textiles peut se présenter sous différentes formes : ionique et/ou particulaire. Nous visons la mise au point d'un procédé n'utilisant qu'un seul et même additif pour les deux types de contamination (Figure 1.55).



**Figure 1.55 : Schéma de principe de l'emploi d'un additif unique pour les procédés de décontamination.**

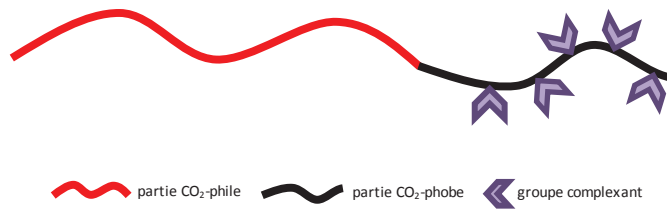
La littérature ne propose pas d'additif pouvant remplir ce rôle. Nous devons donc en développer un. L'additif unique devra avoir des caractéristiques lui permettant d'être efficace à la fois pour extraire la contamination de type ionique et pour extraire la contamination de type particulaire. De plus, si possible, il ne devra pas contenir de fluor pour des raisons liées à la gestion des déchets nucléaires. En effet, les déchets issus du procédé de décontamination des textiles dans le CO<sub>2</sub> dense seront *a priori* sous forme solide (additif + particules) qu'il s'agira sans doute de conditionner avec une matrice cimentaire (ou bitume). D'une manière générale, le fluor est indésirable dans les procédés de conditionnement.

### **1.11 Solution envisagée et objectifs**

Pour répondre à la problématique du procédé de décontamination en milieu CO<sub>2</sub> dense de matrices textiles, il faut mettre au point un additif combinant les aspects des additifs employés en décontamination ionique et en décontamination particulaire. L'additif unique à élaborer devra être de type macromoléculaire pour permettre la stabilisation stérique de la contamination particulaire et, soit comporter des groupements complexants pour l'extraction de la contamination ionique (procédé de type 1), soit être capable de former une microémulsion d'eau dans le CO<sub>2</sub> dense (procédé de type 4), soit une combinaison des deux.

L'additif sera donc un tensioactif macromoléculaire avec des fonctions complexantes (Figure 1.56) comme par exemple les  $\beta$ -dicétones ou les composés organophosphorés.





**Figure 1.56 : Structure de l'additif sélectionné pour l'étude.**

Notre stratégie se positionne dans la continuité des travaux précédemment réalisés au laboratoire où les additifs utilisés étaient des copolymères amphiphiles complexants fluorés.<sup>67</sup> Ainsi, leurs synthèses et leurs caractérisations sont connues et maîtrisées. De plus, une étude préliminaire de ces additifs fluorés dans le procédé de décontamination ionique a été effectuée.

Dans notre étude, il s'agira :

- D'une part, d'approfondir l'étude précédemment réalisée avec les copolymères fluorés en étudiant les interactions copolymère-cobalt et en optimisant le procédé de décontamination ionique. La minimisation des intrants chimiques dans le procédé sera aussi recherchée.

- D'autre part d'effectuer le développement de nouveaux tensioactifs macromoléculaires complexants non fluorés. En effet, comme évoqué précédemment, les copolymères fluorés ne sont pas adéquats pour le procédé de décontamination nucléaire. Il faudra donc sélectionner de nouveaux motifs CO<sub>2</sub>-philes répondant à différents critères tels que la solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense du copolymère synthétisé ou la compatibilité avec les méthodes de synthèse. Ces nouveaux motifs CO<sub>2</sub>-philes seront de nature siliciés et oxyhydrocarbonés (choix discuté dans les chapitres 2 et 3).

Notre stratégie employant des copolymères synthétisés à partir de monomères CO<sub>2</sub>-philes et de monomères CO<sub>2</sub>-phobes complexants est comparable à celle de Desimone.<sup>33</sup> Néanmoins, contrairement à ce dernier qui a utilisé des copolymères statistiques, nos copolymères auront une architecture contrôlée afin d'obtenir des propriétés tensioactives qui leur permettront d'être efficaces en décontamination particulaire et d'être capables de former une microémulsion (d'eau dans le CO<sub>2</sub>) en décontamination ionique. Nous souhaitons valider cette stratégie afin d'explorer, plus généralement, le concept de plateforme de tensioactifs macromoléculaires complexants (Figure 1.57). Cette plateforme permettra d'obtenir une diversité d'additifs qui pourront, le cas échéant, comporter des groupements G spécifiques pour l'extraction sélective de métaux.

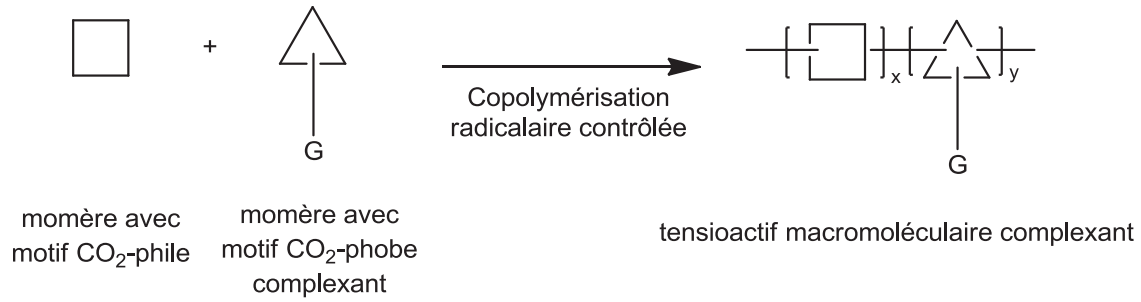


Figure 1.57 : Concept de plateforme de tensioactifs macromoléculaires complexants à architecture contrôlée.

Pour résumer, notre objectif est d'approfondir nos connaissances sur les interactions copolymère-cobalt et d'étudier le procédé de décontamination avec les copolymères fluorés. En parallèle, la synthèse et la caractérisation des copolymères siliciés seront réalisées, suivi de la caractérisation de ces derniers dans le CO<sub>2</sub> dense et de leur mise en œuvre dans le procédé de décontamination. De plus, une étude préliminaire sera effectuée sur les copolymères oxyhydrocarbonés. Les objectifs globaux de l'étude sont indiqués dans la figure 1.58.

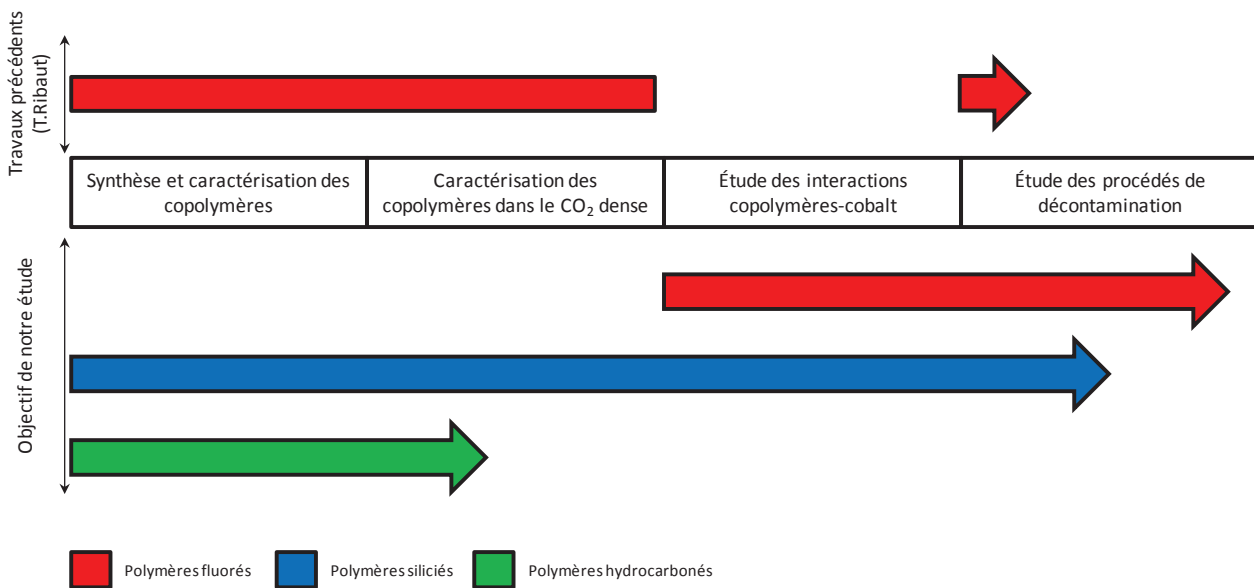


Figure 1.58 : Schéma des objectifs de l'étude.

## Chapitre 2 :

Synthèses et caractérisations des  
additifs : copolymères amphiphiles  
complexants



## **Chapitre 2 : Synthèses et caractérisations des additifs : copolymères amphiphiles complexants**

### **2.1 Introduction**

L'additif sélectionné pour notre étude doit être un tensioactif macromoléculaire complexant. En effet, pour être efficace dans le procédé de décontamination, l'additif doit être soluble dans le milieu étudié, ici le CO<sub>2</sub> dense : l'utilisation de motifs CO<sub>2</sub>-philes est donc nécessaire. De plus, l'additif doit avoir une certaine amphiphilie de manière à s'auto-organiser dans le CO<sub>2</sub> : l'usage de motifs CO<sub>2</sub>-phobes est donc requis. Aussi, il doit interagir avec les particules contaminantes : il doit donc posséder des groupes complexants. Enfin, il doit être de taille macromoléculaire afin de stabiliser stériquement les particules dans le CO<sub>2</sub> dense. De tels additifs n'étant pas disponibles commercialement, ils vont donc être synthétisés par nos soins. Il s'agira ainsi de synthétiser des copolymères constitués de motifs CO<sub>2</sub>-philes et de motifs CO<sub>2</sub>-phobes complexants et hydrophiles le cas échéant. Plusieurs techniques de polymérisation s'offrent à nous parmi lesquelles la polymérisation radicalaire contrôlée qui semble la plus appropriée. En effet, la voie radicalaire permet d'utiliser une grande variété de monomères. De plus, si son caractère est contrôlé, elle permet l'obtention de structures bien définies en termes de composition, de masse molaire et d'architecture.

Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation des additifs destinés à être mis en œuvre dans le procédé d'extraction.

### **2.2 Méthode de polymérisation et conception des copolymères**

Cette partie proposera une description succincte de la polymérisation radicalaire dite conventionnelle et de la méthode de polymérisation radicalaire contrôlée sélectionnée pour nos travaux. De plus, elle présentera le choix des monomères (CO<sub>2</sub>-phobes et CO<sub>2</sub>-philes) pour la synthèse des copolymères ainsi que de l'architecture du copolymère.

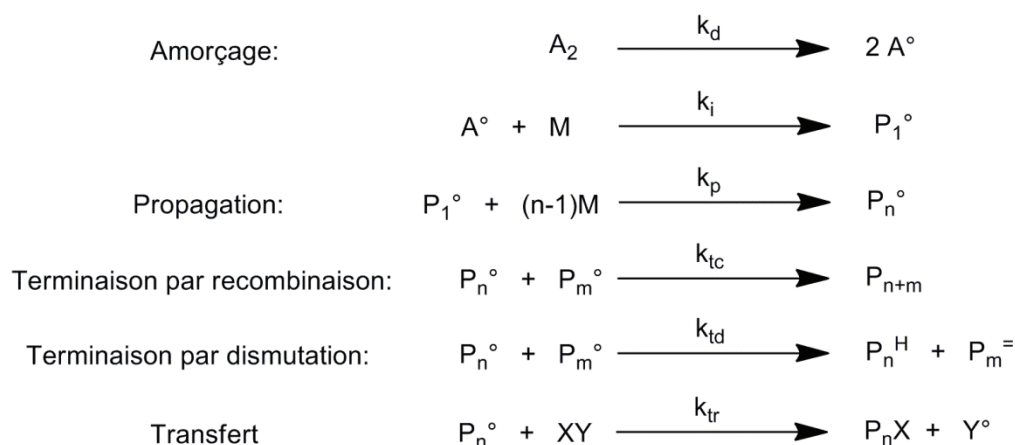
#### **2.2.1 *La technique de polymérisation***

##### **2.2.1.1 *La polymérisation radicalaire***

Les techniques de polymérisation peuvent être classées en deux catégories suivant le mécanisme de formation de la chaîne<sup>108</sup>. La première catégorie est la polymérisation par étape (*step growth polymerization*) prenant en compte la polycondensation et la polyaddition. La seconde catégorie est la polymérisation en chaîne (*chain growth polymerization*) avec les

polymérisations radicalaires, anioniques et cationiques. Nous ne détaillerons ici que la technique de polymérisation radicalaire, plus d'informations sont disponibles dans « *Principles of Polymerization 4<sup>th</sup> edition* », Odian.<sup>109</sup>

La polymérisation radicalaire est appliquée industriellement dans de nombreux procédés depuis des décennies. Le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le poly(chlorure de vinyle) (PVC), le poly(acétate de vinyle) (PVAc) et bien d'autres polymères sont produits suivant cette technique. Elle offre l'avantage d'être tolérante vis-à-vis des impuretés dans le milieu réactionnel, de plus elle est compatible avec les monomères fonctionnels ce qui justifie le choix de cette technique de polymérisation pour nos travaux. Le mécanisme est bien connu ; en 1937, Flory décrit le mécanisme de polymérisation des composés vinyliques<sup>110</sup> comme une réaction en chaîne avec la participation de radicaux libres (Figure 2.1).

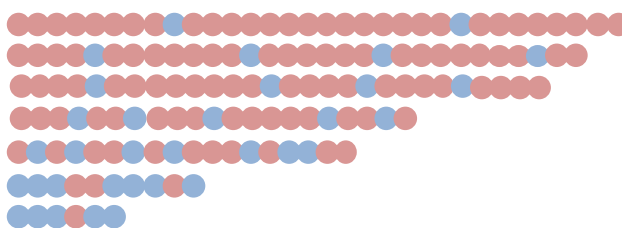


**Figure 2.1 : Mécanisme de la polymérisation radicalaire conventionnelle**

La durée de vie d'un radical est typiquement de 0,1 seconde. Durant cette période, il se produit entre 1000 et 10000 réactions « primaires » permettant la création d'une chaîne polymère. Ces réactions comprennent une étape d'amorçage pour former des radicaux libres. Ces radicaux libres vont ensuite réagir avec le monomère (représenté par M) pour donner l'espèce  $A-M^\bullet = P_1^\bullet$ . L'étape de propagation est l'étape de croissance de la chaîne. Cette croissance est stoppée irréversiblement par une réaction de terminaison, soit par recombinaison de deux chaînes en croissance, soit par dismutation formant deux chaînes avec un bout de chaîne insaturé et l'autre saturé. Notons qu'il est possible d'avoir une étape de transfert avec des espèces telles que le monomère ou le solvant, ce qui conduit également à un arrêt de la polymérisation pour l'espèce en croissance.

Ainsi, en polymérisation radicalaire conventionnelle, des masses molaires moyennes en nombre  $M_n$  élevées, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de milliers à quelques

millions, et des indices de polymolécularité  $M_w/M_n$  supérieurs à 1,5 (terminaison par recombinaison) ou 2 (terminaison par dismutation) sont obtenus. La longueur de chaîne dépend de la composition du milieu et des conditions expérimentales au moment de sa formation. En début de polymérisation, il se produit généralement la formation de chaînes plus grandes qu'en fin de polymérisation (d'où la polymolécularité élevée). En cas de copolymérisation de deux monomères de réactivités différentes, la composition de la chaîne formée en début de polymérisation est différente de celle formée en fin de polymérisation (dérive de composition). Un mélange de chaînes de longueurs et de compositions différentes est obtenu en fin de polymérisation (Figure 2.2). Avec cette technique la création d'architectures contrôlées n'est pas possible (copolymères à blocs, à gradient,...).



**Figure 2.2 : Visualisation schématique du produit obtenu en copolymérisation radicalaire conventionnelle (chaînes longues formées en début de polymérisation et riches en monomère rouge très réactif, chaînes courtes formées en fin de polymérisation et riches en monomère bleu moins réactif ; rapports de réactivité :  $r_{\text{rouge}} > r_{\text{bleu}}$ )**

### 2.2.1.2 La polymérisation radicalaire contrôlée

Une méthode de polymérisation capable de contrôler l'architecture, la composition et la masse molaire est nécessaire pour réaliser la synthèse de nos additifs. En effet, par exemple la masse molaire du polymère est un paramètre jouant sur la solubilité dans le  $\text{CO}_2$  dense, son contrôle est donc primordial. Depuis plus d'une dizaine d'années, la synthèse de polymères à architectures contrôlées n'est plus limitée à la polymérisation ionique. En effet, il est maintenant possible d'utiliser la polymérisation radicalaire pour synthétiser des polymères structurellement bien définis. Plusieurs techniques permettant le contrôle sont disponibles et peuvent être regroupées en deux catégories basées sur un mécanisme de désactivation-activation réversible des chaînes en croissance : les techniques avec un mécanisme de terminaison réversible des radicaux en croissance et celles avec un mécanisme de transfert dégénératif (transfert réversible). Les méthodes les plus couramment utilisées sont reportées ci-après.

L'ATRP, "Atom Transfer Radical Polymerization"<sup>111</sup>, la NMP, "Nitroxide Mediated Polymerization" et la CoMRP (dans certaines conditions), « Cobalt Mediated Radical Polymerization »<sup>112</sup> sont basées sur le mécanisme de terminaison réversible.

L’ITP, « Iodine Transfer Polymerization », la RITP « (Reversible) Iodine Transfer Polymerization »<sup>113</sup> et la RAFT, « Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization »<sup>114-117</sup> sont basées sur le transfert dégénératif.

L’utilisation des techniques d’ATRP, Co-MRP et de toutes autres techniques employant des complexes métalliques lors du processus de polymérisation sont à éviter en raison de problèmes possibles avec la synthèse de polymères à motifs complexants. En effet, les sites complexants des monomères peuvent interagir avec les complexes intervenant dans le processus de polymérisation et donc compliquer le contrôle de la polymérisation. De plus, l’élimination des métaux employés comme catalyseurs peut s’avérer difficile. La polymérisation RAFT est actuellement la plus robuste en termes de condition de réaction et de tolérance aux groupes fonctionnels. En choisissant correctement l’agent de transfert de chaîne<sup>117</sup> CTA (*chain transfer agent*), la technique RAFT est capable de contrôler la polymérisation de quasiment tous les monomères polymérisables par voie radicalaire.

### 2.2.1.3 La polymérisation RAFT

Seuls, les aspects techniques et pratiques de la technique seront détaillés. Le mécanisme simplifié de la polymérisation RAFT est décrit dans la Figure 2.3. L’étape clé étant celle de l’équilibre de chaîne (« chainequilibration ») permettant le contrôle de la polymérisation. Dans un équilibre rapide, la fonction dithioester (-S-C(S)-Z) passe d’une chaîne dormante à une chaîne en croissance. La chaîne dormante devient propageante et la chaîne propageante devient dormante (i.e. transfert dégénératif).

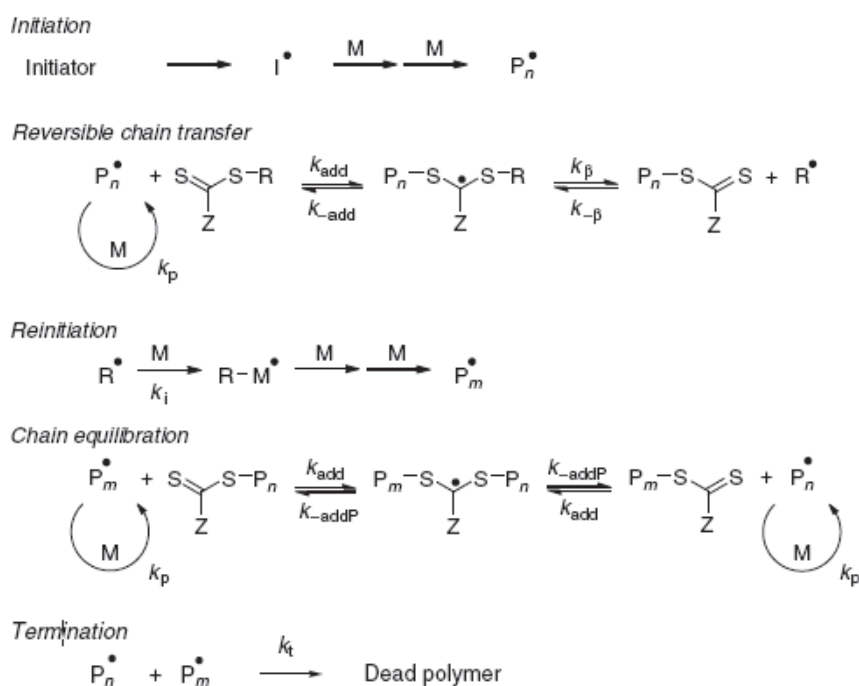


Figure 2.3 : Mécanisme simplifié de polymérisation RAFT<sup>115</sup>





- Monomères moins activés, 'less-activated' monomers (LAMs)

Dans le groupe LAMs (monomères porteurs de groupes électro-donneurs), sont répertoriés les monomères acétate de vinyle (VAc), N-vinylpyrrolidone (NVP) et N-vinylcarbazole (NVC). Pour ces monomères, des agents RAFT de types xanthates ( $Z = O\text{-alkyl}$ ) ou dithiocarbamates ( $Z = N,N\text{-dialkyl}$ ;  $N\text{-alkyl}$  ou  $N\text{-aryl}$ ) sont nécessaires.

La technique de polymérisation RAFT permet donc l'obtention de copolymères ayant une composition constante d'une chaîne à l'autre avec des faibles différences de longueurs de chaîne ( $I_p < 1,5$ ) (Figure 2.6).

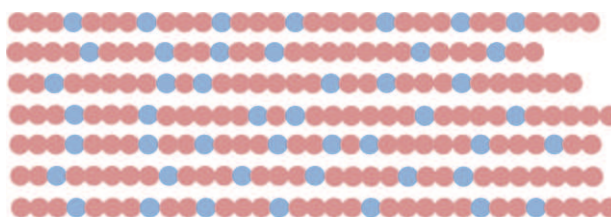


Figure 2.6 : Visualisation schématique du produit obtenu en copolymérisation radicalaire contrôlée

#### 2.2.1.4 Conclusion

La technique de polymérisation RAFT sera donc utilisée pour la synthèse de nos additifs en raison de sa robustesse et de la gamme de monomères utilisables. De plus, ceci permettra l'obtention de copolymères à composition et architecture contrôlées (faibles différences de composition et longueur entre les chaînes). La sélection des monomères est décrite ci-après.

### 2.2.2 La sélection des monomères

#### 2.2.2.1 Les monomères $CO_2$ -philes

Le choix des monomères  $CO_2$ -philes est une étape primordiale. La solubilité dans le  $CO_2$  dense de l'additif sera majoritairement définie par le motif  $CO_2$ -phile. Nous avons orienté notre choix en fonction de la solubilité des polymères dans le  $CO_2$ . Trois familles de polymères ont été identifiées pour leur motif  $CO_2$ -phile : les polymères fluorés, les polymères siliciés et les polymères oxyhydrocarbonés) (cf. chapitre 3). Trois monomères de nature différente ont donc été sélectionnés, correspondant respectivement à ces trois familles.

##### 2.2.2.1.1 Monomère fluoré : l'acrylate de 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodécyle (FDA)

L'acrylate de 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodécyle (FDA) (Figure 2.7) déjà utilisé dans les travaux précédents est un acrylate de fluoroalkyle commercialement disponible qui conduit à un polymère très  $CO_2$ -phile. Comme les acrylates et méthacrylates de fluoroalkyle, il est polymérisable par voie radicalaire. Son homopolymère, le poly(FDA) a été synthétisé par la

plupart des techniques de polymérisations radicalaires contrôlées.<sup>88, 118-120</sup> Il est aussi bon de mentionner la synthèse en milieu CO<sub>2</sub>sc du poly(FDA) par polymérisation radicalaire conventionnelle<sup>121</sup> et contrôlée.<sup>118</sup>

L'agent de contrôle RAFT sélectionné est le dithiobenzoate de 1-(ethoxycarbonyl)-ethyle (EEDB) (Figure 2.8). Ce dernier permet de contrôler correctement la polymérisation des monomères de type acrylate (FDA) et styrénique (VBPDE, présenté ci-après). Par contre, il n'est pas très adapté au contrôle de la polymérisation de monomères méthacrylates (AAEM, présenté ci-après). Son utilisation est tout de même justifiée en copolymérisation acrylate/méthacrylate dans le cas d'un excès de monomère acrylate.

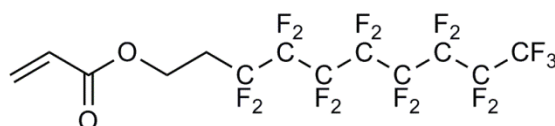


Figure 2.7 : Formule semi-développée du FDA

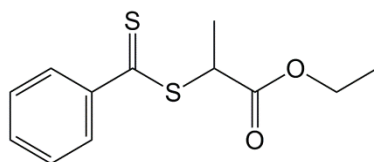


Figure 2.8 : Formule semi-développée EEDB

L'acrylate et le méthacrylate de 1,1,2,2-tetrahydroperfluorooctyle, également disponibles chez Dupont de Nemours, ont été utilisés dans le but de réduire la quantité de fluor et d'obtenir des produits avec des fluoroalkyles de 6 carbones. Les produits en C6 sont une alternative aux produits comportant des motifs fluorés en C8 en raison des problèmes de biopersistance (ANNEXE).

#### 2.2.2.1.2 Monomère silicié : $\alpha$ -monométhacryloxypropyl polydimethylsiloxane (PDMS-MA)

L' $\alpha$ -monométhacryloxypropyl poly(dimethylsiloxane) (PDMS-MA) (Figure 2.9) est disponible commercialement (chez ABCR le distributeur européen des produits GELEST) avec des longueurs de chaînes PDMS variables ( $M \approx 800, 1\ 000, 5\ 000$  et  $10\ 000$  g/mol). Ce macromonomère a été choisi afin d'introduire des motifs PDMS dans l'architecture de l'additif. En effet, le PDMS s'avère avoir des interactions favorables avec le CO<sub>2</sub> dense. De plus, ce monomère reste compatible avec les techniques de polymérisation radicalaire grâce à la fonction méthacrylate. Plusieurs travaux ont montré la possibilité d'utiliser l'ATRP<sup>122-124</sup> ou RAFT<sup>123, 125, 126</sup> pour la polymérisation radicalaire contrôlée du PDMS-MA permettant ainsi la création de copolymères à architectures bien définies.

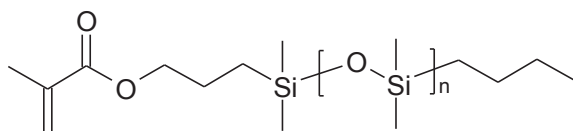


Figure 2.9 : Formule semi-développée du PDMS-MA

Le PDMS-MA avec une masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  de 600-800 g/mol (produit MCR-M07) a été sélectionné.

L'agent de contrôle RAFT (CTA) sélectionné est le dithiobenzoate de 2-cyanoprop-2-yle (CPDB) (Figure 2.10) car il permet un bon contrôle de la polymérisation des monomères méthacrylates, acrylates et styréniques (cf. Figure 2.5).

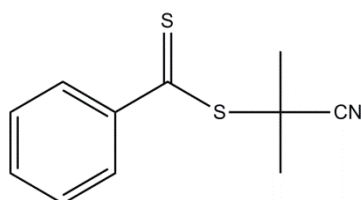


Figure 2.10 : Formules semi-développées du 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate (CPDB)

### 2.2.2.1.3 Monomère oxyhydrocarboné : acétate de vinyle (VAc)

L'acétate de vinyle (VAc) (Figure 2.11) a été sélectionné dans le but de proposer une alternative aux produits fluorés et siliciés qui sont coûteux et parfois indésirables pour les applications. En effet, le poly(VAc) est l'un des rares polymères oxyhydrocarbonés ayant une solubilité dans le  $\text{CO}_2$  dense potentiellement acceptable pour les applications ( $P < 350$  bar).

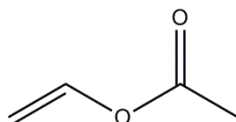


Figure 2.11 : Formule semi-développée du VAc

Le VAc est polymérisable par polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT.<sup>127-130</sup> Cependant, le VAc étant un monomère de la catégorie des « LAM » comme mentionné précédemment, le contrôle de la polymérisation n'est possible qu'avec des CTA spécifiques aux LAM. Les xanthates sont capables de contrôler la polymérisation du VAc selon un mécanisme RAFT (technologie MADIX, « MACromolecular Design through Interchange of Xanthates » développée par Rhodia) (Figure 2.12).

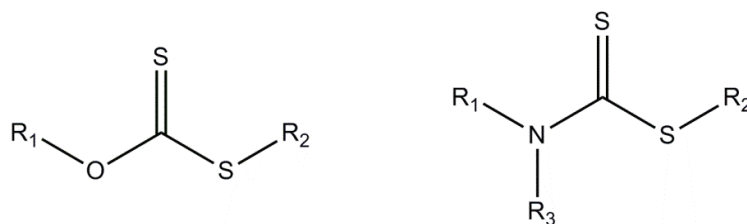


Figure 2.12 : Formule semi-développée typique des xanthates

Le CTA sélectionné pour la polymérisation est le O-ethyl-S-(1-méthoxycarbonyl)ethylthiocarbonate (RDX) (Figure 2.13). Ce composé est depuis peu commercialisé par Rhodia sous le nom Rhodixan® A1.

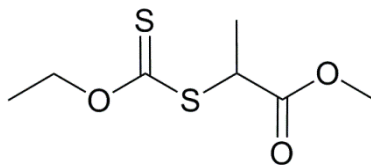


Figure 2.13 : Formule semi-développée du O-ethyl-S-(1-méthoxycarbonyl)ethylthiocarbonate (RDX)

### 2.2.2.2 Les monomères CO<sub>2</sub>-phobes complexants

Le choix des monomères CO<sub>2</sub>-phobes complexants a été effectué en fonction des motifs complexants et des fonctions polymérisables par voie radicalaire contrôlée. Il faut aussi tenir compte du monomère CO<sub>2</sub>-phile associé pour la copolymérisation.

#### 2.2.2.2.1 Le méthacrylate de 2-acétoacétoxyéthyle (AAEM)

Le méthacrylate de 2-acétoacétoxyéthyle (AAEM), monomère commercial d'Eastman (Figure 2.14), a été sélectionné pour sa partie complexante acétoacétoxy.<sup>131-133</sup> Le groupement acétylacétonate a une structure proche de celles des β-dicétones présentées au chapitre précédent et qui ont été utilisées dans l'extraction du cobalt. De plus, il s'agit d'un monomère de type méthacrylate, ce qui permet d'utiliser les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée.

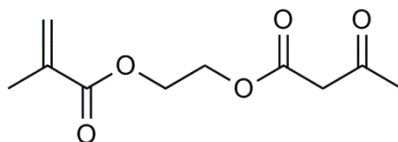


Figure 2.14 : Formule semi-développée de l'AAEM

L'AAEM a été homopolymérisé par Krasia *et al.*<sup>134</sup> en utilisant la technique de polymérisation RAFT (CPDB comme CTA). L'homopolymère ainsi que des copolymères à blocs ont été synthétisés par Quincy *et al.*<sup>135</sup> avec la technique NMP en utilisant l'agent BlocBuilder® d'Arkema. L'utilisation de la technique ATRP ne permet pas le contrôle car le groupement complexant du monomère interagit avec le catalyseur métallique.<sup>134</sup>

#### 2.2.2.2.2 L'ester de diéthyl vinylbenzylphosphonate (VBPDE)

Le VBPDE (Figure 2.15) est un monomère non commercial possédant une fonction phosphonate de diéthyle et faisant partie de la famille des styréniques. La fonctionnalité organophosphoré de type phosphonate de diéthyle et plus particulièrement la forme diacide phosphonique qui peut être obtenue par modification chimique, ont des structures proches de celles des Cyanex utilisés dans l'extraction de métaux (cf. chapitre 1).

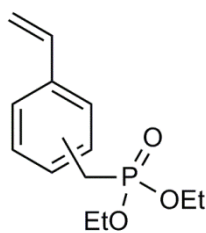


Figure 2.15 : Formule semi-développée du VBDPE

Sa synthèse, décrite dans la littérature,<sup>136</sup> a déjà été effectuée plusieurs fois au laboratoire<sup>118</sup> et est maintenant bien maîtrisée. L'obtention des motifs acide phosphonique (Figure 2.16) (motif di-acide vinylbenzylphosphonique VBPDA) s'effectue par modification post polymérisation. En effet, la polymérisation du monomère VBPDA est délicate et mène à la formation de ponts anhydrides (réticulation).<sup>137</sup>

Des résines styréniques (formées avec le divinylbenzène) comportant des motifs VBPDE et VBPDA ont montré des capacités pour retenir les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ .<sup>138</sup> Les motifs VBPDA sont plus efficaces que les motifs VBPDE. D'autre part, un copolymère à bloc poly(VBPDA)-*bloc*-poly(diméthylacrylamide) a été utilisé pour la stabilisation de particules d'alumine (70-230 mesh) dans l'eau.<sup>139</sup>

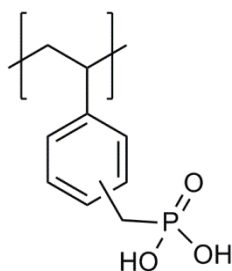


Figure 2.16 : Structure du motif VBPDA

### 2.2.2.3 Conclusion

Afin de synthétiser les additifs, trois monomères  $\text{CO}_2$ -philes ont été sélectionnés pour leurs interactions favorables vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  dense : le FDA, le PDMS-MA et le VAc. L'AAEM et le VBPDE ont été choisis afin d'apporter la  $\text{CO}_2$ -phobie et les motifs complexants au sein du copolymère. La prochaine étape est la sélection de l'arrangement de ces unités au sein de la chaîne polymère, autrement dit : l'architecture des copolymères.

### 2.2.3 L'architecture des copolymères

L'architecture d'un copolymère est la manière dont les différentes unités sont arrangées dans la chaîne de polymère. En utilisant la copolymérisation radicalaire contrôlée, il est possible de synthétiser des copolymères à blocs en créant un bloc l'un après l'autre (ceci n'est pas possible en polymérisation radicalaire conventionnelle). On peut aussi obtenir des

copolymères à gradient, c'est-à-dire avec une dérive de composition le long de la chaîne de polymère (Figure 2.17).



**Figure 2.17 : Architectures de copolymères à blocs et à gradient**

Dans nos travaux, nous avons privilégié l'architecture à gradient par rapport à l'architecture à blocs pour deux principales raisons. Premièrement, la solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense est meilleure dans le cas d'un copolymère à gradient par rapport à un copolymère à blocs de même masse molaire et de même composition. Ceci a été vérifié dans une étude précédente au laboratoire pour des copolymères de FDA et AAEM<sup>140</sup>. Le second argument concerne l'auto-organisation dans le CO<sub>2</sub> dense. De manière intuitive, on aurait pu penser que les copolymères à architecture à blocs s'organiseraient d'une manière plus prononcée que ceux à gradient. Cependant, d'après des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles<sup>140</sup>, il s'est avéré qu'il n'existe pas de différences significatives.

L'architecture à gradient présente aussi un avantage en termes de synthèse. La synthèse de copolymères à gradient s'effectue en une seule étape (au lieu de deux étapes pour les copolymères à diblocs). L'arrangement dans la chaîne résulte des caractéristiques de réactivité des monomères. En effet, la copolymérisation radicalaire contrôlée suit les mêmes règles que la copolymérisation radicalaire conventionnelle en termes de cinétique d'addition des monomères. Il est donc possible d'appliquer la même théorie pour pouvoir prédire l'architecture.

La cinétique de copolymérisation est de nos jours bien établie, nous faisons donc référence au livre « Principles of polymerization 4<sup>th</sup> edition », Odian<sup>109</sup> pour les détails. Il est néanmoins important de définir les deux rapports de réactivité  $r_1$  et  $r_2$ .

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} ; r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Où  $r_1$  et  $r_2$  sont les rapports de réactivité du macroradical terminé par un motif du type monomère 1 et 2 respectivement,  $k_{ij}$  est la constante de vitesse de la réaction d'addition du macroradical de type monomère  $i$  sur un monomère  $j$ .

Connaissant ces deux rapports, il est possible de relier la composition molaire instantanée  $F_1$  du copolymère à la composition molaire  $f_1$  du mélange réactionnel et aux rapports de réactivité  $r_1$  et  $r_2$ .

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1(1 - f_1)}{r_1 f_1^2 + 2f_1(1 - f_1) + r_2(1 - f_1)^2}$$

Les valeurs de ces rapports de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  sont spécifiques pour chaque couple de monomères. De nombreux systèmes de monomères ont été étudiés mais il est impossible d'obtenir expérimentalement toutes les valeurs. Pour ces raisons, Alfrey et Price<sup>141</sup> ont proposé, en 1947, un système permettant de prédire les rapports de réactivité entre deux monomères en utilisant des caractéristiques intrinsèques à chaque monomère et non au couple de monomères. Ils ont donc introduit les paramètres  $Q$  et  $e$ .  $Q$  est le paramètre reflétant la réactivité du monomère, plus précisément, la valeur de  $Q$  est liée au degré de résonance (conjugaison de la double liaison avec les différents substituants). Plus  $Q$  est élevée, plus le radical formé est stabilisé par résonance. «  $e$  » renseigne sur la polarité du monomère (ou du radical issu du monomère), c'est le caractère électrodonneur ou électroattracteur du ou des substituants de la double liaison. Une valeur positive de  $e$  traduit un retrait des électrons de la double liaison. Connaissant ces deux paramètres pour chacun des monomères, il est possible de calculer  $r_1$  et  $r_2$  pour un couple de monomères grâce aux équations ci-dessous.

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(-e_1(e_1 - e_2))$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp(-e_2(e_2 - e_1))$$

Les valeurs de  $Q$  et  $e$  ne sont pas connues pour tous les monomères. Par exemple, les valeurs de  $Q$  et  $e$  pour les macromonomères n'ont souvent pas été déterminées et dans ce cas la simulation se fera sur le monomère dont ils sont issus. Dans ce cas, on considérera que la réactivité du macromonomère est généralement plus faible en raison de contraintes stériques et de limitation de diffusion. De plus, les valeurs pour le VBPDE ne sont pas disponibles dans la littérature, nous considérons donc les valeurs de son précurseur : le chlorométhyl styrène (ClMeStyrène) (Cl : groupe électro-attracteur au même titre que  $-P(O)(OEt)_2$ <sup>142</sup>). Le Tableau 2.1 récapitule les valeurs de  $Q$  et  $e$  disponibles pour les monomères sélectionnés.

**Tableau 2.1 : Valeurs de «  $Q$  » et «  $e$  » pour les monomères choisis**

	AAEM <sup>143</sup>	VAc <sup>144</sup>	ClMeStyrène <sup>144, 145</sup> (VBPDE)	MMA <sup>144</sup> (PDMS-MA)	FDA <sup>146</sup>
$Q$	0,68	0,026	1,13 <sup>a</sup> ; 1,16 <sup>b</sup>	0,78	0,44
$e$	0,13	-0,88	-0,58 <sup>a</sup> ; -0,69 <sup>b</sup>	0,40	0,45

<sup>a</sup>déterminé avec du styrène comme co-monomère (utilisé pour les couples de monomère acrylate et styrénique)

<sup>b</sup>déterminé avec du méthacrylate de méthyle comme co-monomère (utilisé pour les couples de monomère méthacrylate et acétate de vinyle)



Avec les valeurs de  $Q$  et  $e$ , il est donc possible de calculer  $r_1$  et  $r_2$  pour les six couples de monomères possibles. Ces valeurs sont répertoriées dans le Tableau 2.2.

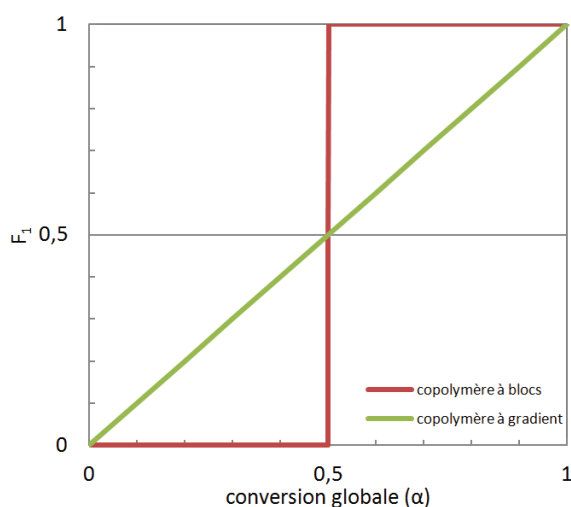
**Tableau 2.2 : Valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  calculées à partir de la théorie «  $Q$  » et «  $e$  »**

$M_1$ (CO <sub>2</sub> -phile)	VAc		MMA (PDMS-MA)		FDA	
$M_2$ (CO <sub>2</sub> -phobe)	AAEM	CIMeStyrène (VBPDE)	AAEM	CIMeStyrène (VBPDE)	AAEM	CIMeStyrène (VBPDE)
$r_1$	0,02	0,02	1,03	0,43	0,56	0,24
$r_2$	22,94	50,9	0,90	0,70	1,61	1,41

Connaissant les rapports de réactivité, il est possible de prédire la structure du copolymère formé par polymérisation radicalaire contrôlée. Pour ce faire, il suffit de tracer la courbe  $F_1$  (fraction molaire instantanée en monomère 1 dans le polymère) en fonction de la conversion globale en monomère. Skeist *et al.*<sup>147</sup> ont développé les concepts pour obtenir ce graphique.

$$\ln(1 - \alpha) = \int_{f_1^0}^{f_1} \frac{df_1}{(F_1 - f_1)}$$

La Figure 2.18 permet de visualiser la composition des chaînes de polymères. En effet, en polymérisation radicalaire contrôlée, la conversion peut être perçue comme la position le long de la chaîne puisque toutes les chaînes croissent en même temps.  $\alpha = 0$  et  $\alpha = 1$  correspondent aux extrémités de la chaîne et par exemple  $\alpha = 0,5$  correspond au milieu de la chaîne (en considérant une représentation en composition molaire).

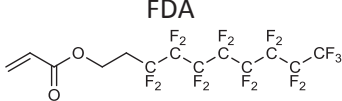
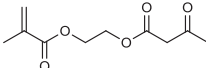
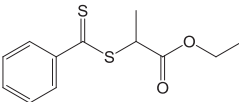

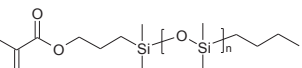
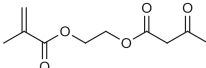
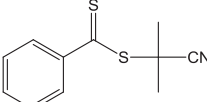

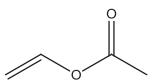
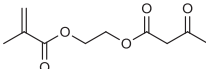
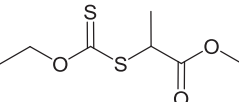



**Figure 2.18 : Composition instantanée du copolymère en fonction de la conversion pour une architecture à gradient et à blocs idéale avec une composition molaire en monomère 1 de 50%.**

### 2.2.4 Conclusion

La synthèse des additifs s'effectuera par polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT pour obtenir des copolymères bien définis en termes de masses molaires, de composition et d'architecture. Trois familles de copolymères seront synthétisées en fonction de leur motif CO<sub>2</sub>-phile, à savoir : les oxyhydrocarbonés à base d'acétate de vinyle, les fluorés à base d'acrylate d'alkyle fluoré et les siliciés à base de méthacrylates de poly(diméthyle siloxane). Les unités CO<sub>2</sub>-phobes complexantes (acétoacétoxy, phosphonates de diéthyle et acides phosphoniques) seront issues de deux monomères fonctionnels : AAEM et VBPDE. En termes d'architecture du copolymère, c'est l'architecture à gradient qui sera privilégiée.

Tableau 2.3 : récapitulatif des monomères et CTA sélectionnés.

Monomère CO <sub>2</sub> -phile	Monomère CO <sub>2</sub> -phobe / complexants	CTA
<p>FDA</p> 	<p>AAEM</p> 	<p>EEDB</p> 
	<p>VBPDE</p> 	
<p>PDMS-MA</p> 	<p>AAEM</p> 	<p>CPDB</p> 
	<p>VBPDE</p> 	
<p>VAc</p> 	<p>AAEM</p> 	<p>RDX*</p> 
	<p>VBPDE</p> 	

\*utilisé seulement pour la synthèse de l'homopolymère poly(VAc) (pour les copolymères d'autres approches doivent être employées (par exemple RITP, agent RAFT « switchable »))

Les copolymères comportant les motifs acides phosphoniques seront obtenus par modification post-polymérisation des copolymères portant les groupements phosphonates de diéthyle. Ainsi, ils auront la même architecture, la même composition molaire et la même longueur que les copolymères dont ils sont issus.

## 2.3 Résultats et discussions sur la synthèse des copolymères

Dans un premier temps, les synthèses des réactifs nécessaires (monomères et agent de transferts) sont présentées suivies de celle des homopolymères et copolymères proprement dite.

### 2.3.1 Synthèses des réactifs

Les produits chimiques employés dans les différentes synthèses étaient soit commercialement disponibles soit synthétisés au laboratoire. Les purifications des produits chimiques commerciaux sont présentées en annexe.

#### 2.3.1.1 Synthèse du monomère VBPDE

La synthèse du VBPDE est effectuée en deux étapes, à partir du chlorométhylstyrène par substitution nucléophile avec le sel de sodium du diéthylphosphite. La première étape consiste à former le sel de sodium de diéthylphosphite à partir du diéthylphosphite en présence d'hydrure de sodium. La seconde étape consiste à le faire réagir avec le chlorométhylvinylbenzène en présence d'iodure de sodium comme catalyseur. Le protocole de synthèse et les différents spectres RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>31</sup>P sont donnés en annexe. Le VBPDE est obtenu pur à 93% en masse (analyse du spectre RMN<sup>1</sup>H). Le diéthylphosphite est la principale impureté, cependant il ne va pas gêner la polymérisation (faible constante de transfert en polymérisation du MMA<sup>148</sup>) et sera éliminé lors de la précipitation du copolymère synthétisé.

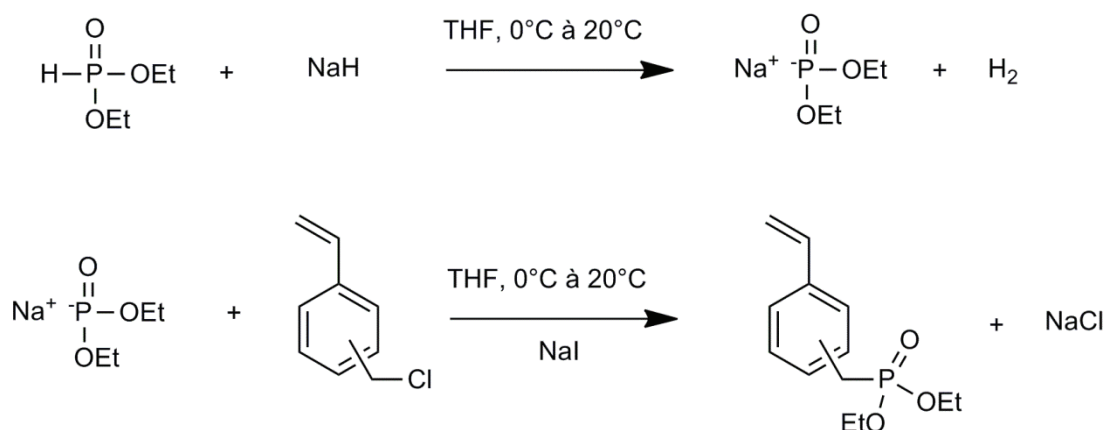


Figure 2.19 : Schéma de synthèse du VBPDE

#### 2.3.1.2 Synthèse du *O*-ethyl-*S*-(1-méthoxycarbonyl)ethylthiocarbonate (RDX)

Le RDX (Figure 2.13) est un agent de transfert RAFT de type xanthate permettant un bon contrôle de la polymérisation du VAc. Il a été précédemment synthétisé au laboratoire suivant la procédure décrite dans la littérature.<sup>149</sup> Il a été utilisé après vérification de sa structure par RMN<sup>1</sup>H (annexe).

### 2.3.1.3 Synthèse du dithiobenzoate de 2-cyanoprop-2-yle (CPDB)

La synthèse du CPDB est composée de deux étapes. Premièrement, la synthèse du bis(thiobenzoyl) disulfide (BTBDS) est effectuée suivie de celle du CPDB. La synthèse réalisée est issue de deux protocoles de la littérature auxquels quelques modifications ont été apportées.<sup>67, 150</sup> Le produit final est obtenu avec un rendement massique global de 33%. Le produit est analysé par RMN<sup>1</sup>H. Le protocole expérimental ainsi que le spectre RMN<sup>1</sup>H du produit obtenu sont donnés en annexe.

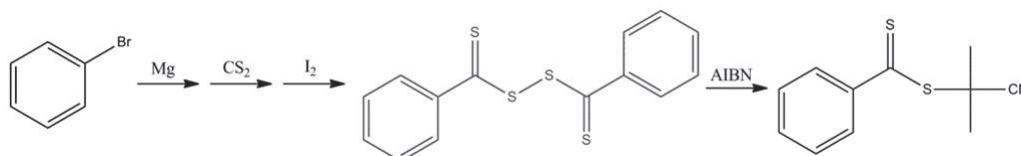


Figure 2.20 : Schéma réactionnel de la synthèse du 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate (CPDB)

Il faut aussi noter que le CPDB est devenu commercialement disponible au cours de ces travaux de thèse et disponible chez Aldrich (≈200 € / 5 g) (remarque : le prix peut paraître élevé mais en considérant le prix des réactifs plus celui de la main-d'œuvre, il est avantageux de l'acheter pour des quantités de l'ordre de 10 g, au-delà la synthèse est recommandée ; avis personnel).

## 2.3.2 Synthèse des polymères oxyhydrocarbonés

### 2.3.2.1 Synthèse des homopolymères oxyhydrocarbonés poly(VAc).

La synthèse d'homopolymères d'acétate de vinyle (Figure 2.21) avec des masses molaires bien définies et surtout avec un indice de polymolécularité faible a été effectuée dans le but d'obtenir des données précises pour une modélisation thermodynamique. En effet, les diagrammes de phase CO<sub>2</sub>-polymère de ces poly(VAc) seront ensuite déterminés pour obtenir des données expérimentales en vue d'une modélisation basée sur un modèle thermodynamique (cf. annexe chapitre 3).

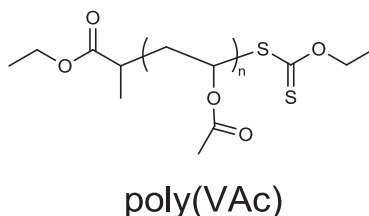


Figure 2.21 : Structure du poly(VAc) synthétisé par polymérisation RAFT/MADIX

Le protocole de synthèse précis ainsi que les détails des expériences sont présentés en annexe. La polymérisation a été effectuée en masse (sans solvant) en présence de l'agent de

transfert RDX à 65°C jusqu'à obtention d'une viscosité ne permettant plus l'agitation du mélange réactionnel.

La conversion du VAc est comprise entre 74% et 92% et est déterminée grâce au spectre RMN<sup>1</sup>H du brut réactionnel dans le CDCl<sub>3</sub> (Figure 2.22 et Tableau 2.4) d'après la formule suivante :

$$\alpha_{VAc} = \frac{I_{poly(VAc)}}{I_{poly(VAc)} + I_{VAc}}$$

$I_{VAc}$  correspond à l'intégration d'un proton du VAc,

$$I_{VAc} = I_{H_a}$$

$I_{poly(VAc)}$  correspond à l'intégration d'un proton d'un motif VAc au sein de la chaîne de polymère.

$$I_{poly(VAc)} = I_{H_c} + I_{H_b} - I_{H_d}$$

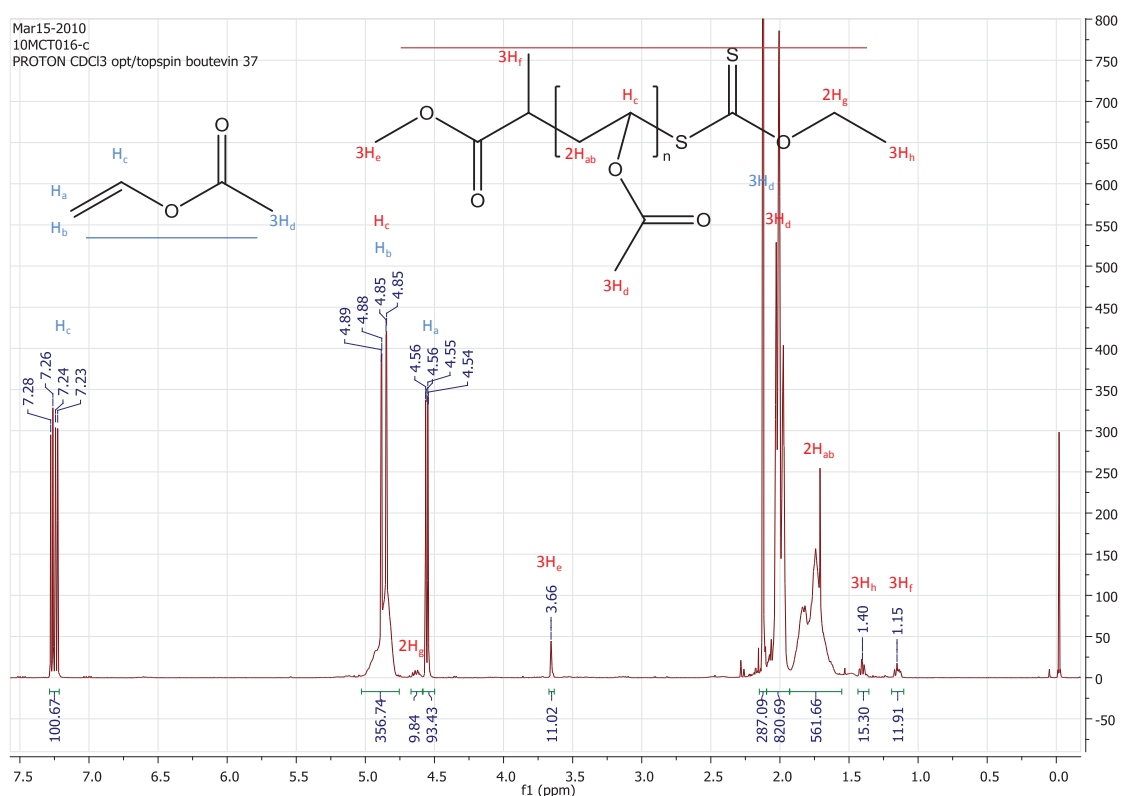


Figure 2.22 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du brut réactionnel du poly(VAc) synthétisé par RAFT (Expérience PVAc2), (<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du produit précipité dans le n-pentane est donné Figure 2.23. La structure du poly(VAc) a été vérifiée et est conforme à celle obtenue dans la littérature<sup>151</sup> (quelques résidus de solvant issus du protocole de purification sont présents). De plus, la M<sub>n</sub> a été calculée d'après la valeur d'intégration du bout de chaîne et du polymère selon :

$$M_n^{RMN} = \frac{I_{poly(VAc)}}{I_{bout\ de\ chaîne}} * M_{VAc} + M_{RDX}$$

$$\text{Avec } I_{poly(VAc)} = \frac{I_{H_c} + I_{H_d} + I_{H_{ab}}}{3} \text{ et } I_{bout\ de\ chaîne} = \frac{I_{H_g} + I_{H_e} + I_{H_h} + I_{H_f}}{4}$$

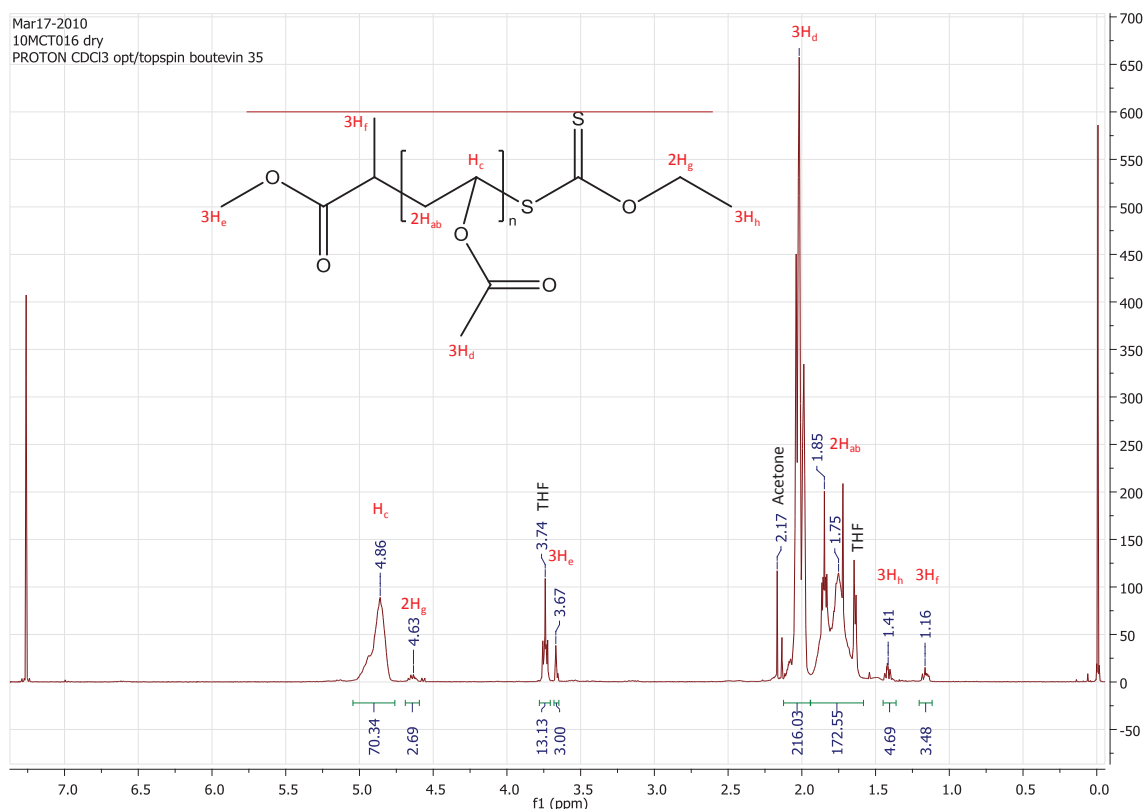


Figure 2.23 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du poly(VAc) précipité synthétisé par RAFT (Expérience PVAc2), (<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF (calibration poly(styrène) linéaire et détecteur à indice de réfraction) (CES THF) indiquent un  $I_p$  compris entre 1,2 et 1,4 et des masses molaires ( $M_n^{CES}$ ) légèrement supérieures aux valeurs théoriques ( $M_n^{théorique}$ ) et à celles déterminées par analyse du bout de chaîne ( $M_n^{RMN}$ ).

Le Tableau 2.4 récapitule l'ensemble des données sur la synthèse des poly(VAc).

Tableau 2.4 : Données sur les synthèses d'homopolymères poly(VAc) par polymérisation RAFT

Expérience	$M_n^{visée}^{\#}$ (g/mol)	$\alpha_{VAc}$ (%)	$M_n^{théorique}^{\circ}$ (g/mol)	$M_n^{RMN}$ (g/mol)	$M_n^{CES}$ (g/mol) (DP <sub>n</sub> )	$I_p$
PVAc1	9 860	92	9 080	9 520	10 520 (120)	1,39
PVAc2	7 960	74	5 940	5 220	6 950 (78)	1,29
PVAc3	4 680	91	4 280	4 550	4 710 (52)	1,37
PVAc4	1 960	n.d.	< 1 960 (hyp $\alpha = 100$ )	1 910	2 010 (21)	1,19

n.d. : non déterminé

<sup>#</sup> $M_n^{visée}$  calculée d'après :  $M_n^{visée} = \frac{n_{VAc}}{n_{RDX}} + M_{RDX}$

<sup>°</sup> $M_n^{théorique}$  calculée d'après :  $M_n^{théorique} = \frac{n_{VAc}}{n_{RDX}} * \alpha_{VAc} + M_{RDX}$

Les masses molaires déterminées par CES le sont en termes d'équivalent en poly(styrène) linéaire. Les coefficients de Mark-Houwink pour le poly(styrène) et le poly(acétate de vinyle) sont très proches dans le THF (Tableau 2.5), ce qui signifie que pour une même masse molaire, les deux polymères ont un volume hydrodynamique quasiment identique. Les masses molaires déterminées par CES peuvent donc être considérées comme des masses molaires réelles. Le bon accord entre masses molaires expérimentales ( $M_n^{CES}$ ) et masses molaires théoriques ( $M_n^{théorique}$ ) ainsi que les faibles indices de polymolécularité ( $I_p < 1.5$ ) confirment le contrôle de la polymérisation.

**Tableau 2.5 : Coefficient de Mark-Houwink du poly(styrène) et poly(VAc) à 25°C dans le THF**

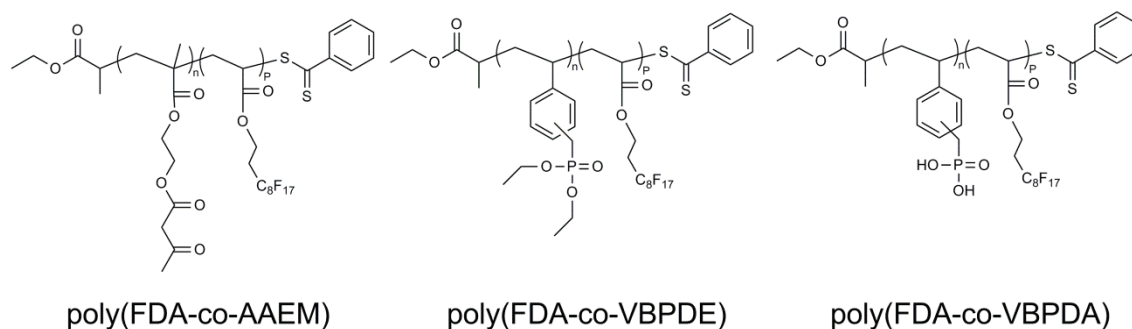
T = 25°C, solvant : THF	K x 10 <sup>5</sup> [dL/g]	$\alpha$	référence
poly(styrène)	14	0,70	152
poly(acétate de vinyle)	16	0,70	152

### 2.3.2.2 Synthèse des copolymères oxyhydrocarbonés

La synthèse des copolymères poly(VAc-co-AAEM) et poly(VAc-co-VBPDE) est délicate en raison du caractère faiblement activé (LAM) du VAc tandis que le VBPDE et l'AAEM appartiennent à la classe des monomères plus activés (MAM). Des méthodes de polymérisation plus pointues et plus fastidieuses pour les synthétiser existent. Un exemple de stratégie pourrait être l'utilisation d'agent RAFT « *switchable* » pour synthétiser des copolymères à blocs poly(LAM)-bloc-poly(MAM).<sup>153, 154</sup> Cependant, l'obtention de ces copolymères n'était pas une priorité dans notre étude.

### 2.3.3 Synthèse des copolymères fluorés

La synthèse des copolymères fluorés poly(FDA-co-AAEM), poly(FDA-co-VBPDE) et poly(FDA-co-VBPDA) (Figure 2.24) a été effectuée par polymérisation RAFT en utilisant le EEDB comme décrit dans les travaux précédents.<sup>118</sup> Ci-dessous le Tableau 2.6 liste les différents copolymères synthétisés ainsi que leurs caractéristiques. Ces copolymères ont ensuite été utilisés dans les expériences des chapitres 4 et 5.



**Figure 2.24 : Structures des copolymères fluorés synthétisés par polymérisation RAFT**

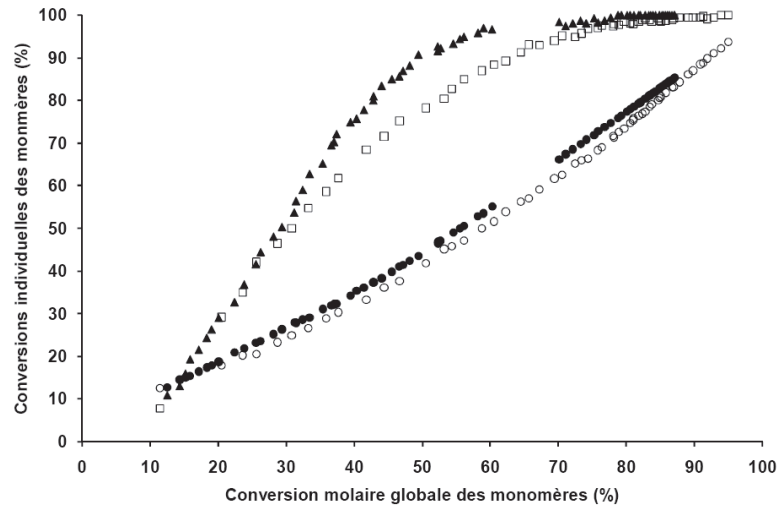
Les rapports molaires et massiques en unité CO<sub>2</sub>-phobe sont respectivement définis par  $y = \frac{n_{\text{unité CO}_2\text{-phobe}}}{n_{\text{unité CO}_2\text{-phobe}} + n_{\text{unité CO}_2\text{-phile}}}$  et  $y' = \frac{m_{\text{unité CO}_2\text{-phobe}}}{m_{\text{unité CO}_2\text{-phobe}} + m_{\text{unité CO}_2\text{-phile}}}$ . Ces notations sont utilisées tout au long du manuscrit.

**Tableau 2.6 : Synthèse des copolymères fluorés par polymérisation RAFT**

Nature	Exp.	Valeurs théoriques		Valeurs déterminées par RMN <sup>1</sup> H	
		$M_n^{\text{théorique}}$ (g/mol)	$y$ (%) $y'$ (%)	$M_n^{\text{RMN}}$ (g/mol)	$y$ (%) $y'$ (%)
Poly(FDA-co-AAEM)	FA1	15760	16,6 7,6	22950	14,6 6,6
	FA2	15800	18,7 8,7	14000	20,2 9,5
Poly(FDA-co-VBPDE)	FV1	13200	18,8 10,2	12500	18,0 9,7
Poly(FDA-co-VBPDA)	FVA1	15050	17,1 7,3	19460	19,0 8,3
	FVA2	15080	17,4 7,5	19840	18,9 8,2

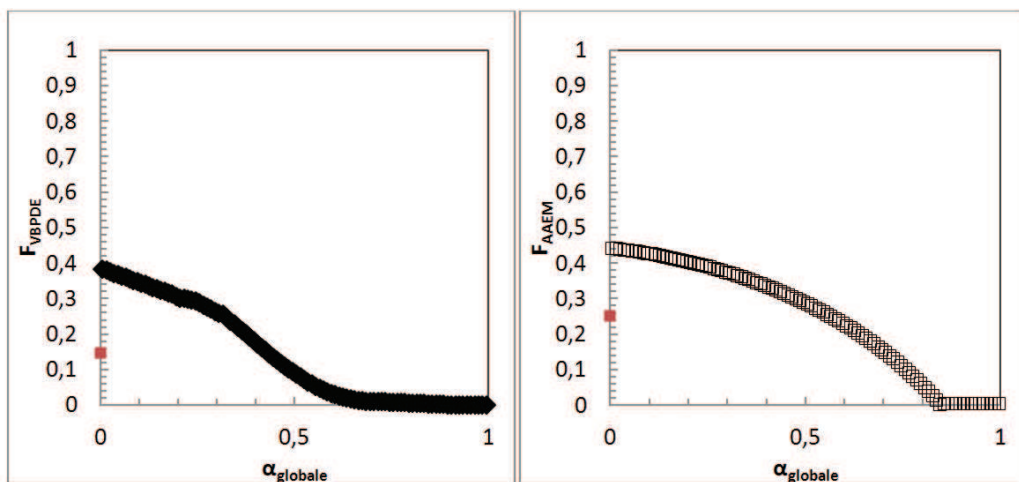
Ribaut et al. ont effectué des expériences de copolymérisations radicalaires conventionnelles de FDA/AAEM et FDA/VBPDE suivies par RMN<sup>1</sup>H en ligne dans le but d'obtenir les cinétiques de consommation des monomères (Figure 2.25).<sup>118</sup> Ces expériences ont montré que dans chaque cas le VDPBE et l'AAEM sont consommés plus rapidement que le FDA. La cinétique de consommation des monomères étant la même en polymérisation radicalaire conventionnelle qu'en polymérisation RAFT<sup>155</sup> (exception à très faible conversion<sup>156</sup>), il a été possible d'utiliser ces données pour étudier l'architecture des copolymères synthétisés par polymérisation RAFT. En effet, en polymérisation RAFT, toutes les chaînes croissent en même temps. Ainsi, les copolymères obtenus en polymérisation RAFT sont à gradient avec dérive de composition le long de la chaîne (un côté de la chaîne est plus riche que l'autre en monomère CO<sub>2</sub>-phobe).





**Figure 2.25 : Evolution des conversions individuelles des monomères durant les copolymérisations de l'AAEM (□) / FDA (○) et du VBPDE (▲) / FDA (●) en fonction de la conversion globale des monomères. Les copolymérisations suivies par RMN<sup>1</sup>H en ligne ont été amorcées par l'AIBN dans le TFT avec des fractions molaires initiales  $[AAEM]_0/([AAEM]_0+[FDA]_0)=25,1\%$  et  $[VBPDE]_0/([VBPDE]_0+[FDA]_0)=14,8\%$ .<sup>118</sup>**

Nous avons poussé l'exploitation des données expérimentales un peu plus loin. En effet, il est possible à partir de la Figure 2.25 d'obtenir dans chaque cas les courbes de composition instantanée en motif CO<sub>2</sub>-phobe dans le copolymère ( $F_{AAEM}$  ou  $F_{VBPDE}$ ) en fonction de la conversion globale de monomère. Ceci permet de mieux visualiser l'allure de la dérive de composition des copolymères qui auraient été synthétisés par RAFT. Après lissage et traitement numérique des données des courbes de la Figure 2.25, les courbes de la Figure 2.26 ont été obtenues. Il faut interpréter ces courbes de façon qualitative en raison de l'incertitude qui existe sur les points expérimentaux. Ainsi, on peut voir que l'incorporation du monomère CO<sub>2</sub>-phobe (AAEM ou VBPDE) se produit en début de polymérisation et que le caractère gradient de l'architecture est plus marqué dans le cas du copolymère poly(FDA-co-VBPDE) que dans celui du poly(FDA-co-AAEM).



**Figure 2.26 : Composition instantanée expérimentale dans le copolymère ( $F_{AAEM}$  ou  $F_{VBPDE}$ ) en fonction de la conversion globale ou de la longueur de la chaîne de copolymère. En rouge, la composition du mélange réactionnel au temps  $t=0$ .**

Il est aussi possible en exploitant les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  (issues des valeurs de  $e$  et  $Q$  de la littérature) d'obtenir les courbes théoriques de  $F$  en fonction de  $\alpha_{TOT}$  (Figure 2.27).

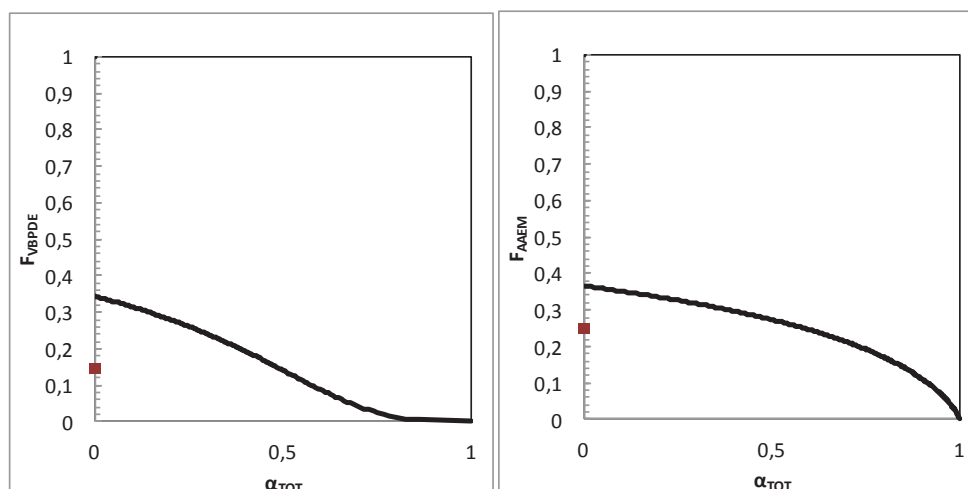


Figure 2.27 : Composition instantanée calculée dans le copolymère ( $F_{AAEM}$  ou  $F_{VBPDE}$ ) en fonction de la conversion globale ou de la longueur de la chaîne de copolymère. En rouge, la composition du mélange réactionnel au temps  $t=0$ .

Les mêmes tendances sont observées pour les courbes théoriques et expérimentales, ce qui peut valider les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  indiquées précédemment ( $FDA/VBPDE$  :  $r_{FDA} = 0,24$  et  $r_{VBPDE} = 1,41$  ;  $FDA/AAEM$  :  $r_{FDA} = 0,56$  et  $r_{AAEM} = 1,61$ ). À partir de ce type de courbes, une représentation des chaînes de copolymère peut être proposée pour mieux visualiser l'architecture des copolymères. Prenons dans chaque cas ( $\text{poly}(FDA\text{-}co\text{-}VBPDE)$  et  $\text{poly}(FDA\text{-}co\text{-}AAEM)$ ), un copolymère synthétisé par polymérisation RAFT de  $M_n = 15000$  g/mol et de composition molaire en unité  $CO_2$ -phobe  $y = 20\%$ . On obtient ainsi les représentations de la Figure 2.28. L'architecture à gradient est bien confirmée et est plus marquée dans le cas du copolymère  $\text{poly}(FDA\text{-}co\text{-}VBPDE)$ .

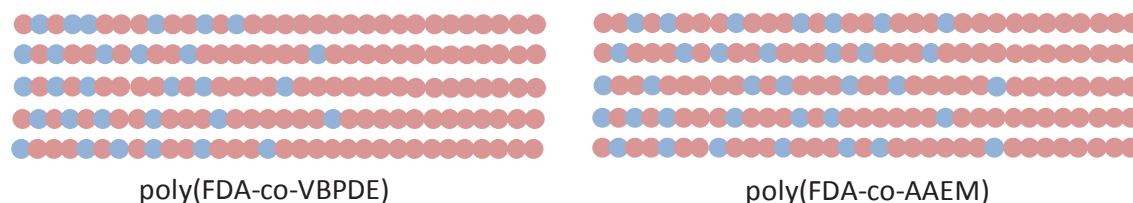


Figure 2.28 : Représentation des copolymères fluorés à gradient de masse molaire  $M_n = 15\ 000$  g/mol et  $y = 20\%$

### 2.3.4 Synthèse des polymères siliciés

#### 2.3.4.1 Synthèse d'homopolymères poly(PDMS-MA)

On retrouve dans la littérature que la synthèse de poly(PDMS-MA) a déjà été effectuée en polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP<sup>122</sup> et RAFT<sup>125</sup>. Néanmoins, nous avons tout de même effectué la synthèse de poly(PDMS-MA) pour nous assurer du contrôle de la polymérisation et obtenir des données sur le comportement de ces homopolymères dans le CO<sub>2</sub> dense. Ces homopolymères ont été préparés par polymérisation RAFT. La polymérisation a été effectuée dans le  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène (TFT) afin de limiter les réactions de transfert au solvant. En effet, le TFT ne possède que des protons aromatiques à la différence du toluène (solvant généralement employé pour les PDMS) qui peut transférer (à cause des protons benzyliques). La polymérisation s'est déroulée en présence de l'agent RAFT CPDB à 65°C pendant environ 24 heures. Le protocole détaillé est disponible en annexe.

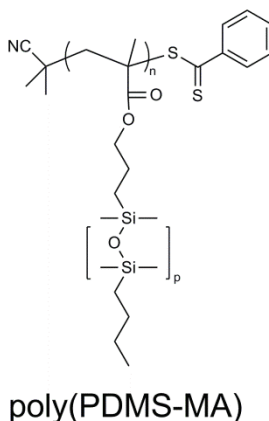


Figure 2.29 : Structure du poly(PDMS-MA) synthétisé par polymérisation RAFT

Le mélange réactionnel au temps  $t = 0$  a été analysé par RMN<sup>1</sup>H (Figure 2.30) afin d'obtenir les valeurs réelles des quantités de réactifs. On retrouve bien les différents signaux correspondant aux PDMS-MA, TFT, CPDB et AIBN.

$$I_{PDMS-MA} = \frac{I_a + I_b + \frac{I_c}{2} + \frac{I_d}{6(n+1)}}{4} \quad \text{et} \quad I_{CPDB} = \frac{I_e}{2}$$

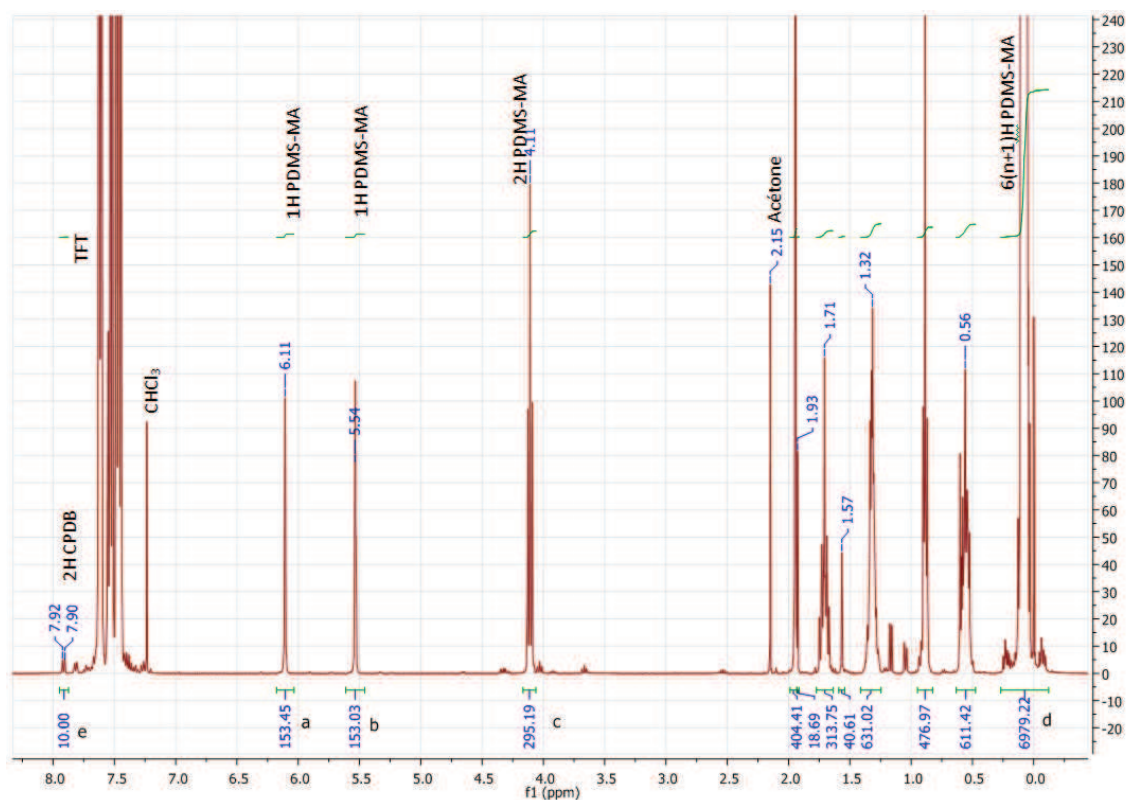


Figure 2.30 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du mélange réactionnel de la synthèse de poly(PDMS-MA) par RAFT au temps  $t = 0$  (Expérience Si3), (<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

En fin de polymérisation, la conversion du PDMS-MA est supérieure à 95% et a été calculée d'après le spectre RMN<sup>1</sup>H du brut réactionnel (Figure 2.31 et Tableau 2.7) selon :

$$\alpha_{PDMS-MA} = \frac{I_{poly(PDMS-MA)}}{I_{poly(PDMS-MA)} + I_{PDMS-MA}}$$

$I_{PDMS-MA}$  correspond à l'intégration d'un proton du PDMS-MA

$$I_{PDMS-MA} = \frac{I_a + I_b}{2}$$

$I_{poly(PDMS-MA)}$  correspond à l'intégration d'un proton d'un motif PDMS-MA au sein de la chaîne de polymère.

$$I_{poly(PDMS-MA)} = \frac{I_c - 2I_{PDMS-MA}}{2}$$

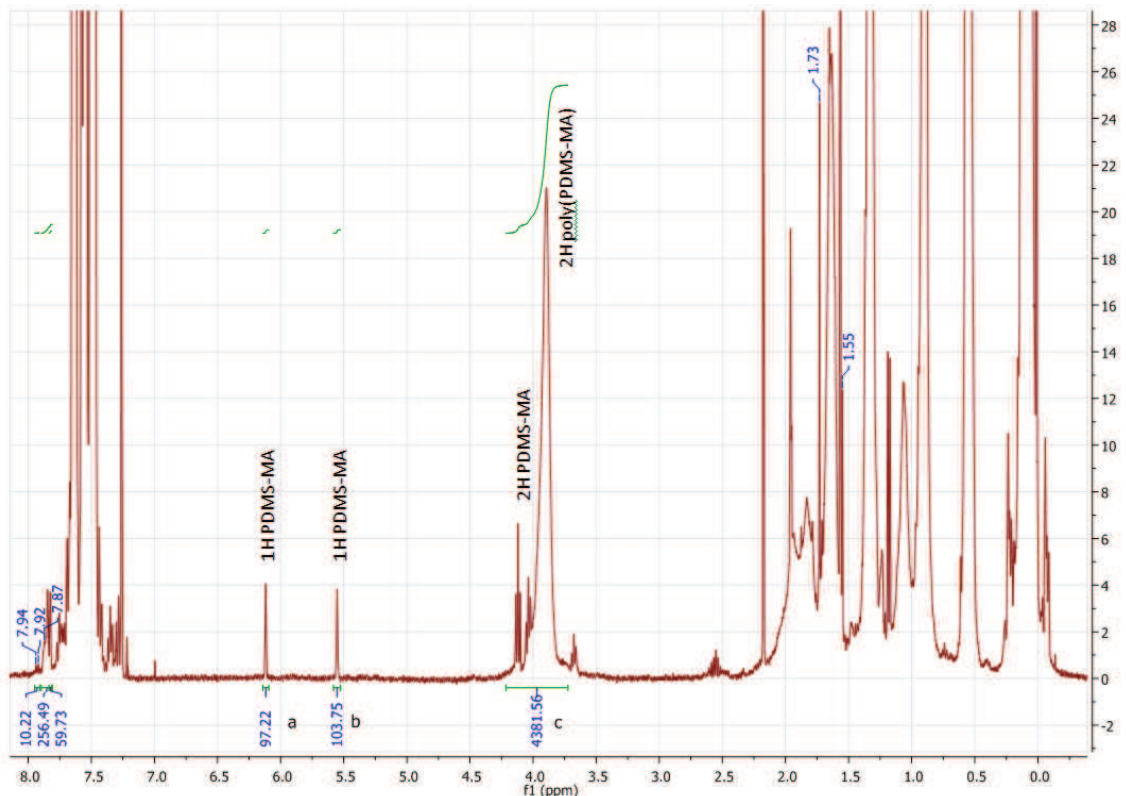


Figure 2.31 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du mélange réactionnel en fin de réaction (brut) de la synthèse de poly(PDMS-MA) (Expérience Si3) (<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

En faisant un agrandissement de la partie aromatique du spectre RMN<sup>1</sup>H (Figure 2.32), on peut attribuer les signaux relatifs aux protons aromatiques proches d'une fonction CS<sub>2</sub>. Les signaux à 7,94 et 7,92 ppm correspondent au CPDB tandis que le signal large à 7,87 ppm correspond au bout de chaîne (polymère-S-C(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Les deux signaux adossés au signal à 7,87 ppm sont des pics de rotation des signaux du TFT. Cette analyse permet de déterminer l'efficacité de l'agent de transfert RAFT ( $e_{CTA}$ ) définie comme le pourcentage de CTA ayant réagi :

$$e_{CTA} = \frac{n_{CTA \text{ réagit}}}{n_{CTA \text{ initial}}} = \frac{n_{\text{bout de chaîne}}}{n_{\text{bout de chaîne}} + n_{CTA \text{ restant}}}$$

Et peut être calculé par :

$$e_{CPDB} = \frac{I_{\text{bout de chaîne}}}{I_{\text{bout de chaîne}} + I_{CPDB}}$$

$I_{CPDB}$  correspond à l'intégration d'un proton du CPDB :

$$I_{CPDB} = \frac{I_{7,93 \text{ ppm}}}{2}$$

$I_{\text{bout de chaîne}}$  correspond à l'intégration d'un proton d'un motif bout de chaîne du polymère :

$$I_{\text{bout de chaîne}} = \frac{I_{7,86 \text{ ppm}}}{2}$$

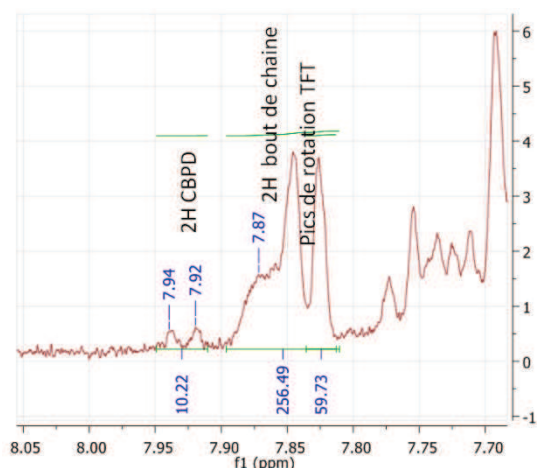


Figure 2.32 : Zoom de la partie aromatique du spectre RMN<sup>1</sup>H du mélange réactionnel en fin de réaction (brut) de la synthèse de poly(PDMS-MA) du spectre brut de l'expérience Si3

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du produit précipité dans le méthanol est donné Figure 2.33. La masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  a pu être calculée d'après les valeurs d'intégration du bout de chaîne et du polymère :

$$M_n^{RMN} = \frac{I_{\text{poly(PDMS-MA)}}}{I_{\text{bout de chaîne}}} \times M_{PDMS-MA} + M_{CPDB}$$

$I_{\text{poly(PDMS-MA)}}$  correspond à l'intégration d'un proton d'un motif PDMS-MA au sein de la chaîne de polymère :

$$I_{\text{poly(PDMS-MA)}} = \frac{I_{3,86 \text{ ppm}}}{2}$$

$I_{\text{bout de chaîne}}$  correspond à l'intégration d'un proton d'un motif bout de chaîne du polymère :

$$I_{\text{bout de chaîne}} = \frac{I_{7,84 \text{ ppm}}}{2}$$

Le produit obtenu est une huile rosée, couleur caractéristique du chromophore en bout de chaîne (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>G)-S-C(S)-Ph).

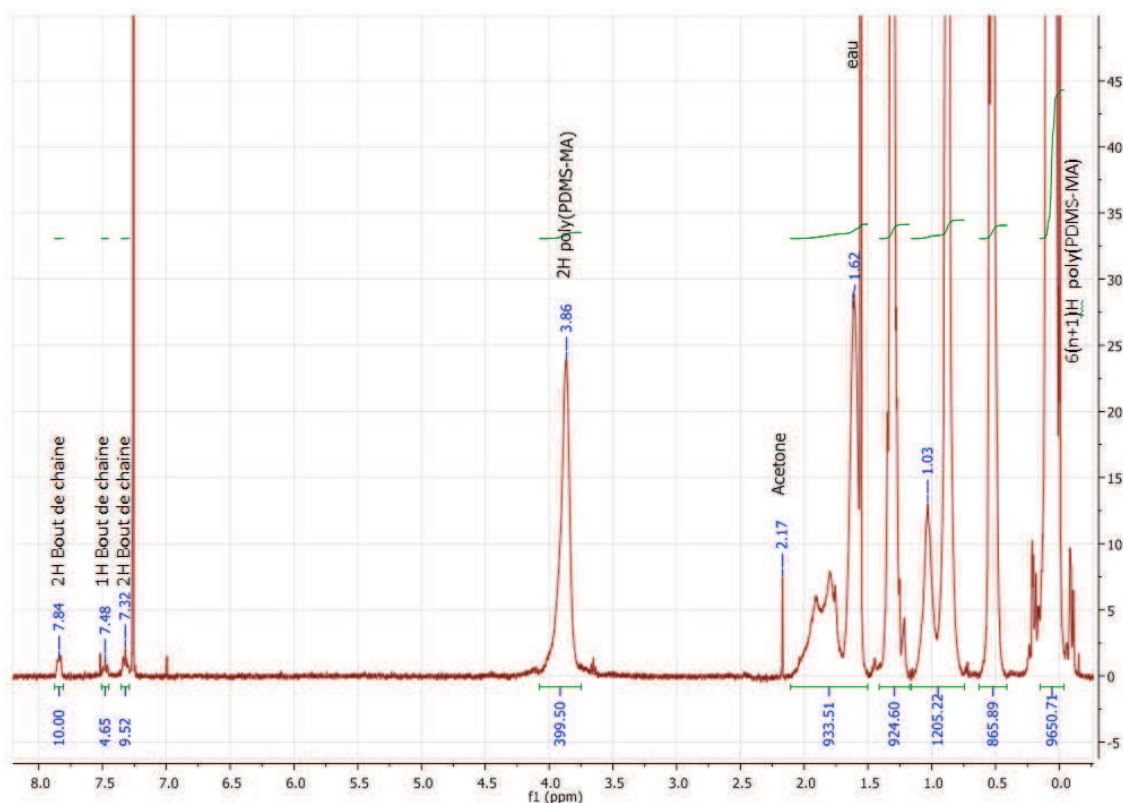


Figure 2.33: Spectre RMN<sup>1</sup>H du produit précipité de la synthèse de poly(PDMS-MA) (Expérience Si3) (<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Les analyses par CES THF ont été effectuées sur le brut réactionnel et le produit précipité. On a remarqué un léger fractionnement du produit Si1 lors de la précipitation : les plus faibles masses molaires sont restées solubles dans le solvant de précipitation (méthanol).

Le Tableau 2.7 récapitule l'ensemble des données au sujet des expériences d'homopolymérisation du PDMS-MA.

Tableau 2.7 : Données sur les synthèses d'homopolymères PDMS-MA

Expérience	$M_n^{visée}$ (g/mol)	$\alpha_{PDMS-MA}$ (%)	$M_n^{théorique}^*$ (g/mol)	$e_{CTA}$ (%)	$M_n^{théorique 2} =$ (g/mol)	$M_n^{RMN}$ (g/mol)	$M_n^{CES THF brut}$ (g/mol) (I <sub>p</sub> )	$M_n^{CES précipité}$ (g/mol) (I <sub>p</sub> )
Si1	5 550°	95,4	5 300°	69	7 590°	11 720	7 730 (1,18)	9 780 (1,70)
Si2	14 370°	97,4	14 010°	88	15 830°	16 280	9 310 (1,16)	9 150 (1,19)
Si3	22 560°	95,8	21 530°	93	23 110°	29 690	14 950 (1,16)	13 790 (1,22)
Si4	10 720#	62	6 650#	67	9 930#	28 190	n.d.	11 850 (1.35)

# en utilisant le rapport  $\frac{n_{PDMS-MA}}{n_{CPDB}}$  obtenu à partir des masses pesées

° en utilisant le rapport  $\frac{n_{PDMS-MA}}{n_{CPDB}}$  obtenu par RMN<sup>1</sup>H du mélange réactionnel au temps t = 0

$$* M_n^{visée} = M_{CPDB} + \frac{n_{PDMS-MA}}{n_{CPDB}} * M_{PDMS-MA}$$

$$* M_n^{théorique} = M_{CPDB} + \frac{n_{PDMS-MA}}{n_{CPDB}} * M_{PDMS-MA} * \alpha_{brut}$$

$$= M_n^{théorique 2} = M_{CPDB} + \frac{n_{PDMS-MA}}{n_{CPDB} e_{CTA}} * M_{PDMS-MA} * \alpha_{brut}$$

n.d. : non déterminé

On retrouve une tendance dans les expériences : la valeur de la masse molaire déterminée par RMN<sup>1</sup>H ( $M_n^{RMN}$ ) est plus élevée que la valeur théorique ( $M_n^{théorique}$ ) et que la valeur théorique ajustée par l'efficacité de l'agent de transfert ( $M_n^{théorique 2}$ ). En effet, la masse molaire par RMN est déterminée avec la quantification des bouts de chaîne portant la fonction -S-C(S)-Ph. Or, lors de la polymérisation RAFT, un certain nombre de chaînes sont « mortes » c'est-à-dire sans fonctionnalité en bout de chaîne. De plus, les bouts de chaîne dithioesters sont sensibles et peuvent se dégrader. Ces deux points vont dans le sens d'une surestimation de la masse molaire par analyse RMN du bout de chaîne. Cependant, on retrouve une bonne adéquation entre  $M_n^{théorique 2}$  et  $M_n^{RMN}$ , ce qui est le signe d'un bon contrôle de la polymérisation.

Dans la plupart des expériences, les indices de polymolécularité sont inférieurs à 1,2 (produit brut), en accord avec le mécanisme RAFT. En effet, l'indice de polymolécularité à haute conversion est donné par :<sup>157</sup>

$$I_p \approx 1 + \frac{1}{DP_n} + \frac{1}{C_{ex}}$$

Avec  $C_{ex} = \frac{k_{ex}}{k_p}$  et  $k_{ex} = 0,5 k_{add}$

La valeur de  $C_{ex}$  est de 140 pour la polymérisation du MMA avec poly(MMA)-S-C(S)-Ph à 60°C.<sup>158</sup> En supposant que la  $C_{ex}$  de notre système poly(PDMS-MA)-S-C(S)-Ph et PDMS-MA est du même ordre de grandeur. Le calcul de  $I_p$  donne, dans le cas du mécanisme RAFT  $I_p = 1,07$  pour  $DP_n = 10$  (Si1) et  $I_p = 1,04$  pour  $DP_n = 30$  (Si3), ce qui est en assez bon accord avec nos résultats.

Selon nos résultats, l'efficacité de l'agent RAFT ( $e_{CTA}$ ) augmente avec la masse molaire visée ( $M_n^{visée}$ ). Li et al. ont réalisé l'homopolymérisation du PDMS-MA avec le CPBD mais ils n'ont pas évalué l'efficacité de l'agent de transfert.<sup>125</sup> L'efficacité du CTA n'est pas de 100% ce qui est assez surprenant compte tenu du fait que le CPDB est approprié pour la polymérisation RAFT des monomères méthacrylates.<sup>155</sup> Remarque :  $C_{tr} = 25$  dans le cas de l'homopolymérisation du MMA avec le CPDB en masse à 60°C,<sup>159</sup> avec  $C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p}$  et  $k_{tr} = k_{add} \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}}$ , donc  $C_{ex} = 140 > C_{tr} = 25$  (i.e. l'échange entre chaînes dormantes est plus rapide que le transfert au CPDB). Une explication peut être avancée en considérant l'équilibre « reversible chain transfer » de la Figure 2.3. Plus précisément, la Figure 2.34 permet de visualiser les espèces présentes. L'addition du CPBD sur l'oligomère poly(PDMS-MA) en croissance forme l'espèce intermédiaire. Ensuite, deux ruptures de liaison sont possibles et



mènent toutes à un radical tertiaire. La gêne stérique occasionnée par l'unité PDMS-MA peut favoriser la rupture carbone soufre du côté du motif PDMS-MA. Ainsi, l'équilibre est plus déplacé vers la gauche *i.e.*  $C_{tr}$  est faible (vraisemblablement plus faible que  $C_{ex}$ ). La quantité de CPDB prenant part à la polymérisation est donc moindre, mais ceci ne remet pas en cause le contrôle de la polymérisation par l'équilibre de transfert dégénératif (« chaîne equilibration » de la Figure 2.3). Notre interprétation est également à rapprocher des résultats de polymérisation RAFT en présence de trithiocarbonates symétriques comportant deux bons groupes partant R-S-C(S)-S-R et avec lesquels on obtient une croissance des chaînes d'un seul côté : on forme PMMA-S-C(S)-S-R et non PMMA-S-C(S)-S-PMMA. Cette croissance dissymétrique est attribuée par les auteurs au fait que PMMA- est un meilleur groupe partant que R- (où R est l'analogue de l'unité monomère du MMA :  $\text{MeOC(O)-CCH}_3$ )<sub>2</sub>).<sup>160</sup>

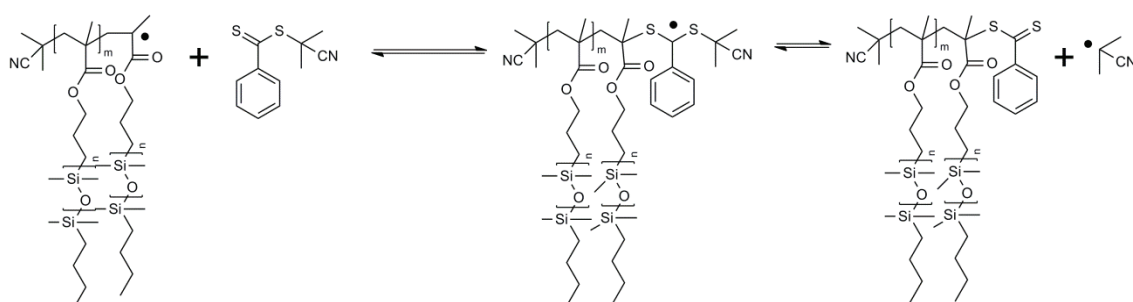


Figure 2.34 : Equilibre « reversible chain transfer » pour la polymérisation RAFT du PDMS-MA avec le CPDB et l'AIBN

Pour commenter le contrôle de la polymérisation, il est cependant délicat d'utiliser les masses molaires déterminées par CES. En effet, il s'agit de masses molaires en équivalent polystyrène linéaire et non de masses molaires réelles. De manière générale, la masse molaire par CES est sous-estimée par rapport à la masse molaire réelle comme l'ont montré Neugebauer *et al.*<sup>122</sup> Les polymères poly(PDMS-MA) obtenus ont une structure de polymères en peigne, leur volume hydrodynamique est plus faible que celui du poly(styrène) de même masse molaire. Il a donc été nécessaire de déterminer la masse réelle par CES triple détection ce qui a été effectué pour l'échantillon Si2 (annexe) (la détermination des masses molaires par CES triple détection n'a pas été effectuée systématiquement sur tous les échantillons car cette technique est plus fastidieuse et coûteuse en temps par rapport à la CES traditionnelle). Le Tableau 2.8 répertorie les valeurs des différentes masses molaires théoriques et mesurées pour l'expérience Si2.

Tableau 2.8 : Valeurs des différentes masses molaires du produit Si2

Echantillon	$M_n^{théo}$	$M_n^{théo 2}$	$M_n^{RMN}$	$M_n^{SEC\ absolute}$ (IP)	$M_n^{SEC}$ (IP)
Si2	14 010°	15 830°	16 280	17 830 (1,16)	9 840 / 9 230 (1,20) / (1,17)

La  $M_n^{SEC\ absolute}$  est supérieure à la  $M_n^{SEC}$ , ce qui confirme les résultats de la littérature.<sup>122</sup> La valeur de  $M_n^{SEC\ absolute}$  proche de  $M_n^{théo\ 2}$  est également un argument supplémentaire en faveur d'un bon contrôle de la polymérisation. La  $M_n^{théo\ 2}$  et  $M_n^{RMN}$  étant proches de la masse réelle, elles seront prises comme valeurs de référence dans la suite des études.

Nous avons synthétisé des homopolymères de PDMS-MA de différentes masses molaires et confirmé le caractère contrôlé de la polymérisation RAFT du PDMS-MA.

#### 2.3.4.2 Synthèse du poly(PDMS-MA-co-AAEM)

La synthèse de copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM) (Figure 2.35) n'a, à notre connaissance, jamais été effectuée. Des copolymérisations ont été effectuées par RAFT avec le PDMS-MA et des comonomères méthacrylate tels que le MMA<sup>123</sup> ou le tBuMA<sup>125</sup> mais la proportion molaire de PDMS-MA est inférieure à 5%. Dans notre cas, c'est le PDMS-MA qui est majoritaire. Un protocole a donc été mis au point et plusieurs copolymères ont été synthétisés en faisant varier la masse molaire et le rapport des monomères. La polymérisation a été effectuée dans le TFT en présence de l'agent RAFT CPDB à 65°C pendant environ 24 heures. Le protocole détaillé est disponible en annexe.

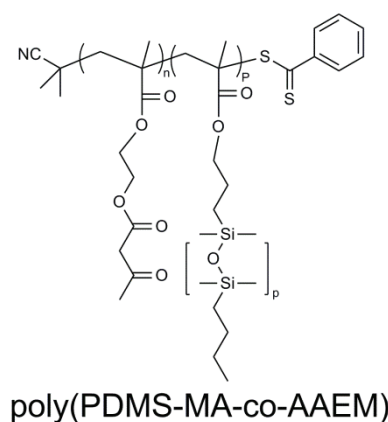


Figure 2.35 : Structure du poly(PDMS-MA-co-AAEM) synthétisé par polymérisation RAFT

Le mélange réactionnel au temps  $t = 0$  a été analysé par RMN<sup>1</sup>H (Figure 2.36) afin d'obtenir les valeurs réelles des quantités de réactifs. On retrouve bien les différents signaux correspondant aux PDMS-MA, AAEM, TFT, CPDB et AIBN.

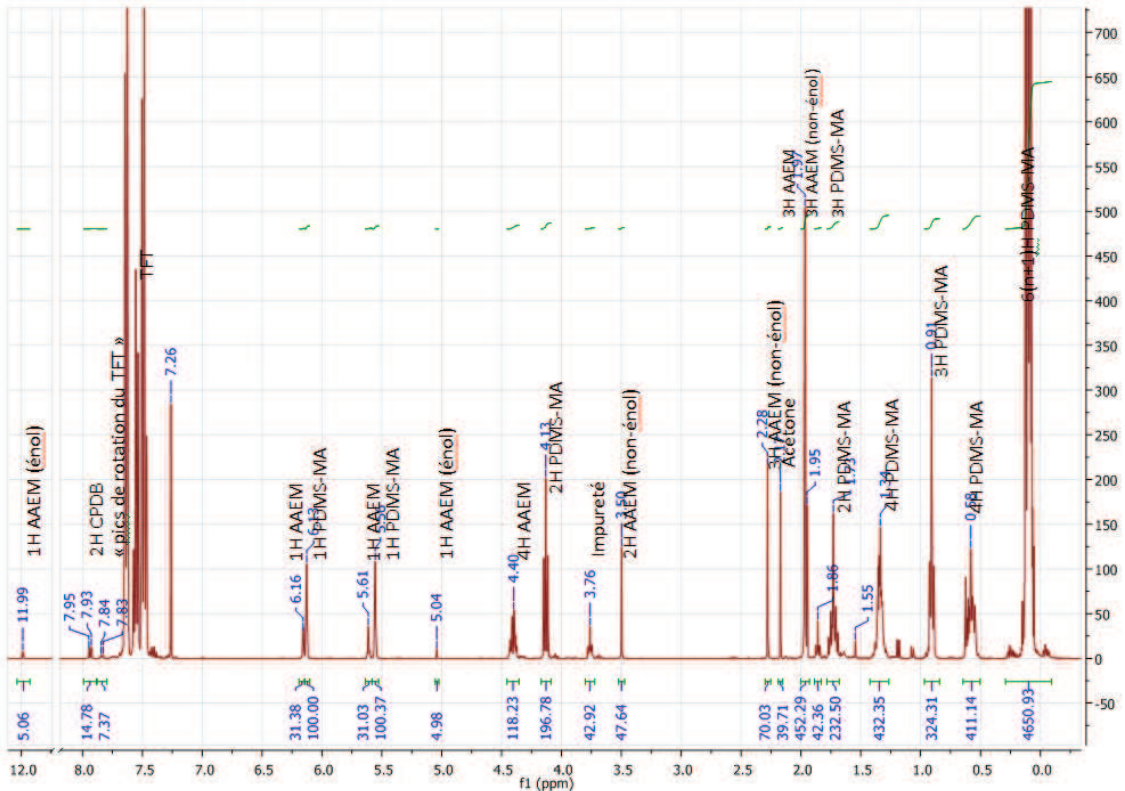


Figure 2.36 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du mélange réactionnel de la synthèse de poly(PDMS-MA-co-AAEM) par RAFT au temps  $t = 0$  (Expérience SiA3), (<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Les différents rapports entre réactifs pouvant être déterminés par RMN, on peut alors en déduire les valeurs visées du degré de polymérisation ( $DP_n^{visé}$ ) et de la fraction molaire en monomère AAEM ( $y_{AAEM}^{visé}$ ).

$$DP_n^{visée} = \frac{I_{PDMS-MA}^0 + I_{AAEM}^0}{I_{CPDB}^0} \quad y_{AAEM}^{visée} = \frac{I_{AAEM}^0}{I_{PDMS-MA}^0 + I_{AAEM}^0}$$

Pour calculer la masse molaire visée ( $M_n^{visée}$ ), on utilise la masse molaire moyenne du monomère correspondant ( $M_{monomère}^0$ ) :

$$M_{monomère}^0 = y_{AAEM}^{visée} \times M_{AAEM} + (1 - y_{AAEM}^{visée}) \times M_{PDMS-MA}$$

$$M_n^{visée} = DP_n^{visé} \times M_{monomère}^0 + M_{CPDB}$$

En fin de polymérisation, les conversions du PDMS-MA et AAEM sont calculées d'après le spectre RMN<sup>1</sup>H du brut réactionnel (Figure 2.37) :

$$\alpha_{PDMS-MA} = \frac{I_{poly(PDMS-MA)}}{I_{poly(PDMS-MA)} + I_{PDMS-MA}^0} \quad \text{et} \quad \alpha_{AAEM} = \frac{I_{poly(AAEM)}}{I_{poly(AAEM)} + I_{AAEM}^0}$$

$I_{PDMS-MA}$  et  $I_{AAEM}$  correspondent à l'intégration d'un proton du PDMS-MA et AAEM respectivement :

$$I_{PDMS-MA} = \frac{I_{6,12 \text{ ppm}} + I_{5,55 \text{ ppm}}}{2} \quad \text{et} \quad I_{AAEM} = \frac{I_{6,15 \text{ ppm}} + I_{5,61 \text{ ppm}}}{2}$$

$I_{poly(PDMS-MA)}$  et  $I_{poly(AAEM)}$  correspondent à l'intégration d'un proton d'un motif PDMS-MA et AAEM respectivement au sein de la chaîne de polymère.

$$I_{poly(PDMS-MA)} = \frac{I_{3,90 \text{ ppm}}}{2} \quad \text{et} \quad I_{poly(AAEM)} = \frac{I_{4,1-4,5 \text{ ppm}} - 2I_{PDMS-MA} - 4I_{AAEM}}{4}$$

Des valeurs de conversion très élevées ont été obtenues pour l'AAEM (supérieure à 90%-95%) (Tableau 2.9).

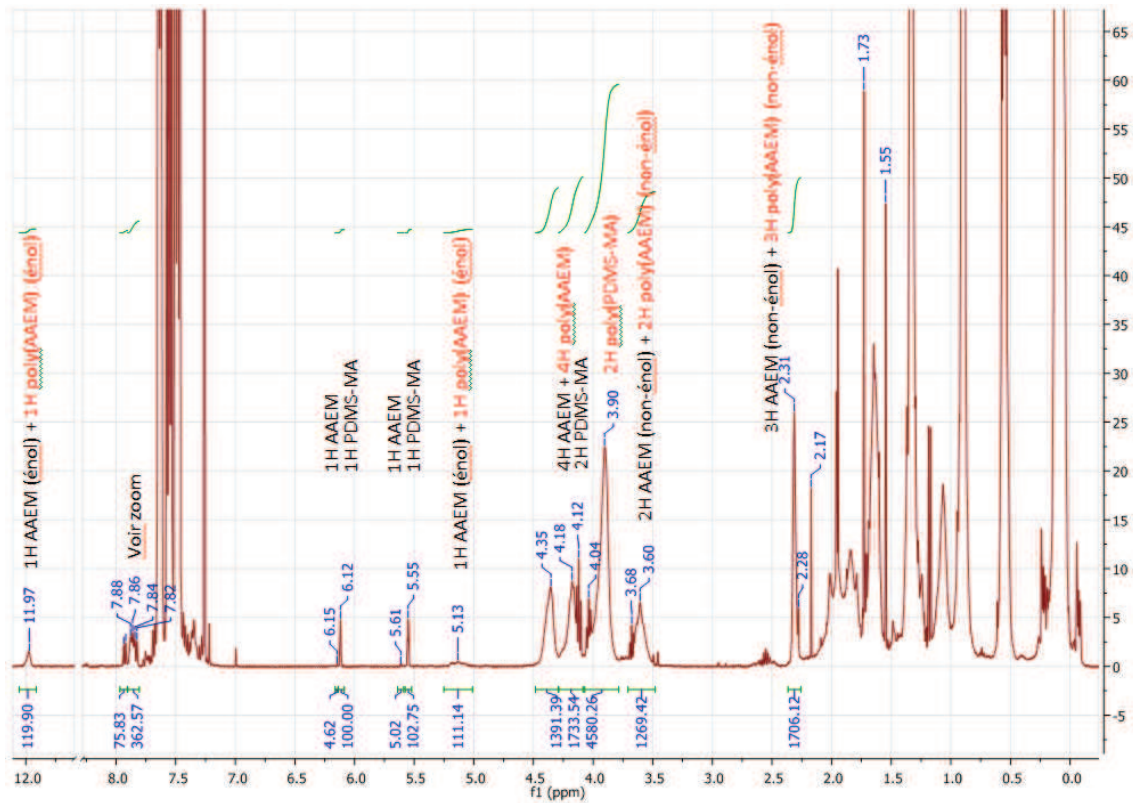


Figure 2.37 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du mélange réactionnel à la fin de la réaction (brut) de l'expérience SiA3 (<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Il est aussi possible de calculer les compositions molaire ( $y_{AAEM}^{brut}$ ) et massique ( $y'_{AAEM}^{brut}$ ) des copolymères synthétisés.

$$y_{AAEM}^{brut} = \frac{I_{poly(AAEM)}}{I_{poly(AAEM)} + I_{poly(PDMS-MA)}} \quad y'_{AAEM}^{brut} = \frac{y_{AAEM}^{brut} * M_{AAEM}}{y_{AAEM}^{brut} * M_{AAEM} + (1 - y_{AAEM}^{brut}) * M_{PDMS-MA}}$$

De plus, la masse molaire théorique est déterminée grâce aux valeurs de conversion des monomères.

$$M_n^{théorique} = (M_n^{visée} - M_{CPDB}) * y'_{AAEM}^{visé} * \alpha_{AAEM} + (M_n^{visée} - M_{CPDB}) * (1 - y'_{AAEM}^{visé}) * \alpha_{PDMS-MA} + M_{CPDB}$$

En faisant un agrandissement de la partie aromatique du spectre RMN<sup>1</sup>H (Figure 2.38), on peut de la même façon que pour la synthèse de poly(PDMS-MA), calculer l'efficacité du CTA.

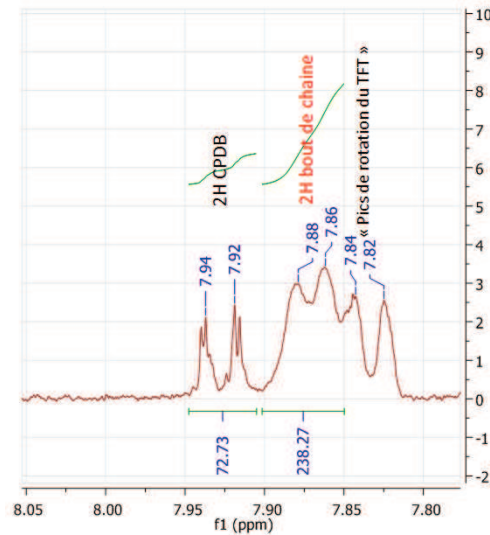


Figure 2.38 : Zone de la partie aromatique du spectre brut (Figure 2.37)

$$e_{CTA} = \frac{I_{\text{bout de chaîne}}}{I_{\text{bout de chaîne}} + I_{CPDB}}$$

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du produit précipité dans le méthanol est donné Figure 2.39. Une attribution plus spécifique des signaux est présentée en annexe. La composition du copolymère est ainsi vérifiée par intégration des pics relatifs aux motifs de la chaîne du copolymère. Aussi, la masse molaire  $M_n^{RMN}$  a été calculée d'après la valeur d'intégration du bout de chaîne et des motifs du copolymère :

$$I_{PDMS-MA} = \frac{I_{6,10 \text{ ppm}} + I_{5,54 \text{ ppm}}}{2} \quad I_{poly(AAEM)} = \frac{I_{4,1-4,5 \text{ ppm}} - 2I_{PDMS-MA}}{4}$$

$$I_{poly(PDMS-MA)} = \frac{I_{3,88 \text{ ppm}}}{2} \quad I_{\text{bout de chaîne}} = \frac{I_{7,85 \text{ ppm}} + I_{7,48 \text{ ppm}} + I_{7,33 \text{ ppm}}}{5}$$

Le produit obtenu est une huile rosée, couleur caractéristique du chromophore en bout de chaîne (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>G)-S-C(S)-Ph).

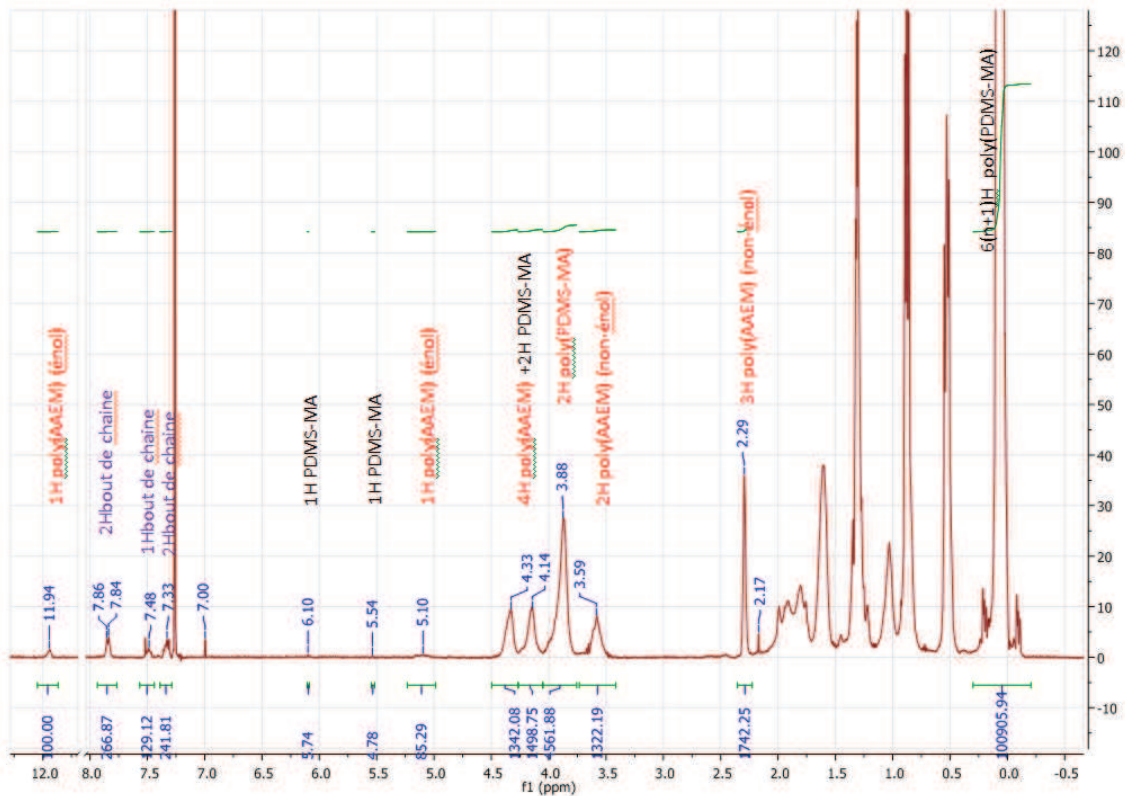


Figure 2.39 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du produit précipité de l'expérience SiA3 (<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$$y_{AAEM}^{\text{précipité}} = \frac{I_{\text{poly}(AAEM)}}{I_{\text{poly}(AAEM)} + I_{\text{poly}(PDMS-MA)}}$$

$$M_{\text{monomères}} = M_{PDMS-MA}(1 - y_{AAEM}^{\text{précipité}}) + M_{AAEM}y_{AAEM}^{\text{précipité}}$$

$$M_n^{RMN} = M_{CPDB} + \frac{I_{\text{poly}(PDMS-MA)} + I_{\text{poly}(AAEM)}}{I_{\text{bout de chaîne}}} \times M_{\text{monomères}}$$

L'analyse du spectre RMN<sup>1</sup>H montre que le produit précipité ne contient plus de AAEM (non détectable) et contient une très faible quantité de PDMS-MA (limite de détection, 0.2% par rapport aux unités PDMS-MA).

La CES THF a été utilisée pour déterminer la distribution des masses molaires des produits brut et précipité ( $M_n^{\text{CES brut}}$ ,  $M_n^{\text{CES précipité}}$ ,  $I_p$ ).

Les données des expériences de polymérisation du PDMS-MA avec l'AAEM sont présentées dans le Tableau 2.9.

**Tableau 2.9 : Données des expériences de synthèses des copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM)**

Expérience	$M_n^{\text{visée}}$ (g/mol)	$y_{AAEM}^{\text{visé}}$ $y_{AAEM}^{\text{visé}}$	$\alpha_{AAEM}$	$\alpha_{PDMS-MA}$	$M_n^{\text{théorique}}$ (g/mol)	$e_{CTA}$ (%)	$M_n^{\text{théorique 2}}$ (g/mol)	$y_{AAEM}^{\text{brut}}$ $y_{AAEM}^{\text{brut}}$	$M_n^{RMN}$ (g/mol)	$y_{AAEM}^{\text{précipité}}$ $y_{AAEM}^{\text{précipité}}$	$M_n^{CES \text{ brut}}$ (g/mol) ( $I_p$ )	$M_n^{CES \text{ précipité}}$ (g/mol) ( $I_p$ )
SiA1	5930 <sup>+</sup>	21,4 <sup>+</sup> 7,3	97,6	90,3	5 410 <sup>+</sup>	62	8 580 <sup>+</sup>	22,8 7,9	9690	21,8 7,5	n.d.	7 380 (1,19)
SiA2	9 390°	21,1° 7,2	100	97,7	9 190°	78	11 730°	21,1 7,2	15 080	20,9 7,1	9 680 (1,19)	10 080 (1,15)
SiA3	11 010°	23,6° 8,2	99,3	95,8	10 590°	77	13 460°	23,9 8,4	14 590	23,7 8,3	9 660 (1,18)	9 890 (1,17)
SiA4	12 160°	20,1° 6,8	98,3	92,7	11 380°	80	14 180°	21,3 7,3	14 270	20,6 7,0	9 790 (1,17)	9 910 (1,17)
SiA5	14 980°	19,6° 6,5	100	96,1	14 440°	84,5	17 050	19,1 6,3	18 010	20,9 7,0	10 110 (1,16)	10 050 (1,17)
SiA6	24 530°	21,1° 7,2	99,0	93,7	23 090°	89	25 920°	21,8 7,5	25 970	22,0 7,6	15 820 (1,21)	15 920 (1,20)
SiA7	35 910°	19,5° 7,1	99,5	94,1	33 940°	55	61 530°	20,5 7,5	31 870	17,5 6,2	14 440 (1,17)	15 160 (1,17)
SiA8	122320°	19,1° 6,9	97,9	90,0	110 780°	86	128 770°	20,2 7,3	88 670	20,4 7,4	25 290 (1,18)	27 460 (1,22)
SiA9	15 700°	9,8° 3,2	100	97,3	15 300°	94	16 260°	10,0 3,4	20 230	10,6 3,6	n.d.	10 610 (1,14)
SiA10	14 300°	29,6° 11,6	99,7	97,7	14 010°	97	14 430°	30,5 12,1	20 600	30,0 11,8	n.d.	9 970 (1,16)

<sup>+</sup> Valeurs issues des masses pesées.

° en utilisant le rapport  $\frac{n_{PDMS-MA} + n_{AAEM}}{n_{CPDB}}$  et  $\frac{n_{PDMS-MA}}{n_{AAEM}}$  du rapport obtenu par RMN<sup>1</sup>H du mélange réactionnel au temps t = 0

n.d. non déterminé

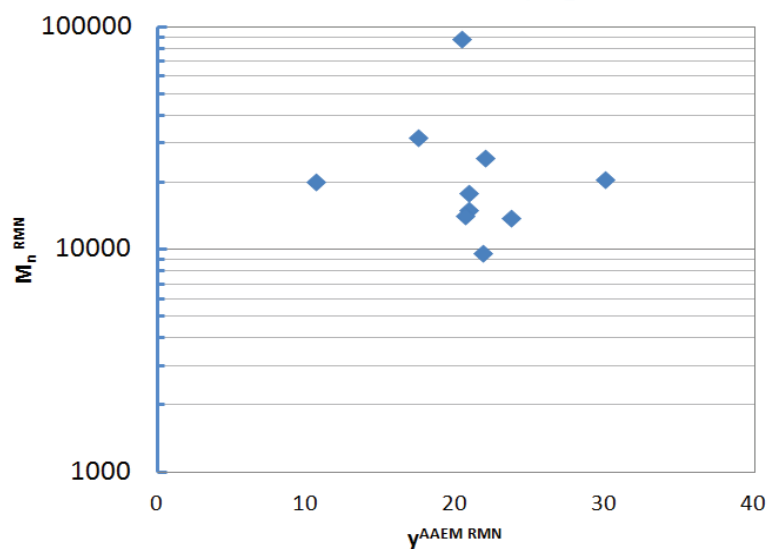
Les conversions des réactions de polymérisation sont élevées pour les deux monomères. On retrouve une tendance dans les expériences :  $M_n^{RMN} > M_n^{\text{théorique 2}} > M_n^{\text{théorique}}$  (pour les mêmes raisons, détaillées précédemment, que dans le cas de la synthèse de l'homopolymère silicié). On retrouve dans certaines expériences, une bonne adéquation entre  $M_n^{\text{théorique 2}}$  et  $M_n^{RMN}$ , ce qui est un signe de bon contrôle de la polymérisation.

Un échantillon (SiA5) a été analysé par SEC triple détection afin d'obtenir la masse réelle (annexe). Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.10. La différence entre la  $M_n^{SEC \text{ absolue}}$  et  $M_n^{SEC}$  est plus faible que dans le cas de l'homopolymère poly(PDMS-MA), ce qui est logique puisque le copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM) comporte moins de greffons siliciés que l'homopolymère poly(PDMS-MA). La différence entre  $M_n^{SEC \text{ absolue}}$  et  $M_n^{RMN}$  pour l'expérience SiA5 peut s'expliquer par une dégradation du bout de chaîne (qui surestime  $M_n^{RMN}$ ) et par les incertitudes sur les différentes analyses (RMN<sup>1</sup>H et SEC triple détection).

**Tableau 2.10 : Valeurs des différentes masses molaires du produit SiA5**

Echantillon	$M_n^{\text{théo}}$	$M_n^{\text{théo 2}}$	$M_n^{RMN}$	$M_n^{SEC \text{ absolue}}$ (IP)	$M_n^{SEC}$ (IP)	$y_{AAEM}^{RMN}$
SiA5	14 440°	17 050°	18 010	13 620 (1,25)	10 050 / 10 820 (1,17) / (1,20)	19,3

La Figure 2.40 représente la  $M_n^{RMN}$  des produits précipités en fonction de la composition du copolymère en motif AAEM.



**Figure 2.40 : Représentation graphique des caractéristiques des copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM)**

Une gamme de copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM) ayant des masses molaires comprises entre 10 000 et 90 000 g/mol et des compositions molaires en unité CO<sub>2</sub>-phobe de 10 à 30% (soit 3 à 11% massique) est disponible pour le procédé (Figure 2.40).

Comme pour la synthèse de poly(PDMS-MA), l'efficacité de l'agent RAFT  $e_{CTA}$  semble être plus faible pour les petites masses molaires visées. L'ajout d'un comonomère méthacrylate (AAEM) n'a pas tendance à améliorer l'efficacité du CTA. Il faut noter que la polymérisation RAFT de l'AAEM a déjà été décrite par T. Ribaut<sup>67</sup> et Krasia et al.<sup>134</sup> L'homopolymérisation RAFT de l'AAEM s'effectue de manière contrôlée (faible PDI, linéarité  $M_n$  vs  $\alpha$ ) mais un écart relativement important est constaté entre la masse molaire théorique et la masse molaire mesurée par RMN<sup>1</sup>H ou CES. Ainsi, il semblerait que l'homopolymérisation RAFT de l'AAEM soit aussi affectée par l'efficacité du CTA inférieure à 100% pour les raisons évoquées plus haut, ce qui n'était pas explicité dans les études précédentes.

L'architecture à gradient de ces copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM)s a été caractérisée à l'aide d'une expérience de suivi cinétique en direct de la copolymérisation par RMN<sup>1</sup>H. Une expérience de copolymérisation RAFT dans un tube RMN au sein du champ magnétique du spectromètre à 65°C permet de suivre l'évolution de la conversion des monomères en fonction du temps. Ainsi, après traitement des données, on peut obtenir la Figure 2.41.



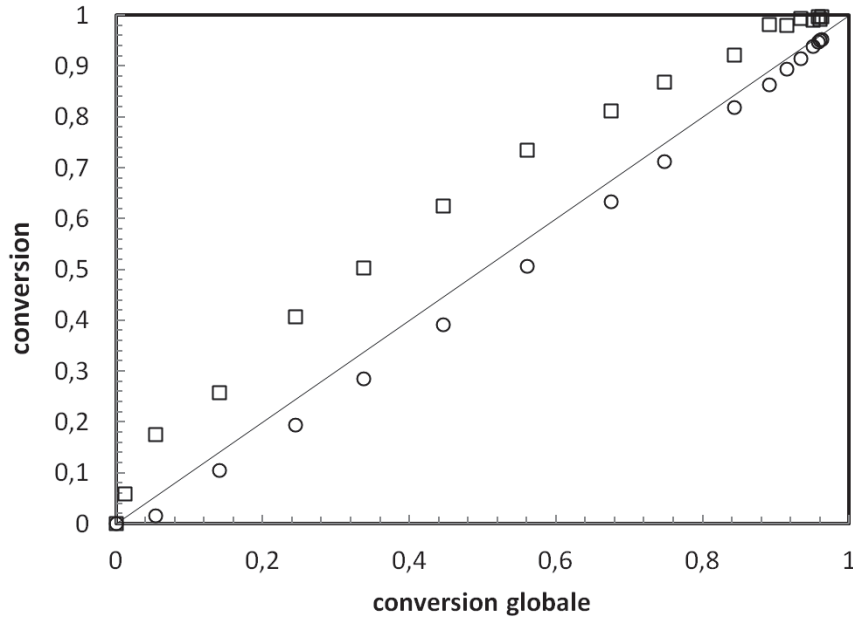


Figure 2.41 : Evolution des conversions individuelles de chaque monomère durant la copolymérisation de l'AAEM (□) et du PDMS-MA (○) en fonction de la conversion globale des monomères. La copolymérisation RAFT suivie par RMN<sup>1</sup>H en ligne a été amorcée par l'AIBN à 65°C dans le TFT avec une fraction molaire initiale  $[AAEM]_0 / ([AAEM]_0 + [PDMS-MA]_0) = 24\%$ ,  $[AAEM + PDMS-MA]_0 / [CPDB]_0 = 16$ ,  $[AIBN]_0 / [CPDB]_0 = 0,45$ .

La consommation de l'AAEM est plus rapide que celle du PDMS-MA dans les conditions de l'expérience.

Comme précédemment (§. copolymères fluorés), il est possible à partir de la Figure 2.41 d'obtenir la courbe de composition instantanée en motif AAEM dans le copolymère ( $F_{AAEM}$ ) en fonction de la conversion globale en monomères. La Figure 2.42 représente la composition instantanée expérimentale (à gauche) et théorique (à droite, à partir de  $r_{PDMS-MA} = 1,03$  et  $r_{AAEM} = 0,90$ ). On peut remarquer que l'incorporation du monomère CO<sub>2</sub>-phobe (AAEM) se produit en début de polymérisation.

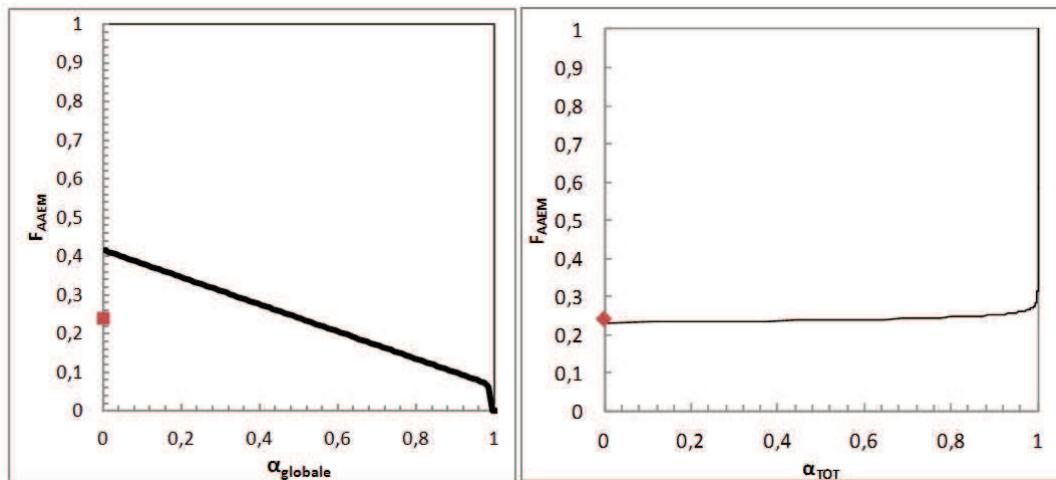
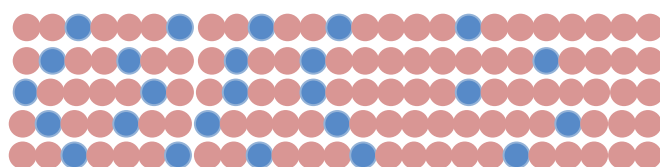


Figure 2.42 : Composition instantanée expérimentale (à gauche) et théorique (à droite) dans le copolymère ( $F_{AAEM}$ ) en fonction de la conversion globale ou de la longueur de la chaîne de copolymère. En rouge, la composition du mélange réactionnel au temps  $t=0$ .

Les courbes théorique et expérimentale n'ont pas les mêmes allures. En effet, expérimentalement l'incorporation de l'AAEM s'est produite en début de polymérisation contrairement à ce qui était prévu à partir des rapports de réactivité. Cette différence peut s'expliquer par l'approximation sur les valeurs  $Q$  et  $e$  du macromonomère. Celles-ci ont été prises identiques à celles du MMA qui est un monomère contrairement au PDMS-MA qui est un macromonomère. Cinétiquement, cela se traduit par une vitesse de copolymérisation du macromonomère PDMS-MA plus faible que celle considérée (copolymérisation avec le MMA) en raison de l'encombrement stérique généré par le macroradical et le PDMS-MA. Tout à fait logiquement, il en résulte un gradient de composition au sein du copolymère plus marqué que celui anticipé par la prédiction.

Prenons dans ce cas, un copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM) synthétisé par polymérisation RAFT de  $M_n = 15000$  g/mol et de composition molaire en unité CO<sub>2</sub>-phobe  $y = 20\%$ . On obtient ainsi la représentation de la Figure 2.43 qui permet de mieux visualiser l'architecture des copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM).



**Figure 2.43 : Représentation d'un copolymère à gradient poly(PDMS-MA-co-AAEM) de masse molaire 15 000 g/mol et  $y = 20\%$**

Le gradient de composition est plus faible que dans le cas du copolymère fluoré poly(FDA-co-AAEM) : le copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM) est par conséquent moins dissymétrique et son caractère amphiphile est *a priori* moins prononcé, ce qui peut avoir un impact sur sa capacité d'auto-assemblage (micelles).

#### 2.3.4.3 Synthèse du poly(PDMS-MA-co-VBPDE)

À notre connaissance, c'est la première fois que le copolymère poly(PDMS-MA-co-VBPDE) est préparé. Ici, plusieurs copolymères ont été synthétisés en faisant varier la masse molaire et le rapport des monomères. La polymérisation a été effectuée dans le TFT en présence de l'agent RAFT CPDB à 65°C pendant environ 24 heures. Le protocole détaillé est disponible en annexe.

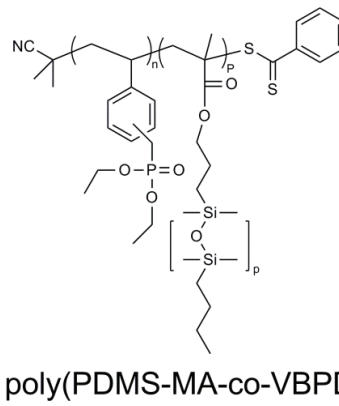


Figure 2.44 : Structure du poly(PDMS-MA-co VBPDE) synthétisé par polymérisation RAFT

Le mélange réactionnel au temps  $t = 0$  a été analysé par RMN<sup>1</sup>H (Figure 2.45) afin d'obtenir les valeurs des quantités de réactifs réelles. Après analyse du spectre, on retrouve bien les différents signaux correspondant aux PDMS-MA, VBPDE, TFT, CPDB et AIBN.

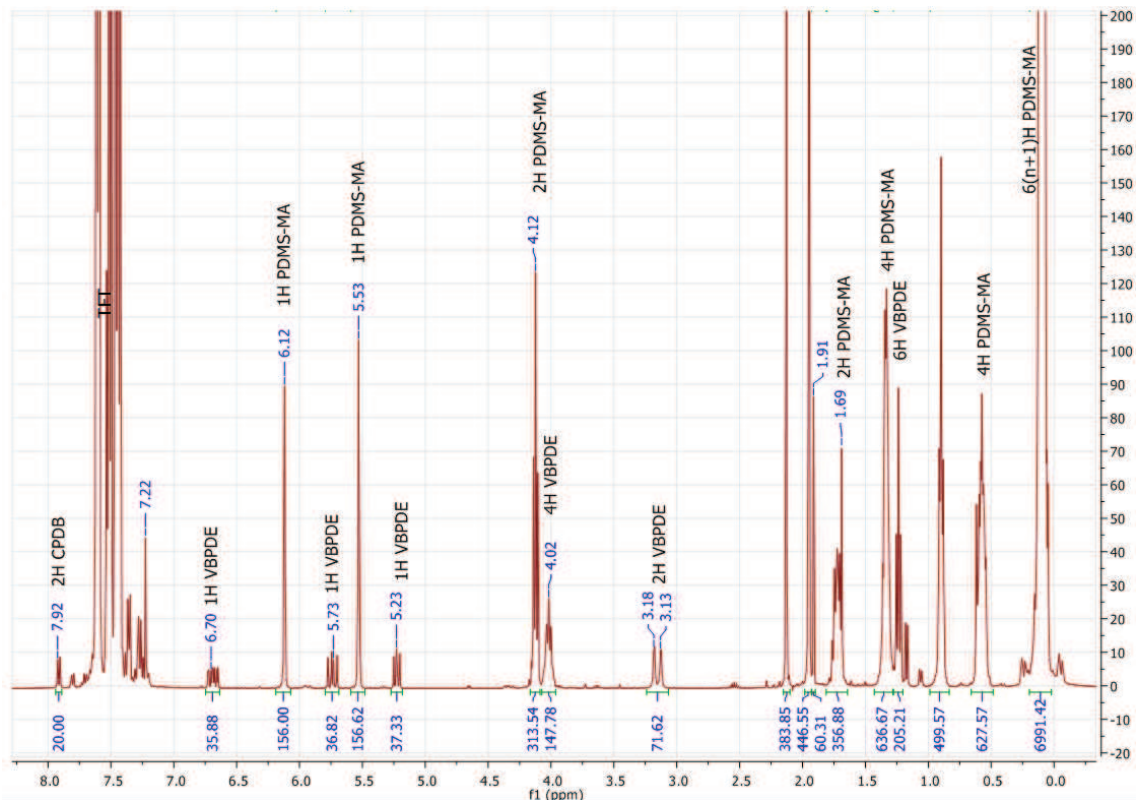


Figure 2.45 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du mélange réactionnel au temps  $t = 0$  de l'expérience SiV4 (1H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Les différents rapports entre réactifs ont été évalués et ont permis de déduire les valeurs visées du degré de polymérisation ( $DP_n^{visé}$ ) et de la fraction molaire en monomère VBPDE ( $y_{VBPDE}^{visé}$ ).

$$DP_n^{visé} = \frac{I_{PDMS-MA}^0 + I_{VBPDE}^0}{I_{CPDB}^0} \quad y_{VBPDE}^{visé} = \frac{I_{VBPDE}^0}{I_{PDMS-MA}^0 + I_{VBPDE}^0}$$

La masse molaire visée ( $M_n^0$ ) est calculée en utilisant la masse molaire moyenne du monomère ( $M_{monomère}^0$ ) :

$$M_{monomère}^0 = \gamma_{VBPDE}^{visé} \times M_{VBPDE} + (1 - \gamma_{VBPDE}^{visé}) \times M_{PDMS-MA}$$

$$M_n^{visée} = DP_n^{visé} \times M_{monomère}^0 + M_{CPDB}$$

En fin de polymérisation, les conversions du PDMS-MA et VBPDE sont calculées d'après le spectre RMN<sup>1</sup>H du brut réactionnel (Figure 2.46) :

$$\alpha_{PDMS-MA} = \frac{I_{poly(PDMS-MA)}}{I_{poly(PDMS-MA)} + I_{PDMS-MA}} \quad \text{et} \quad \alpha_{VBPDE} = \frac{I_{poly(VBPDE)}}{I_{poly(VBPDE)} + I_{VBPDE}}$$

$$I_{VBPDE} = \frac{I_{6,70 \text{ ppm}} + I_{5,73 \text{ ppm}} + I_{5,23 \text{ ppm}}}{3}$$

$$I_{PDMS-MA} = \frac{I_{6,15 \text{ ppm}} + I_{5,56 \text{ ppm}}}{2}$$

$$I_{poly(VBPDE)} = \frac{I_{3,12 \text{ ppm}}}{2}$$

Le signal caractéristique des protons en CH<sub>2</sub> en α de la fonction ester du motif PDMS-MA se répartit pour un copolymère avec des motifs styréniques, en 3 pics distincts selon l'environnement (triades) (annexe).

$$I_{poly(PDMS-MA)} = \frac{[I_{3,6-4,3 \text{ ppm}} - 4I_{poly(VBPDE)} - 2I_{PDMS-MA}]^{partie X} + [I_{3,5-3,8 \text{ ppm}} - 2I_{poly(VBPDE)}]^{partie Y} + [I_{2,4-3,5 \text{ ppm}}]^{partie Z}}{2}$$

On obtient des valeurs de conversions élevées et supérieures à 90% dans la plupart des copolymérisations (Tableau 2.11).

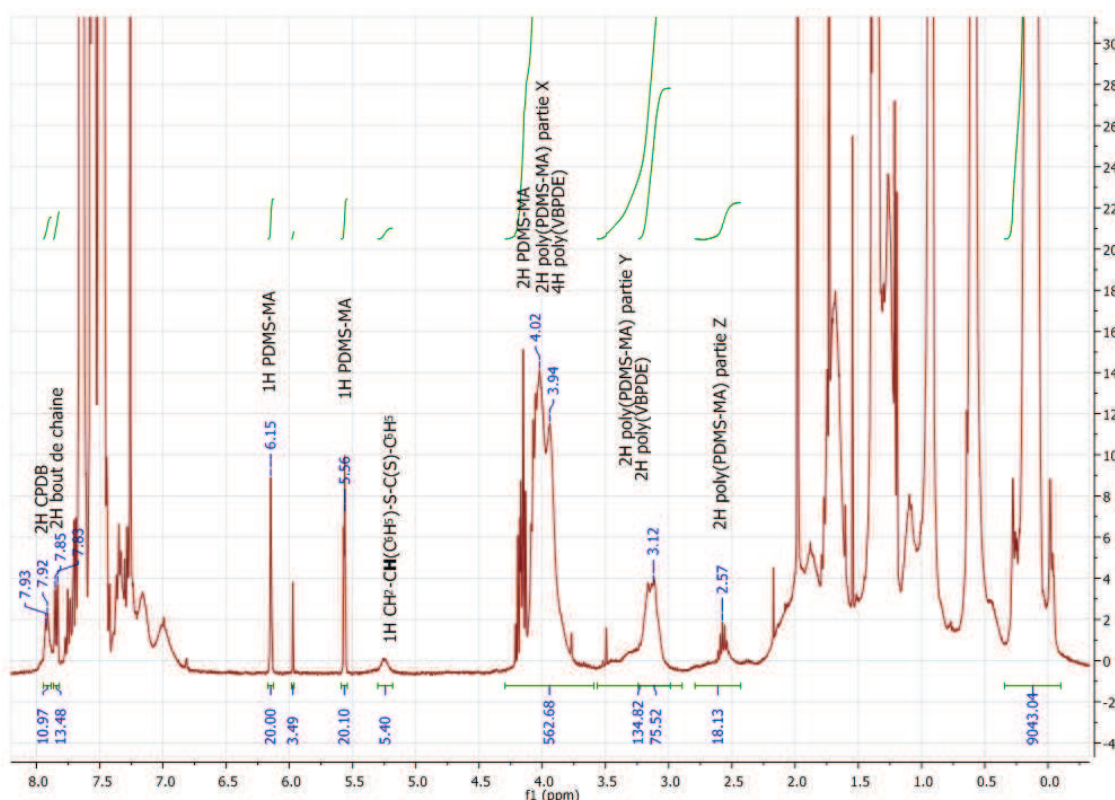


Figure 2.46 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du mélange réactionnel à la fin de la réaction (brut) de l'expérience SIV4 (<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Il est aussi possible de calculer la composition molaire ( $y_{VBPDE}^{brut}$ ) et massique ( $y'_{VBPDE}^{brut}$ ) des copolymères synthétisés.

$$y_{VBPDE}^{brut} = \frac{I_{poly(VBPDE)}}{I_{poly(VBPDE)} + I_{poly(PDMS-MA)}}$$

$$y'_{VBPDE}^{brut} = \frac{y_{VBPDE}^{brut} * M_{VBPDE}}{y_{VBPDE}^{brut} * M_{VBPDE} + (1 - y_{VBPDE}^{brut}) * M_{PDMS-MA}}$$

De plus, la masse molaire théorique est déterminée grâce aux valeurs de conversion des monomères.

$$M_n^{théorique} = (M_n^{visée} - M_{CPDB}) * y'_{VBPDE}^{visé} * \alpha_{VBPDE} + (M_n^{visée} - M_{CPDB}) * (1 - y'_{VBPDE}^{visé}) * \alpha_{PDMS-MA} + M_{CPDB}$$

Le produit précipité est analysé par RMN<sup>1</sup>H (Figure 2.47) et RMN<sup>31</sup>P (Figure 2.48), ce qui a permis de confirmer la structure du copolymère obtenu. Une attribution précise des signaux du copolymère précipité est disponible en annexe. Grâce au spectre, on peut aussi calculer la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n^{RMN}$ ) du copolymère en identifiant les signaux des bouts de chaîne. La composition du copolymère a également été vérifiée.

Pour obtenir un spectre sans pics de solvant dans la région aromatique, le dichlorométhane deutéré (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) a été utilisé. Ce qui a permis de déterminer plus aisément la contribution des motifs poly(VBPDE) au spectre. Ainsi,  $I_{poly(VBPDE)}$  devient :

$$I_{poly(VBPDE)} = \frac{I_{6,7-7,45 \text{ ppm}} - 2I_{\text{bout de chaîne}}}{4}$$

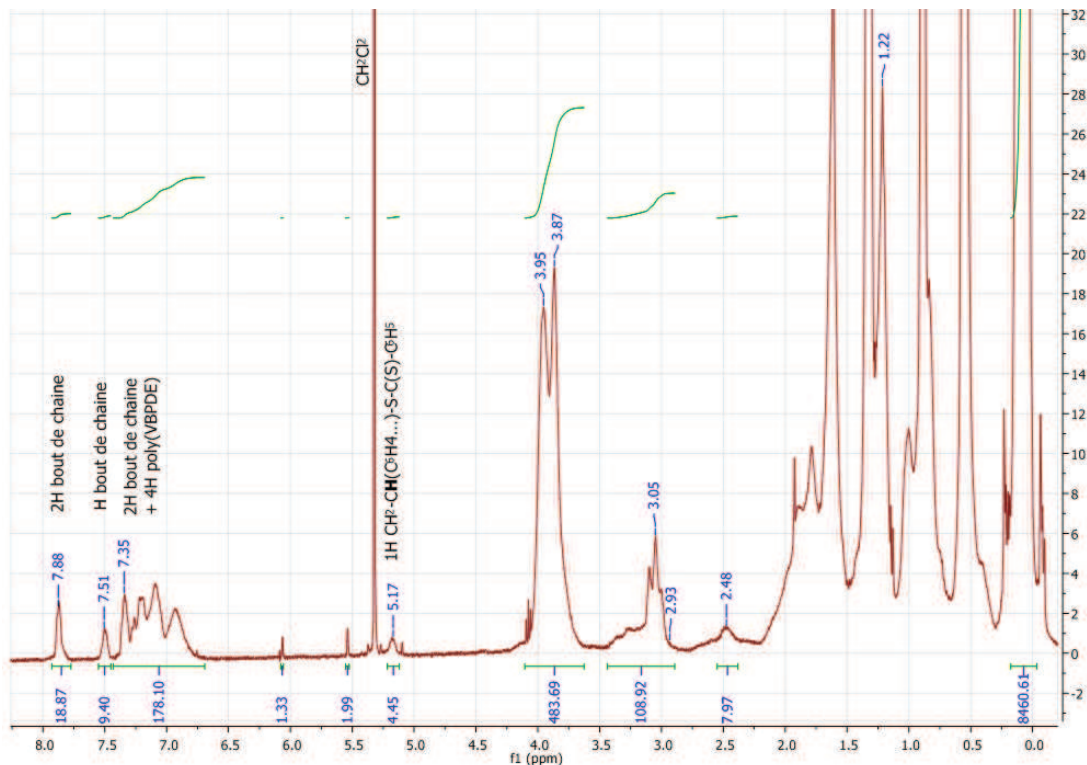


Figure 2.47 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du produit précipité de l'expérience SiV4 (1<sup>o</sup>H, 400MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Après précipitation dans le méthanol et lavage au méthanol, le polymère obtenu ne contient qu'une toute petite quantité de PDMS-MA (limite de détection, <1% par rapport aux

unités PDMS-MA). Le produit obtenu est d'une couleur rosée/rouge légèrement différente des produits poly(PDMS-MA) et poly(PDMS-MA-co-AAEM).

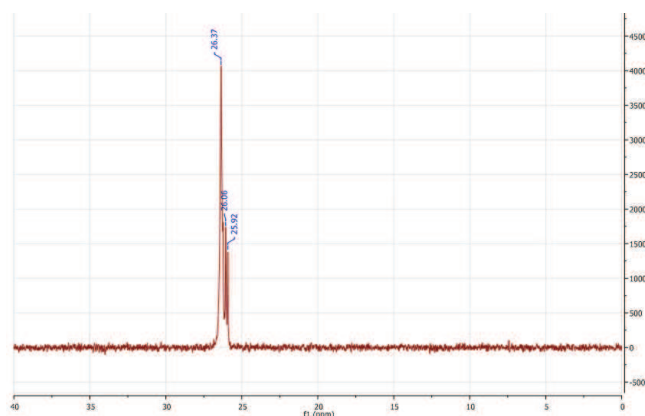


Figure 2.48 : Spectre RMN<sup>31</sup>P du produit précipité de l'expérience SiV4 (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz)

Le spectre RMN du phosphore <sup>31</sup>P du poly(PDMS-MA-co-VBPDE) donne un massif à 26 ppm. Il s'agit d'un massif avec plusieurs pics en raison des différences d'environnement présent dans le polymère (triades) et de la position méta ou para du groupe benzylique – CH<sub>2</sub>P(O)(OEt)<sub>2</sub> sur le cycle aromatique.

La CES THF a été utilisée pour déterminer la distribution des masses molaires des produits bruts et précipité ( $M_n^{\text{CES brut}}$ ,  $M_n^{\text{CES précipité}}$ , IP).

Les données relatives aux différentes expériences de polymérisation du PDMS-MA avec le VBPDE sont reportées dans le Tableau 2.11

Tableau 2.11 : Données des expériences de synthèses des copolymères poly(PDMS-MA-co-VBPDE)

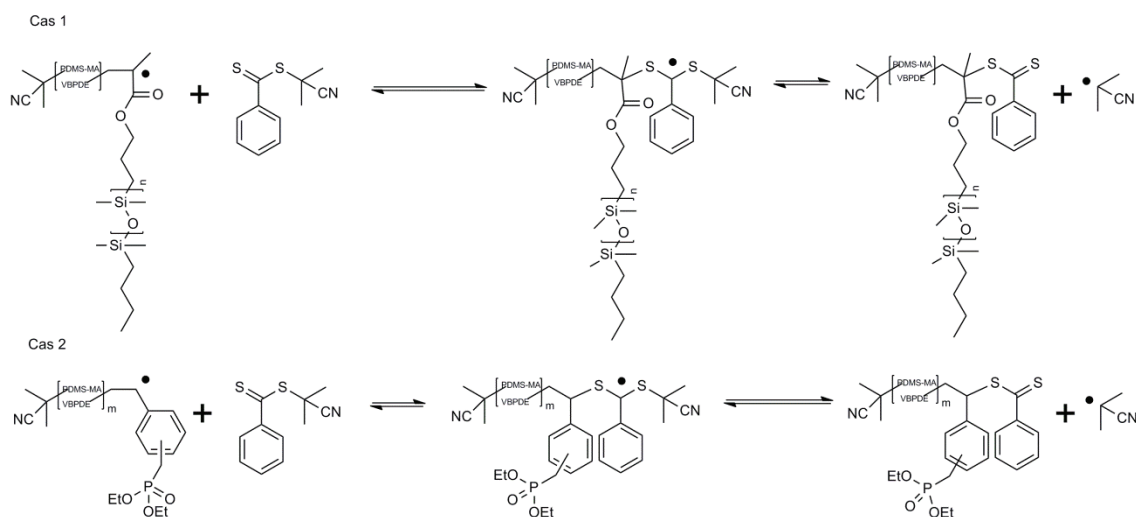
Expérience	$M_n^{\text{visée}}$ (g/mol)	$y_{\text{VBPDE}}^{\text{visée}}$ $y_{\text{VBPDE}}^{\text{visée}}$	$\alpha_{\text{VBPDE}}$	$\alpha_{\text{PDMS-MA}}$	$M_n^{\text{théorique}}$ (g/mol)	$e_{\text{CTA}}$ (%)	$M_n^{\text{théorique 2}}$ (g/mol)	$y_{\text{VBPDE}}^{\text{brut}}$ $y_{\text{VBPDE}}^{\text{brut}}$	$M_n^{\text{RMN}}$ (g/mol)	$y_{\text{VBPDE}}^{\text{précipité}}$ $y_{\text{VBPDE}}^{\text{précipité}}$	$M_n^{\text{CES brut}}$ (g/mol) IP	$M_n^{\text{CES précipité}}$ (g/mol) IP
SiV1	4 630*	26,0* 10,6	100	92	4 310*	96	4 490*	19,9 7,7	11 930	11,9 4,4	3 410 1,95	7 080 1,41
SiV2	5 010*	10,1* 3,7	100	91	4 600*	83	5 490*	11 4,0	14 730	3,6 1,3	4 520 1,80	7 690 1,30
SiV3	14 180°	9,6° 3,5	100	96,8	13 750°	94	14 620°	8,6 3,1	19 530	7,1 2,5	9 390 1,77	11 070 1,61
SiV4	11 840°	19,0° 8,0	100	91,6	11 050°	91	12 120°	14,4 5,4	15 400	18,1 7,6	7 850 1,42	9 620 1,34
SiV5	12 190°	18,9° 7,4	100	87,5	10 800°	100	10 800°	17,6 6,7	16 540	15,6 6,0	8 140 1,52	9 860 1,41
SiV6	12 250°	19,7° 7,8	83	61,6	7 830°	100	7 830°	19,3 7,5	11 540	20,4 8,1	5 550 1,31	7 660 1,17
SiV7	16 390°	20,8° 8,1	100	85,9	14 260°	100	14 260°	19,5 7,6	17 160	19,3 7,5	8 640 1,33	9 940 1,26
SiV8	16 610°	17,5° 6,7	100	95	15 850°	100	15 850°	12,6 4,6	19 290	15,0 5,2	10 190 1,53	11 350 1,40
SiV9	25 250°	18,7° 7,3	100	97	24 550°	100	24 550°	20,3 7,9	28 280	18,2 7,1	13 260 1,46	14 690 1,41
SiV10	7 580°	27,8° 12,5	93	64,8	5 250°	-	-	37,7 17,0	15 740	25,0 7,1	6 310 1,23	8 580 1,18

°en utilisant le rapport  $\frac{n_{\text{PDMS-MA}} + n_{\text{VBPDE}}}{n_{\text{CPDB}}}$  et  $\frac{n_{\text{PDMS-MA}}}{n_{\text{VBPDE}}}$  du rapport obtenu par RMN<sup>1</sup>H du mélange réactionnel au temps t = 0

\*en utilisant les rapports des masses pesées

Dans la majorité des expériences, la conversion du VBPDE est de 100% et celle du macromonomère PDMS-MA est aux environs de 90%. Les masses molaires théoriques sont inférieures aux masses molaires déterminées par analyse du bout de chaîne, ce qui montre que toutes les chaînes ne sont pas fonctionnelles. Il est aussi possible que dans certains cas, il y ait un fractionnement du produit lors de la précipitation dans le méthanol, les petites masses molaires sont alors éliminées car solubles dans le méthanol. Les analyses de CES confirment cette hypothèse : le  $M_n^{CES\ brut} < M_n^{CES\ précipité}$ . Les indices de polymolécularité des produits bruts sont compris entre 1,23 et 1,80 et majoritairement proches de 1,3-1,4. Le contrôle de la polymérisation est donc correct.

L'efficacité de l'agent RAFT est plus élevée que celle des expériences précédentes (synthèses de poly(PDMS-MA) et poly(PDMS-MA-co-AAEM)). La présence du comonomère styrénique VBPDE est un facteur déterminant. Comme discuté précédemment, la faible valeur d'efficacité du CTA était liée à l'équilibre « reversible chain-transfer » défavorable (Figure 2.49). En copolymérisation du PDMS-MA et VBPDE, l'équilibre peut avoir lieu avec un oligomère portant une unité PDMS-MA (cas 1) ou VBPDE (cas 2) en dernière position. Dans le cas 2, l'équilibre est largement déplacé dans le sens de la consommation du CTA, ce qui favorise la consommation du CTA ( $C_{tr}$  pour styrène/CPDB très élevée et supérieure  $C_{tr}$  CPBD/MMA<sup>161</sup>). De plus, le VBPDE réagit préférentiellement en début de polymérisation donc la probabilité d'avoir le cas 2 est supérieure à la fraction molaire en monomère VBPDE  $\gamma_{VBPDE}$ .



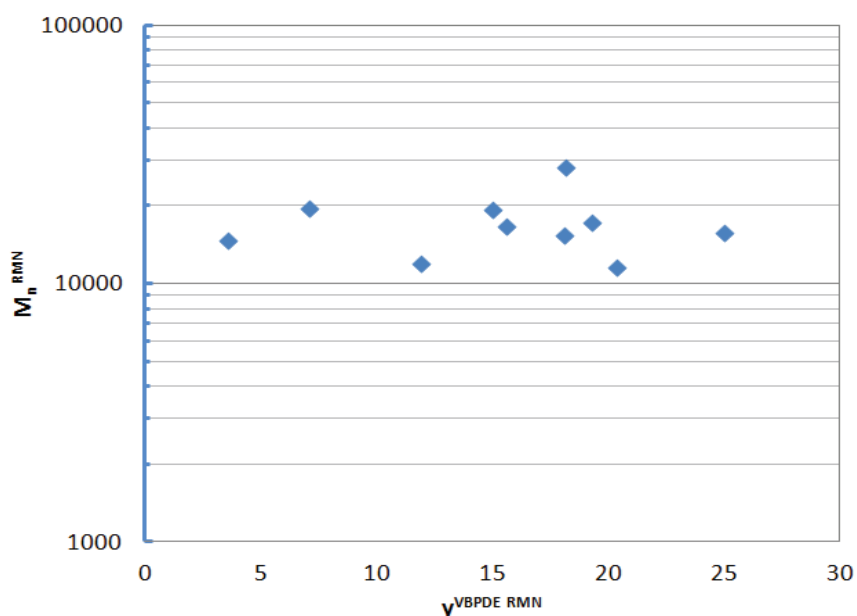
**Figure 2.49 : Equilibres « reversible chain transfer » pour la copolymérisation RAFT du PDMS-MA et VBPDE avec le CPBD et l'AIBN**

Un échantillon (SiV7) a aussi été analysé par CES triple détection afin d'obtenir une masse molaire réelle (Tableau 2.12). La  $M_n^{SEC\ absolue}$  est proche de la  $M_n^{théo\ 2}$  et de la  $M_n^{RMN}$ , ce qui confirme le caractère contrôlé de la copolymérisation.

**Tableau 2.12 : Valeurs des différentes masses molaires du produit SiV7**

Echantillon	$M_n^{théo}$	$M_n^{théo 2}$	$M_n^{RMN}$	$M_n^{SEC\ absolue}$ (IP)	$M_n^{SEC\ PS}$ (IP)	$y_{VBPDE}^{RMN}$
SiV7	14 260°	14 260°	17 160	15 890 (1,31)	9 940/ 10 360 (1,26) / (1,31)	20,9

Une gamme de copolymères poly(PDMS-MA-co-VBPDE) ayant des masses molaires comprises entre 10 000 et 30 000 g/mol et des compositions en unité CO<sub>2</sub>-phobe de 5 à 25% molaire (soit 2 à 10% massique) (Figure 1.50) est disponible pour l'étude du procédé de décontamination.



**Figure 2.50 : Représentation graphique des caractéristiques des copolymères poly(PDMS-MA-co-VBPDE) synthétisés**

L'architecture à gradient de ces copolymères poly(PDMS-MA-co-VBPDE)s a été caractérisée de la même manière que pour le copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM) (suivi cinétique en direct par RMN<sup>1</sup>H). Ainsi après traitement des données, la Figure 2.51 a été obtenue.



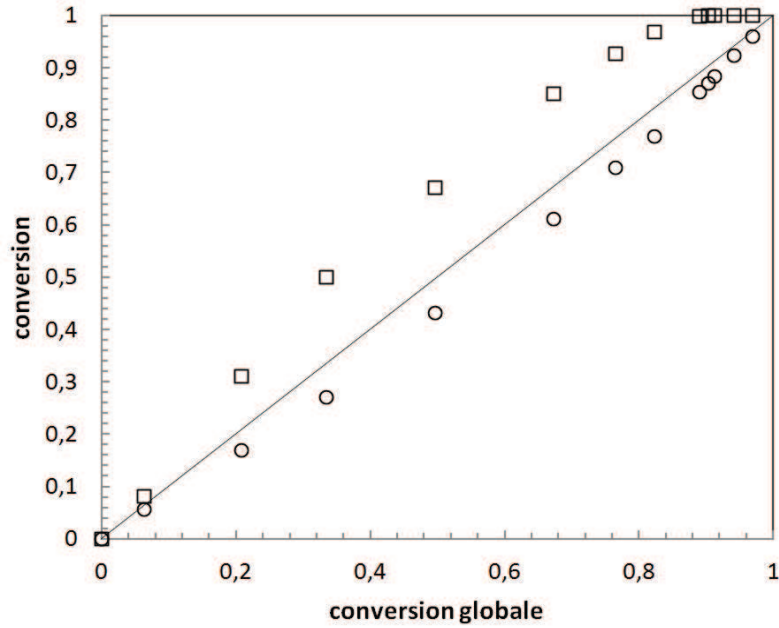


Figure 2.51 : Evolution des conversions individuelles des monomères durant la copolymérisation du VBPDE (□) et du PDMS-MA (○) en fonction de la conversion globale des monomères. La copolymérisation RAFT suivie par RMN<sup>1</sup>H en ligne a été amorcée par l'AIBN à 65°C dans le TFT avec une fraction molaire initiale  $[VBPDE]_0/([VBPDE]_0+[PDMS-MA]_0)=26\%$ ,  $[VBPDE + PDMS-MA]_0/[CPDB]_0 = 16$ ,  $[AIBN]_0/[CPDB]_0 = 0,30$

A partir de la Figure 2.51, la courbe de composition instantanée en motif VBPDE expérimentale est obtenue et présentée avec la courbe théorique ( $r_{PDMS-MA}=0,43$  et  $r_{VBPDE}=0,70$ ) en Figure 2.52.

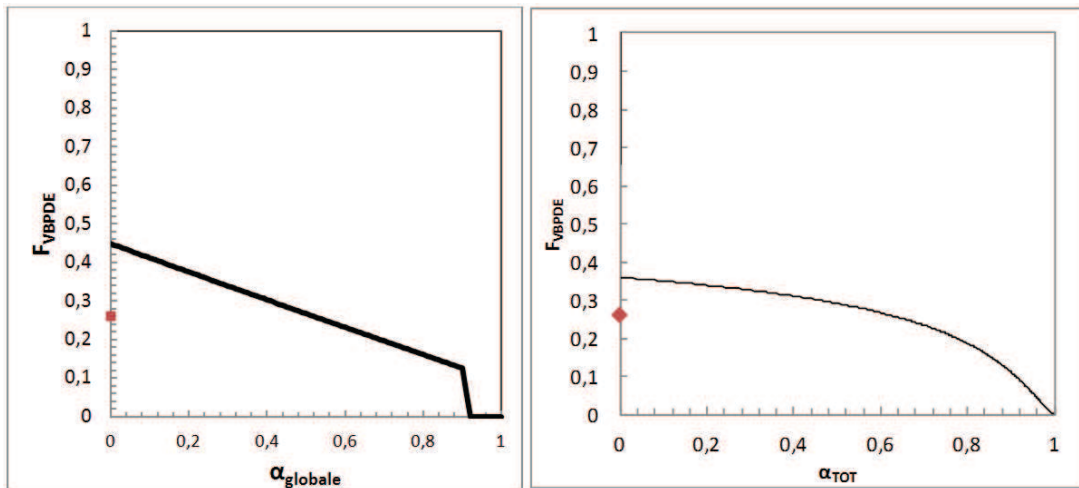
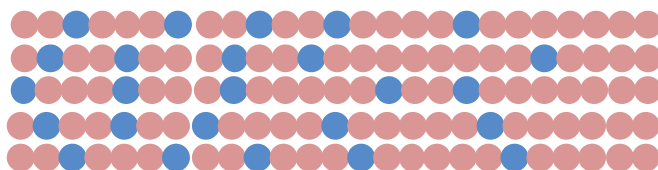


Figure 2.52 : Composition instantanée expérimentale (à gauche) et théorique (à droite) dans le copolymère ( $F_{VBPDE}$ ) en fonction de la conversion globale ou de la longueur de la chaîne de copolymère. En rouge, la composition du mélange réactionnel au temps  $t=0$ .

Comme ce qui avait été prédit, l'incorporation du VBPDE se fait en début de polymérisation. Comme dans le cas du copolymère (PDMS-MA-co-AAEM), le gradient de composition au sein du copolymère est plus marqué que prévu (en raison de la moindre réactivité du macromonomère PDMS-MA par rapport au modèle MMA qu'on a considéré pour la prédiction, comme évoqué précédemment).

À partir de la courbe expérimentale, un copolymère poly(PDMS-MA-co-VBPDE) représentatif est indiqué en Figure 2.53.

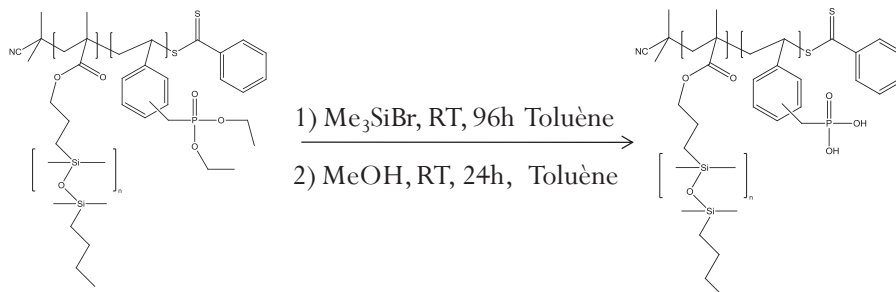


**Figure 2.53 : Représentation de copolymère à gradient poly(PDMS-MA-co-VBPDE) de masse molaire 15 000 g/mol et  $y = 20\%$**

L'intensité du gradient de composition du copolymère est similaire à celle du copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM). Le gradient est moins marqué que pour les copolymères fluorés de type poly(FDA-co-AAEM) et poly(FDA-co-VBPDE).

#### 2.3.4.4 Modification post-polymérisation du poly(PDMS-MA-co-VBPDE)

Par analogie avec la synthèse du poly(FDA-co-VBPDA),<sup>118</sup> la synthèse du poly(PDMS-MA-co-VBPDA) a été tentée par modification chimique du poly(PDMS-MA-co-VBPDE) en conditions douces (Figure 2.54).



**Figure 2.54 : Schéma de principe de la stratégie de synthèse du poly(PDMS-MA-co-VBPDA)**

Malheureusement, ce protocole mène à un produit gélifié qui s'avère insoluble dans les solvants conventionnels testés. Plusieurs autres méthodes de modification des esters phosphoniques en acides phosphoniques ont été testées sans succès :

- Une méthode employant du bromure de lithium (LiBr) afin de former le mono phosphonate de lithium.<sup>162, 163</sup> La modification n'a pas eu lieu que ce soit en masse (T=80°C), en dispersion aqueuse (T=80°C) et en solution organique (acétone à reflux) pendant 2 à 4 heures (aucune modification du spectre RMN<sup>31</sup>P n'a été observée).

- Une méthode en conditions plus sévères employant une solution d'HCl (1N) à reflux<sup>138</sup> mène à un produit gélifié.

Il semble que la partie PDMS soit fragilisée en présence d'acide (acide phosphonique) et forme des ponts de réticulation par redistribution des motifs PDMS<sup>164</sup> comme présenté sur la Figure 2.55. Il est donc peu probable de réussir à obtenir un copolymère contenant du PDMS et des acides phosphoniques.

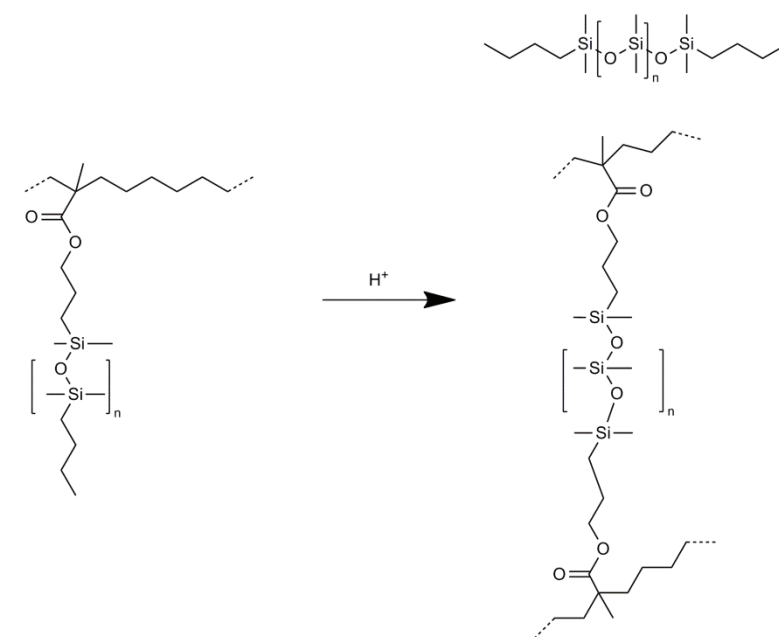


Figure 2.55 : Schéma de principe de la création de pont entre chaîne de copolymère

Notre stratégie s'est donc orientée vers la formation de phosphonate de sodium dans le but d'obtenir le poly(PDMS-MA-co-VBPDNa). Ainsi, une procédure semblable à celle employant des conditions douces (Figure 2.54) et en présence de carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ) en phase hétérogène a été utilisée (Figure 2.56). La première étape consiste en une silylation avec une dizaine d'équivalents de triméthylbromosilane (TMSBr) ( $Me_3SiBr$ ) durant 15h dans le toluène à température ambiante en présence de  $Na_2CO_3$  (39eq). La deuxième étape est une méthanolyse avec excès de méthanol durant 3 heures.

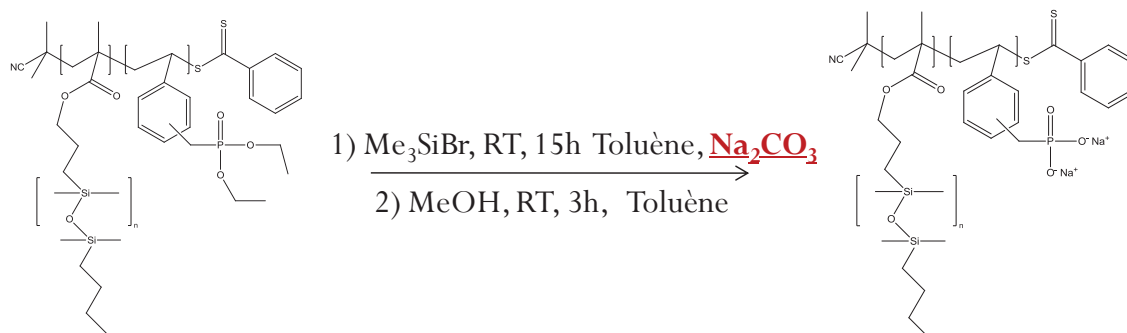
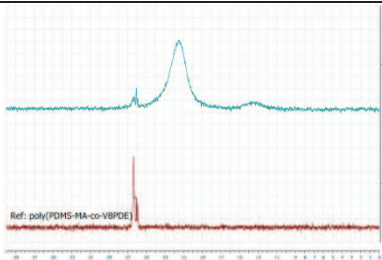
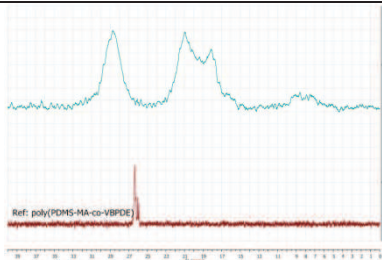


Figure 2.56 : Schéma de principe de la stratégie de synthèse du poly(PDMS-MA-co-VBPDNa)

Afin de confirmer l'intérêt de la présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , deux expériences ont été réalisées.

**Tableau 2.13 : Comparaison des expériences de synthèses de poly(PDMS-MA-co-VBPDNa) avec présence ou non de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .**

	Présence de $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Absence de $\text{Na}_2\text{CO}_3$
<b>Aspect du produit :</b>	Pate rouge/rosé	Gel orange
<b>Solubilité dans <math>\text{CDCl}_3</math></b>	Rapide et totale	Insoluble
<b>Spectre RMN<sup>31</sup>P</b>		
<b>Spectre RMN<sup>1</sup>H</b>	Disparition du pic caractéristique de l'ester (P-O- <b>CH</b> <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) Apparition d'un pic entre 2,5-3,0 ppm (eau)	Apparition d'un pic à 5,7 ppm non identifié

Le spectre de RMN<sup>31</sup>P permet d'observer une modification de l'environnement du phosphore. L'absence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  conduit à la formation de plusieurs espèces qui peuvent être le monoacide phosphonique, le diacide phosphonique et même des anhydrides phosphoniques. En présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , un seul signal majoritaire est observé et est probablement dû au phosphonate de disodium (il reste un peu de phosphonate de diéthyle). Le signal faible vers 13 ppm est sans doute caractéristique de l'espèce monosodium. Le spectre RMN<sup>1</sup>H (Figure 2.57) confirme la disparition du pic caractéristique du diester (P-O-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) et l'absence de pic caractéristique de l'acide phosphonique (~9-10 ppm). Sans  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , un pic non identifié fait son apparition. Le changement de couleur causé par la dégradation du bout de chaîne n'est pas observable en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pas de présence d'acide fort dans le milieu<sup>165</sup>). Enfin, les différences de solubilité des produits finaux sont un élément de plus confirmant le caractère bénéfique de l'emploi de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

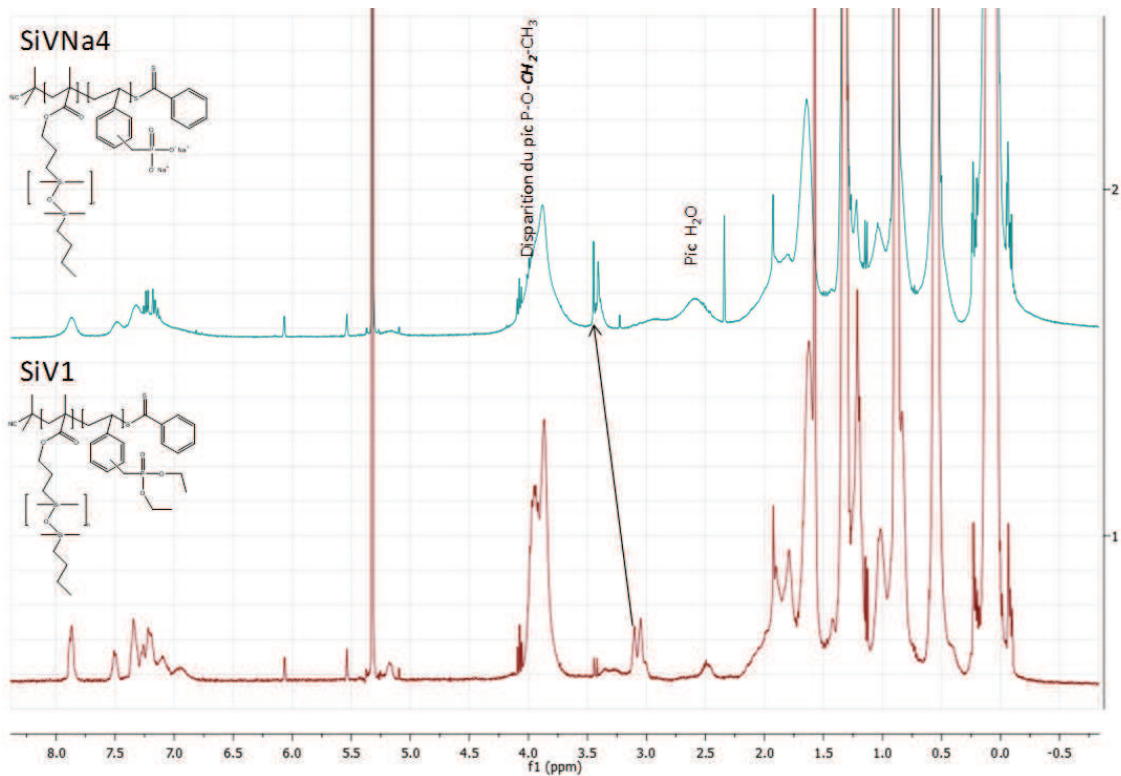


Figure 2.57 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du produit SiV1 et SiVNa4 (<sup>1</sup>H, 400MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Deux expériences tests ont été effectuées pour approfondir l'effet du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> :

- Une expérience de référence a été effectuée avec un homopolymère poly(PDMS-MA) dans les conditions de la synthèse précédente en présence de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Aucune dégradation du polymère n'a été observée par RMN<sup>1</sup>H et par SEC tandis que le produit se gélifie sans présence de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La présence d'acide fort dans le milieu réactionnel est avancée pour expliquer la dégradation. En effet, du méthanol résiduel (solvant de précipitation) dans l'homopolymère peut réagir avec le TMSBr selon Figure 2.58 et former HBr.



Figure 2.58 : Réaction entre le TMSBr et le méthanol

- L'homopolymère poly(VBPDE) a été modifié en présence de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le produit obtenu est soluble dans l'eau et il en résulte une solution aqueuse de pH=7-8. Le polymère précipite lorsque de l'acide (HCl 1N) est rajouté. Après lavage et séchage du précipité, le produit est insoluble dans l'eau et autres solvants organiques. Il faut ajouter une base (NaOH) pour former le sel de l'acide phosphonique et casser les ponts anhydrides potentiellement formés. Cette expérience avec l'homopolymère poly(VBPDE) confirme l'obtention du sel

de sodium et non de l'acide phosphonique en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lors de la modification chimique des phosphonates d'alkyles.

Le Tableau 2.14 présente les valeurs des masses molaires théoriques et  $\text{RMN}^1\text{H}$  des produits poly(PDMS-MA-co-VBPDNa) calculées à partir des valeurs du copolymère parent poly(PDMS-MA-co-VBPDE) (rem : les produits ioniques ayant des interactions spécifiques avec les colonnes de CES, leurs analyses par CES conventionnelle n'est pas recommandée pour ne pas endommager les colonnes).

**Tableau 2.14 : Données sur les expériences de synthèse du poly(PDMS-MA-co-VBPDNa)**

Expérience	Poly(PDMS-MA-co-VBPDE)	$M_n^{\text{théorique 2}}$ (g/mol)	$M_n^{\text{RMN}}$ (g/mol)	$y_{\text{VBPDNa}}^{\text{précipité}}$ $y'_{\text{VBPDNa}}^{\text{précipité}}$
SiVNa 11MCT028	SiV4	12 330	15 660	18,1 9,1
SiVNa 11MCT052	SiV8	16 030	19 510	15,0 6,3
SiVNa 11MCT063	SiV3	14 700	19 640	7,1 3,0
SiVNa 12MCT005	SiV1	4 540	12 050	11,9 5,3

$y_{\text{VBPDNa}}^{\text{précipité}}$  et  $y'_{\text{VBPDNa}}^{\text{précipité}}$  sont calculés à partir des valeurs  $y_{\text{VBPDE}}^{\text{précipité}}$  et  $y'_{\text{VBPDE}}^{\text{précipité}}$

La modification post-polymérisation du poly(PDMS-MA-co-VBPDE) ne permet pas d'obtenir le produit poly(PDMS-MA-co-VBPDNa). Néanmoins, nous avons réussi à synthétiser le poly(PDMS-MA-co-VBPDNa) qui pourra être caractérisé dans le  $\text{CO}_2$  dense et éventuellement testé dans le procédé de décontamination.

## 2.4 Récapitulatif des polymères synthétisés

Le Tableau 2.15 récapitule les différents copolymères synthétisés avec certaines caractéristiques. Pour les copolymères, les compositions molaires ( $y$ ) et massiques ( $y'$ ) les plus représentatives du produit final sont celles déterminées par  $\text{RMN}^1\text{H}$  sur le produit précipité. En ce qui concerne la masse molaire des polymères, la sélection des valeurs les plus fiables est plus délicate. Pour les homopolymères de poly(VAc), la masse molaire déterminée par SEC THF sera retenue car elle est représentative de la masse molaire réelle de l'échantillon (cf. coefficient Mark-Houwink). Pour les copolymères fluorés et silicés, les valeurs des masses molaires théoriques et  $\text{RMN}^1\text{H}$  ont été sélectionnées. La  $M_n^{\text{théorique 2}}$  est une prédiction de la polymérisation dans un cas idéal, en prenant en compte la conversion des monomères et l'efficacité de l'amorceur. Cette valeur est sans doute la valeur la plus représentative du produit. Néanmoins, il est intéressant de connaître les masses molaires déterminées par

RMN<sup>1</sup>H même si elles surestiment la masse molaire des copolymères. Pour quelques produits, les analyses par CES triple détection ont permis de valider le caractère contrôlé de la polymérisation et la pertinence des valeurs de masses molaires déterminées par RMN<sup>1</sup>H.

Tableau 2.15 : Récapitulatif des polymères synthétisés

polymère	référence	$M_n$ (g/mol)			$y^{RMN} / y'^{RMN}$ AAEM ou VBPDE (%)	Aperçu de l'architecture
		$M_n^{SEC} (I_p)$				
Poly(VAc)	PVAc1	10 520 (1,39)				
	PVAc2	6 950 (1,29)				
	PVAc3	4 710 (1,37)				
	PVAc4	2 010 (1,19)				
		$M_n^{théorique2}$	$M_n^{RMN}$	$M_n^{SEC\ absolue} (I_p)$		
Poly(FDA-co-AAEM)	FA1	15 760	22 950	-	14,6 / 6,6	
	FA2	15 800	14 000	-	20,2 / 9,5	
Poly(FDA-co-VBPDE)	FV1	13 200	12 500	-	18,0 / 9,7	
Poly(FDA-co-VBPDA)	FVA1	15 050	19 460	-	19,0 / 8,3	
	FVA2	15 080	19 840	-	18,9 / 8,2	
Poly(PDMS-MA)	Si1	7 590	11 720	-		
	Si2	15 830	16 280	17830 (1,16)		
	Si3	23 110	29 690	-		
Poly(PDMS-MA-co-AAEM)	SiA1	8 580	9 690	-	21,8 / 7,5	
	SiA2	11 730	15 080	-	20,9 / 7,1	
	SiA3	13 460	14 590	-	23,7 / 8,3	
	SiA4	14 180	14 270	-	20,6 / 7,0	
	SiA5	17 050	18 010	13620 (1,25)	20,9 / 7,0	
	SiA6	25 920	25 970	-	22,0 / 7,6	
	SiA7	61 530	31 870	-	17,5 / 6,2	
	SiA8	128 770	88 670	-	20,4 / 7,4	
	SiA9	16 260	20 230	-	10,6 / 3,6	
	SiA10	14 430	20 600	-	30,0 / 11,8	
Poly(PDMS-MA-co-VBPDE)	SiV1	4 310	11 930	-	11,9 / 4,4	
	SiV2	4 600	14 730	-	3,6 / 1,3	
	SiV3	14 615°	19 530	-	7,1 / 2,5	
	SiV4	12 120°	15 400	-	18,1 / 7,6	
	SiV5	10 803°	16 540	-	15,6 / 6,0	
	SiV6	7 828°	11 540	-	20,4 / 8,1	
	SiV7	14 264°	17 160	15890 (1,31)	19,3 / 7,5	
	SiV8	15 846°	19 290	-	15,0 / 5,2	
	SiV9	24 550°	28 280	-	18,2 / 7,1	
	SiV10	-	15 740	-	25,0 / 7,1	
Poly(PDMS-MA-co-VBPDNa)	SiVNa1	12 330	15 660	-	18,1 / 9,1	
	SiVNa2	16 030	19 510	-	15,0 / 6,3	
	SiVNa3	14 700	19 640	-	7,1 / 3,0	
	SiVNa4	4 540	12 050	-	11,9 / 5,3	

## 2.5 Conclusion

Une série d'homopolymères poly(VAc) a été synthétisée avec une distribution étroite des masses molaires. Ces homopolymères poly(VAc) seront caractérisés dans le CO<sub>2</sub> dense et les données acquises utilisées en modélisation thermodynamique dans la perspective d'une comparaison de la CO<sub>2</sub>-philie des différentes familles : polymères fluorés (PFDA), polymères siliciés (PDMS), polymères oxyhydrocarbonés (PVAc). Une gamme de copolymères fluorés et siliciés comportant des groupements complexants (acétoacétoxy, phosphonates d'éthyle, acides phosphoniques et phosphonates de sodium) a été synthétisée, à savoir : les poly(FDA-co-AAEM), les poly(FDA-co-VBPDE), les poly(FDA-co-VBPDA), les poly(PDMS-MA-co-AAEM), les poly(PDMS-MA-co-VBPDE) et les poly(PDMS-MA-co-VBPDNa). Les copolymères répondent aux critères de l'additif envisagé pour le procédé : présence de motifs CO<sub>2</sub>-phile (pour la solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense), présence de motifs CO<sub>2</sub>-phobe complexants (pour l'affinité avec le métal cobalt et l'amphiphilie) et d'une architecture à gradient (amphiphilie). Il faut noter que le caractère gradient est plus marqué dans les copolymères fluorés que dans les copolymères siliciés.

La synthèse de copolymères avec des motifs VBPDA est bien maîtrisée dans le cas des copolymères fluorés. En revanche, des réactions secondaires ont lieu dans le cas des copolymères siliciés. Pour s'affranchir de ces réactions secondaires, une nouvelle voie de synthèse a dû être proposée et nous a permis d'accéder à des motifs phosphonates de sodium VBPDNa.

La Figure 2.59 résume l'avancement réalisé durant ces travaux de thèse par rapport à notre expertise précédente.

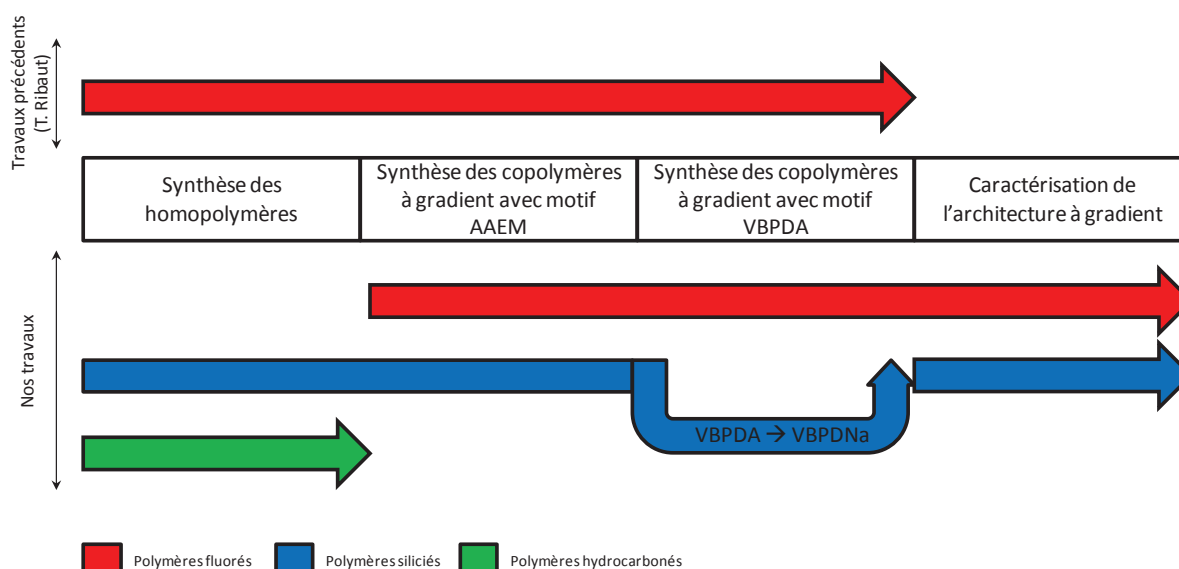


Figure 2.59 : Schéma récapitulatif des avancements sur la synthèse des additifs en fonction des familles de polymères



Le critère de solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense à des pressions raisonnables ( $P < 350\text{bar}$ ) est un paramètre déterminant que doivent satisfaire les copolymères pour être utilisables dans le procédé. Le prochain chapitre sera consacré à l'étude de la solubilité des copolymères en milieu CO<sub>2</sub> dense ainsi qu'à l'étude de leur auto-organisation.



## Chapitre 3 :

Étude du comportement des  
copolymères dans le CO<sub>2</sub> dense



## Chapitre 3 : Étude du comportement des copolymères dans le CO<sub>2</sub> dense

### 3.1 Introduction

Pour que l'additif (dans notre cas : le copolymère) soit efficace dans le procédé de décontamination, il doit être soluble dans la phase CO<sub>2</sub> dense. De plus, pour des raisons de coût des installations et de sécurité, il doit être soluble à faible pression et de préférence inférieure à 350 bar. Au-delà de cette valeur, le coût des installations augmente rapidement, notamment celui lié à la sécurité/sureté. L'objectif de ce chapitre est de déterminer les conditions de pression, température et concentration pour lesquelles les polymères synthétisés sont solubles et donc utilisables dans le procédé de décontamination. De plus, les copolymères ayant un caractère amphiphile, il est utile de connaître leur aptitude à s'auto-organiser en milieu CO<sub>2</sub> dense (micellisation).

Ce chapitre propose donc l'étude du comportement des polymères dans le CO<sub>2</sub> dense. En premier lieu, un bref état de l'art sur la solubilité des polymères dans le CO<sub>2</sub> dense est présenté. Puis, les diagrammes de phases pour les polymères synthétisés sont déterminés et discutés. Enfin, l'étude de l'auto-organisation des copolymères par diffusion de neutrons aux petits angles est abordée.

Pour ne pas alourdir le chapitre, les éléments concernant la modélisation thermodynamique des diagrammes de phases de l'homopolymère (poly(VAc)) et du copolymère (poly(FDA-co-VBPDE)) en milieu CO<sub>2</sub> dense sont fournis en annexes (modélisation PC-SAFT). Bien que non discutées dans le corps du chapitre, les informations obtenues dans cette étude de modélisation PC-SAFT constituent une base de données importante pour le futur.

Le positionnement de nos travaux par rapport à l'étude antérieure de T. Ribaut est résumé dans la Figure 3.1 :

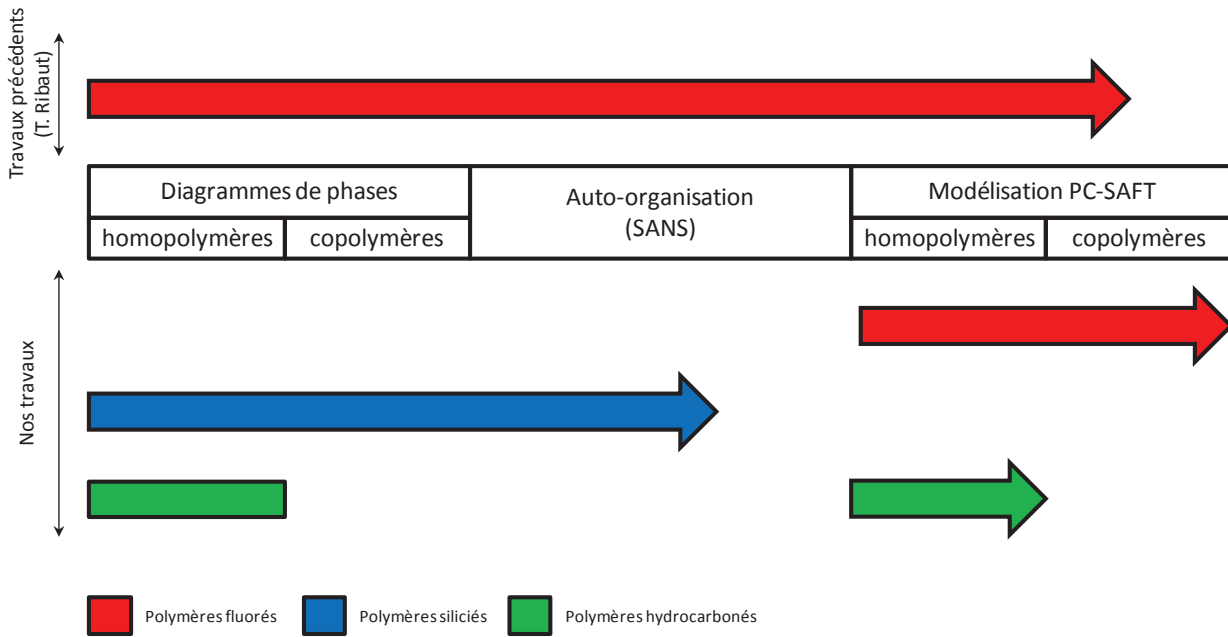


Figure 3.1 : Représentation schématique du positionnement de nos travaux sur le système polymère-CO<sub>2</sub> par rapport aux précédents.

## 3.2 État de l'art

### 3.2.1 Diagramme de phases de système binaire

Afin d'établir les diagrammes de phases de nos mélanges polymère-CO<sub>2</sub>, il est nécessaire de connaître le nombre de variables indépendantes du système ( $f$ ). La règle de phase de Gibbs permet de déterminer ce nombre pour un mélange de plusieurs composants.<sup>166</sup>

$$f = c - p + 2$$

Avec  $f$  : le nombre de variables indépendantes,  $c$  : le nombre de composants et  $p$  : le nombre de phases du système.

Ainsi pour un système binaire (dans notre cas : polymère et CO<sub>2</sub>), les régions monophasiques sont caractérisées par trois variables indépendantes ( $f = 2 - 1 + 2 = 3$ ). Il est à noter que plus le nombre de phases du système augmente, plus le nombre de variables indépendantes pour le caractériser diminue (système biphasique  $f = 2$ , système triphasique  $f = 1$ ). Il y aura donc au maximum trois variables indépendantes pour caractériser le système binaire. Ainsi, les diagrammes de phases binaires requièrent un espace tri-dimensionnel et généralement les coordonnées utilisées sont la température, la pression et une grandeur reflétant la composition du système. Dans notre cas, cette troisième grandeur est la fraction massique en polymère  $w$  (diagramme (T, P,  $w$ ) (Figure 3.2)).

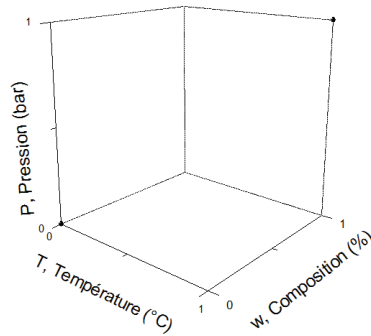


Figure 3.2 : Diagramme de phases binaire tridimensionnel.

En fixant l'un des trois paramètres, il est possible de représenter le diagramme de phases en deux dimensions. Il y a donc trois types de diagramme de phases bidimensionnel selon que la composition, la température ou la pression sont fixées (Figure 3.3).

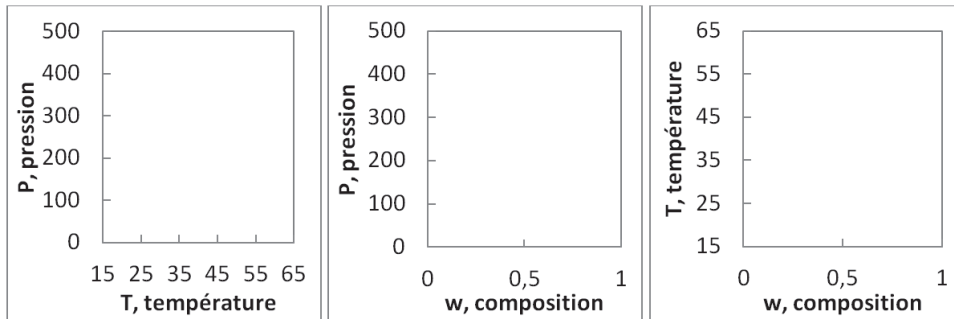


Figure 3.3 : Diagrammes de phases binaire bidimensionnel (avec une variable fixée dans chaque cas,  $w$ ,  $T$  et  $P$  respectivement de gauche à droite).

### 3.2.2 Diagramme de phases polymère-CO<sub>2</sub>

Le diagramme de phases d'un système polymère-CO<sub>2</sub> est généralement représenté à composition constante et est composé de plusieurs domaines (Figure 3.4).

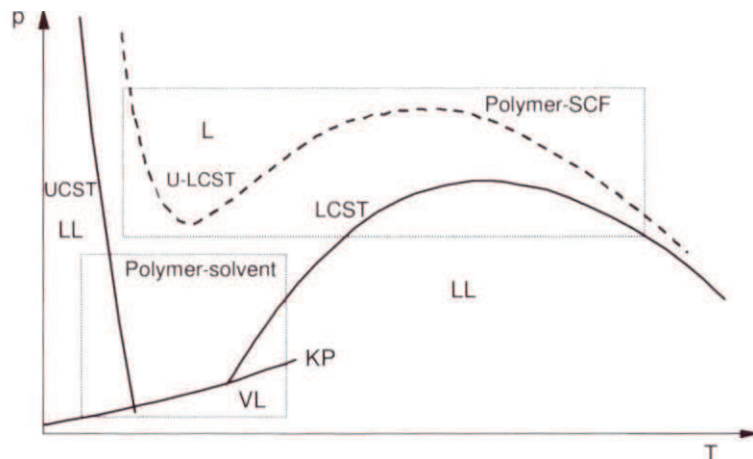


Figure 3.4 : Représentation schématique d'un diagramme de phases Pression-Température d'un mélange binaire polymère-solvant (trait plein) et polymère-fluide supercritique (pointillé).<sup>5</sup>

« L » correspond à un système monophasique liquide, « LL » à un système biphasique liquide-liquide et « LV » à un système bi-phasique liquide-vapeur. « KP » correspond au point critique du solvant. La température limite supérieure de solubilité (*Upper Critical Solution*

Temperature, UCST) est la température au-dessus de laquelle le système est homogène à une pression donnée. La température limite inférieure de solubilité (*Lower Critical Solution Temperature*, LCST) définit quant à elle la température en-dessous de laquelle le système est homogène. Dans le diagramme (P, T), l'ensemble des UCST et LCST forme donc des courbes.

La transition d'un système monophasique généralement transparent à un système diphasique opaque (L → LL) au niveau des courbes UCST ou LCST est appelée point de trouble (« *cloud point* »). La transition impliquant la formation d'une phase gazeuse (L → VL) est appelée « *bubble point* ».

L'allure des diagrammes de phases pression-composition (P, w) est la suivante (Figure 3.5) :

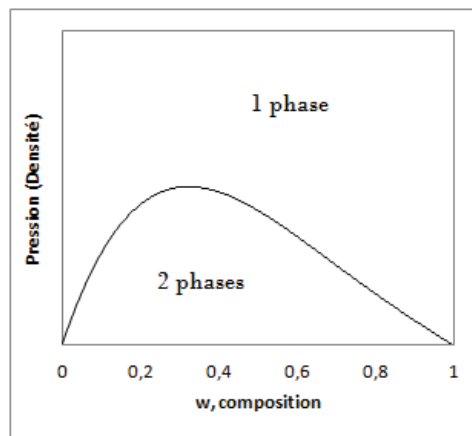


Figure 3.5 : Représentation schématique du diagramme de phases pression-composition d'un système polymère-CO<sub>2</sub> à une température donnée.

En remplaçant la pression par la densité du système on obtient la même allure. On peut observer sur le diagramme P-w la courbe de la pression limite supérieure de solubilité (*Upper Critical Solution Pressure*, UCSP) au-delà de laquelle le système est homogène.

Dans le diagramme de phases température-composition (T,w) (Figure 3.6), les deux courbes représentant l'UCST et la LCST peuvent être observées.

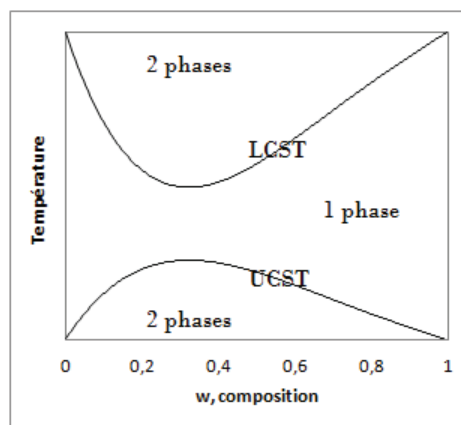


Figure 3.6 : Représentation schématique du diagramme de phases température-composition d'un système polymère-CO<sub>2</sub> à une pression donnée.



Dans la littérature, la pression et la température sont généralement utilisées comme coordonnées pour représenter les diagrammes de phases polymère-CO<sub>2</sub> (diagramme (P,T) à composition constante) (Figure 3.4).

### 3.2.3 Familles de polymères solubles dans le CO<sub>2</sub> dense

L'explication physicochimique de la CO<sub>2</sub>-philie de certains polymères par rapport à d'autres est délicate. Cependant, il est communément admis que les polymères ayant une solubilité élevée dans le CO<sub>2</sub> dense sont typiquement caractérisés par un squelette flexible, de faibles interactions entre les segments du polymère et un volume libre élevé (faible température de transition vitreuse T<sub>g</sub>), ainsi que des sites d'interactions acide-base de Lewis avec le CO<sub>2</sub> (ex : carbonyle, acétate). Il est à noter aussi que les molécules fluorées sont généralement plus solubles que leurs analogues oxyhydrocarbonés.

Il n'existe que quelques polymères solubles en milieu CO<sub>2</sub> dense dans des conditions modérées (T < 100°C et P < 350 bar).<sup>167</sup> On peut les regrouper en trois catégories :

- Les polymères fluorés

Certains polymères fluorés tels que les poly(éthers fluorés) (Figure 3.7,A), les poly((méth)acrylates de fluoroalkyle) (Figure 3.7,B) et les polymères styréniques à chaîne latérale fluorée (Figure 3.7,C) ont une très grande CO<sub>2</sub>-philie.<sup>121, 168-170</sup> Ils constituent la classe des polymères les plus CO<sub>2</sub>-philes connus actuellement. Notons cependant que tous les polymères fluorés ne sont pas forcément solubles dans le CO<sub>2</sub> dense. A titre d'exemple, le poly(tétrafluoroéthylène) PTFE (Teflon) n'est pas soluble dans le CO<sub>2</sub> dense, seuls les oligomères de faibles masses le sont (M<sub>n</sub> ~ 500g/mol ; 70°C / 350 bar).<sup>171</sup> Ceci est certainement dû au caractère cristallin du PTFE (T<sub>m</sub> ≈ 330°C).<sup>167</sup>

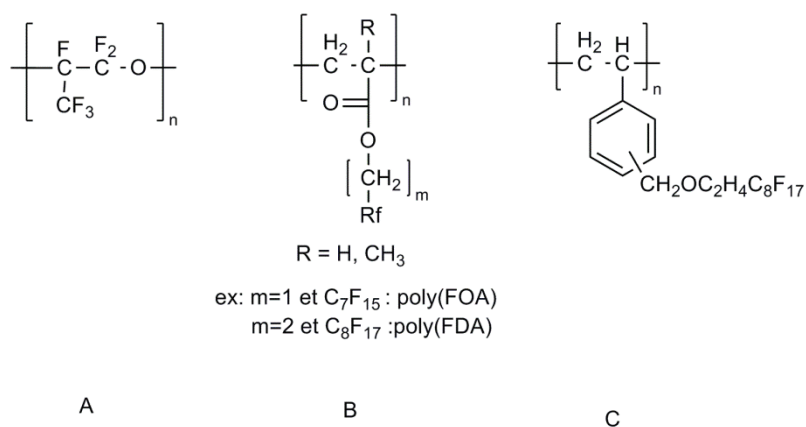
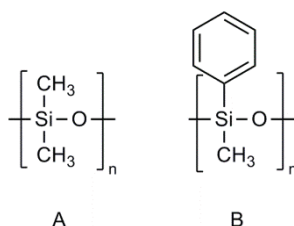


Figure 3.7 : Formules de polymères fluorés solubles dans le CO<sub>2</sub> dense (A. poly(éthers fluorés), B. poly((méth)acrylates de fluoroalkyle) et C. poly(perfluorooctyl-ethylenoxymethylstyrene)(PFDS)).

- Les polymères siliciés

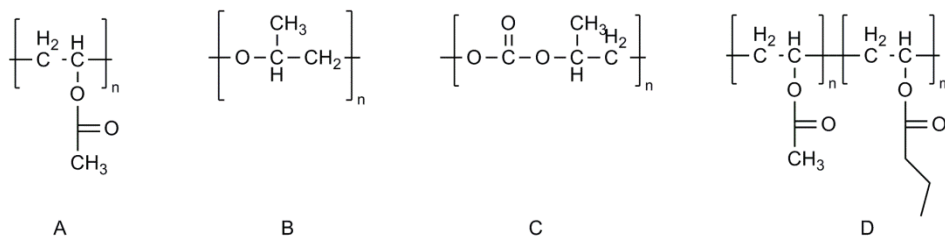
Les polymères siliciés tels que le poly(diméthyle siloxane) (PDMS) ou poly(méthylphénylsiloxane) (Figure 3.8) ont une bonne solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense.<sup>76, 172-179</sup>



**Figure 3.8 : Formules de polymères siliciés solubles dans le CO<sub>2</sub> dense (A. poly(diméthyle siloxane) et B. poly(méthylphénylsiloxane)).**

- Les polymères oxyhydrocarbonés

Les polymères oxyhydrocarbonés sont généralement solubles dans le CO<sub>2</sub> dense à des pressions relativement élevées ( $P > 500$  bar). Néanmoins, un petit nombre d'entre eux sont solubles à de plus faibles pressions. Il s'agit du poly(acétate de vinyle)<sup>180, 181</sup> (Figure 3.9,A), du poly(oxyde de propylène) (PPO) faible masse ( $M_n < 2000$  g/mol)<sup>180</sup> (Figure 3.9,B) et du poly(éther carbonate)<sup>182</sup> (Figure 3.9,C). Des copolymères d'acétate de vinyle et butyrate de vinyle (Figure 3.9, D) ont démontré une meilleure solubilité que leurs homopolymères respectifs.<sup>104, 183</sup>



**Figure 3.9 : Formules de polymères oxyhydrocarbonés solubles dans le CO<sub>2</sub> dense (A. poly(acétate de vinyle), B. poly(oxyde de propylène), C. poly(éther carbonates) et D. copolymères d'acétate de vinyle et butyrate de vinyle).**

Afin de mieux percevoir les différences de solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense, un graphique reprenant les points de trouble de nombreux polymères issus de ces trois familles a été réalisé.<sup>88, 168, 179, 180, 184</sup>

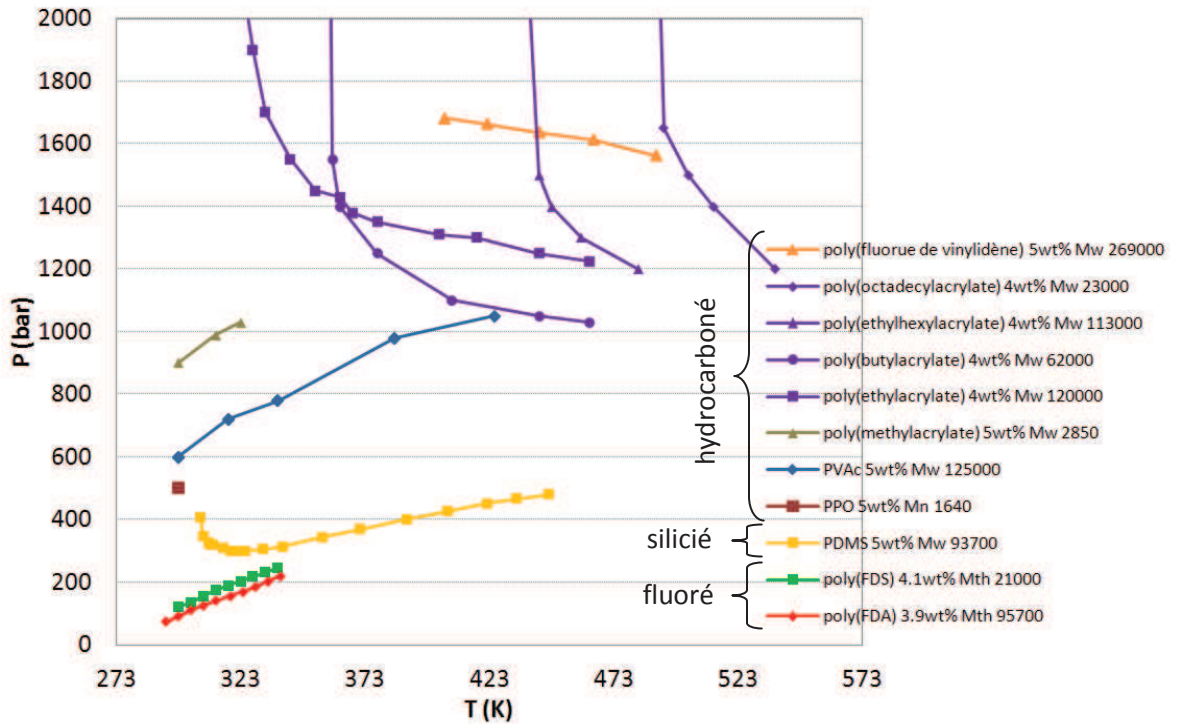


Figure 3.10 : Points de trouble dans le CO<sub>2</sub> dense de différents polymères à w ≈ 5%.

La Figure 3.10 permet d'observer des différences de solubilité entre les trois familles de polymères. Il faut préciser que les masses molaires ne sont pas constantes d'un polymère à l'autre, ce qui peut rendre certaines comparaisons délicates puisqu'en général la solubilité d'un polymère dans le CO<sub>2</sub> dense sera d'autant plus faible que sa masse molaire est élevée. On peut néanmoins proposer un classement global : les polymères fluorés sont les plus solubles dans le CO<sub>2</sub> dense, suivis par les polymères siliciés et enfin par les polymères oxyhydrocarbonés (Figure 3.11).

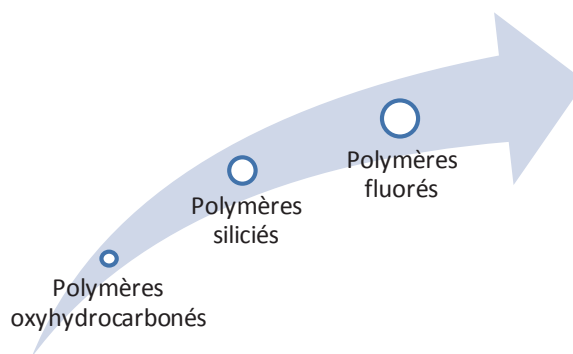


Figure 3.11 : Tendance de la solubilité des polymères dans le CO<sub>2</sub> dense.

### 3.2.4 Paramètres influençant la solubilité des polymères dans le CO<sub>2</sub> dense

Une revue de Kirby et Mc Hugh<sup>167</sup> décrit les différents paramètres et phénomènes régissant la solubilité des polymères dans le CO<sub>2</sub> dense. De manière synthétique, quelques paramètres importants peuvent être mis en avant.

- La masse molaire du polymère,  $M_n$

Une augmentation de la masse molaire du polymère se traduit par une augmentation de la pression de trouble et donc une diminution de la solubilité du polymère (Figure 3.12). L'effet est plus ou moins notable selon la nature du polymère. Pour le PVAc et le PDMS l'effet sera bien marqué, tandis que la pression de trouble ne variera que très peu en fonction de la masse molaire pour un poly(fluroalkyle acrylate). Ainsi se pose la question de la polymolécularité ( $I_p$ ) du polymère (distribution des masses molaires). La polymolécularité ( $I_p$ ) dépend des méthodes de synthèse et de purification des polymères. Lors de la transition d'un système transparent monophasique à un système diphasique trouble, les plus grandes chaînes démangent en premier. Ainsi, plus l'échantillon a une polymolécularité élevée et plus la transition de phase s'effectue graduellement. En d'autres termes, la détermination du point de trouble d'un échantillon de polymère sera d'autant plus nette que sa polymolécularité est faible.

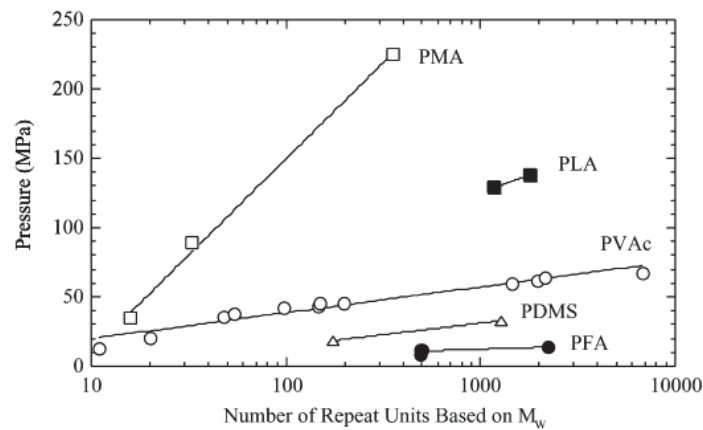


Figure 3.12 : Pressions de trouble à  $T=298K$  ( $25^\circ C$ ) et  $w = 5\%$  de différents polymères en fonction de leur masse molaire (nombre d'unité répétitive) : PMA (poly(acrylate de méthyle)), PLA (poly(acide lactique)), PVAc, PDMS, PFA (poly(heptadecafluorodecyl acrylate)).<sup>180</sup>

- La concentration ou composition du système en polymère,  $w$

La concentration en polymère dans le CO<sub>2</sub> dense ou la composition du système ( $w$ ) a un effet sur la pression de trouble (Figure 3.13). Comme le montre la Figure 3.5, une augmentation de la concentration en polymère peut se traduire soit par augmentation ou une diminution de la pression de trouble. Dans la zone de faible concentration, le polymère peut être considéré comme le soluté du CO<sub>2</sub> dense, plus on augmente la proportion de polymère plus la pression de trouble augmente. Dans la zone de plus haute concentration, le CO<sub>2</sub> peut être considéré comme le soluté dans le système CO<sub>2</sub>-polymère. Dans cette zone le CO<sub>2</sub> gonfle

le polymère et ainsi une augmentation de la proportion de polymère dans le système se traduit par une diminution de la pression de trouble.

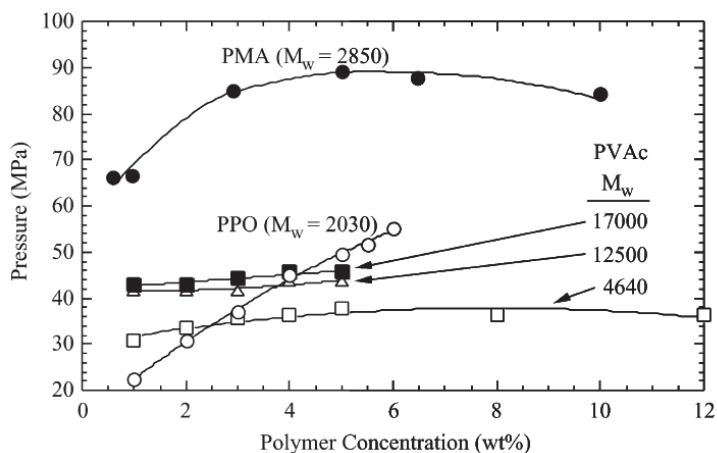


Figure 3.13 : Pression de trouble à  $T = 25^{\circ}\text{C}$  de différents polymères en fonction de la concentration  $w$ .<sup>180</sup>

D'autres paramètres jouent aussi un rôle dans la solubilité des polymères :<sup>167</sup> l'architecture des polymères, la ramification des chaînes (chain branching) (augmentation du volume libre), les effets de bout de chaîne ou encore l'ajout de co-solvant.

### 3.2.5 Technique de détermination expérimentale des diagrammes de phases

La détermination expérimentale des diagrammes de phases CO<sub>2</sub>-polymère a été effectuée par mesure de points de trouble. Cette technique a été décrite dans la littérature.<sup>76, 89, 90, 167</sup> Le montage expérimental utilisé (Figure 3.14) est composé d'une cellule haute pression à volume variable (volume maximal de 15 mL) équipée d'une fenêtre en saphir (pression de service de 550 bar, Top Industrie). La cellule est équipée d'un capteur de pression, d'un thermocouple et d'un disque de rupture (550 bar). La régulation de la température s'effectue par circulation d'un mélange eau/éthylène glycol dans la « double enveloppe » de la cellule grâce à un bain thermostaté (Lauda RE206). La pression est ajustée par modification du volume de la cellule. La cellule est connectée en amont à une pompe seringue (ISCO 260D de 266 mL) régulée en pression et température pour le remplissage en CO<sub>2</sub> dense. L'agitation au sein de la cellule est assurée par un barreau aimanté.

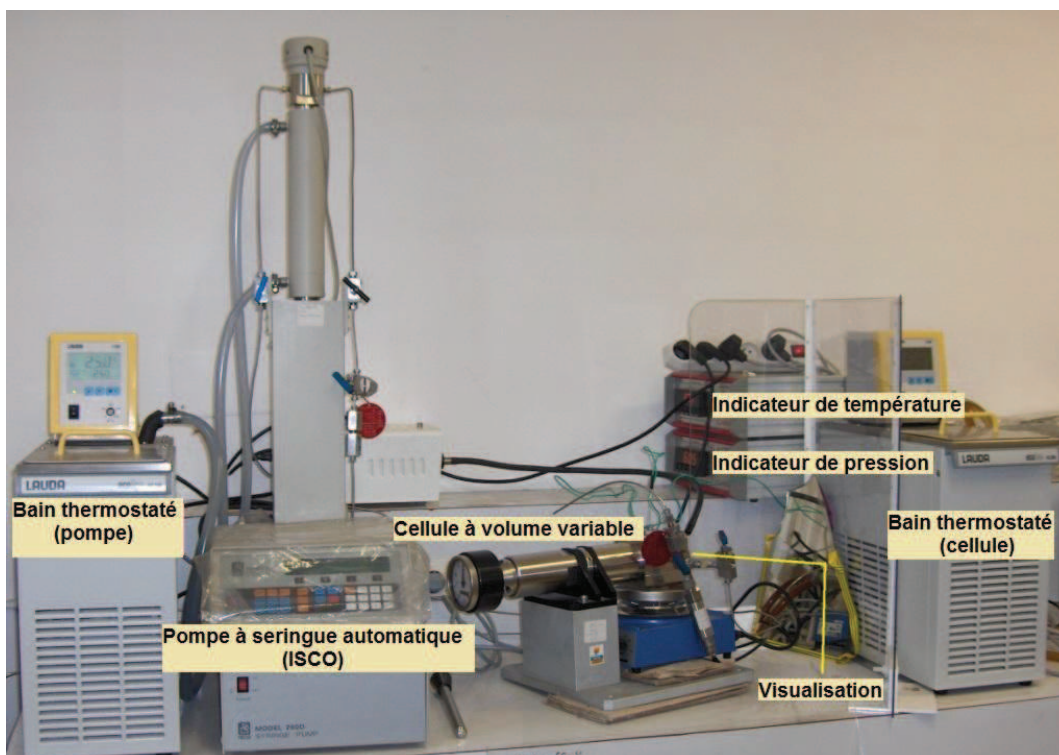


Figure 3.14 : Photographie du montage de détermination des diagrammes de phases polymère-CO<sub>2</sub>.

Le polymère est introduit dans la cellule préalablement réglée à  $V = 6,40$  mL (position 26 du compte-tour du piston mobile). La cellule est ensuite remplie de CO<sub>2</sub> liquide à environ 25°C et 110-130 bar. Le point de trouble pour une température donnée est défini comme la transition entre le domaine monophasique (transparent) et le domaine bi-phasique (trouble). Ainsi, ce point est déterminé par l'apparition de la turbidité du mélange lors de la diminution de la pression (augmentation du volume de la cellule grâce au piston mobile). Le point de trouble est déterminé pour différentes températures entre 20°C et 60°C.

Pour faciliter la lecture des diagrammes de phases, les échelles de tous les graphiques ont été fixées de 0 à 550 bar et de 15°C à 65°C.

### 3.3 Diagrammes de phases des polymères oxyhydrocarbonés synthétisés

#### **3.3.1 Poly(VAc)**

Des points de trouble d'homopolymères poly(VAc) ont déjà été présentés dans la littérature.<sup>168, 180, 183, 185</sup> Néanmoins, pour avoir des données plus précises nécessaires à la modélisation thermodynamique (présentée en annexe), l'influence de la masse molaire et de la concentration sur les diagrammes de phases des homopolymères poly(VAc) synthétisés a été étudiée.

3.3.1.1 Influence de la masse molaire,  $M_n$

La Figure 3.15 montre que la masse molaire a une influence très significative sur la pression de trouble du poly(VAc). En effet, on peut remarquer une différence d'environ 200 bar entre le polymère de  $M_n = 2010$  g/mol et celui à  $M_n = 10520$  g/mol.

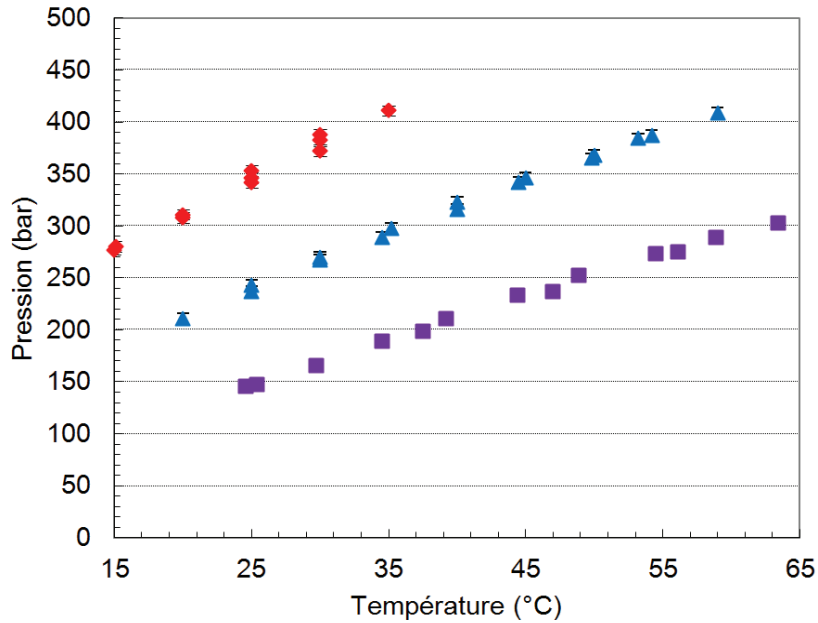


Figure 3.15 : Diagramme de phases des homopolymères poly(VAc) synthétisés,  $M_n = 10520$  g/mol  $w = 0,30\%$  (PVAc1) (♦),  $M_n = 4710$  g/mol  $w = 0,29\%$  (PVAc3) (▲),  $M_n = 2010$  g/mol  $w = 0,29\%$  (PVAc4) (■).

3.3.1.2 Influence de la concentration,  $w$

Dans ce cas, la Figure 3.16 montre une influence plus modérée de la concentration sur la pression de trouble du polymère à 2010 g/mol. Une variation d'environ 50 bar est observée lorsque la concentration passe de  $w = 0,16\%$  à  $w = 0,59\%$ .

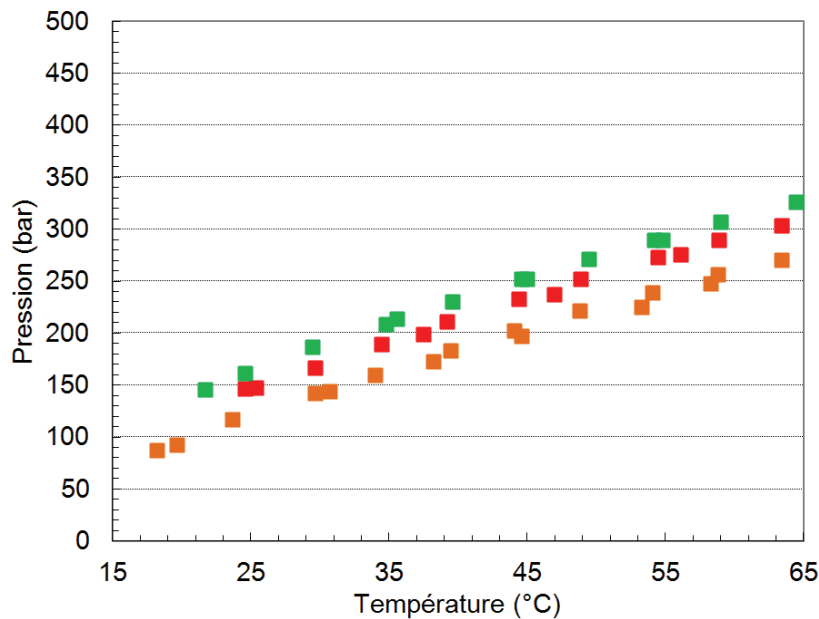


Figure 3.16 : Diagramme de phases des homopolymères poly(VAc) synthétisés,  $M_n = 2010$  g/mol (PVAc4),  $w = 0,16\%$  (■)  $w = 0,29\%$  (■) et  $w = 0,59\%$  (■).

### 3.4 Digramme de phase des polymères siliciés synthétisés

#### 3.4.1 Poly(PDMS-MA)

Le diagramme de phase des poly(PDMS-MA) obtenu (Figure 3.17) montre qu'une augmentation de la masse molaire entraîne une augmentation de la pression de trouble (à  $w \approx 0,2\%$ ). Ce résultat est en accord avec la tendance décrite dans la littérature pour les polymères siliciés (PDMS) (Figure 3.12).

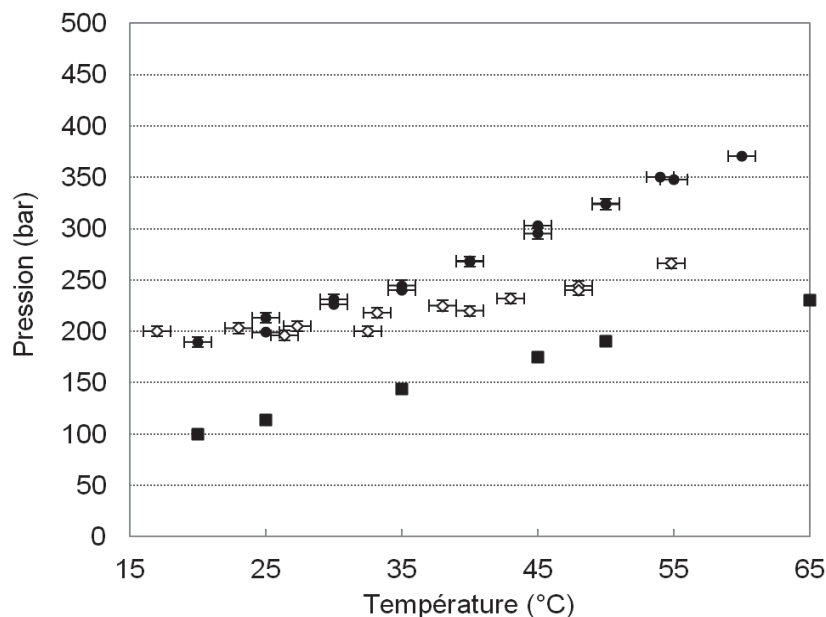


Figure 3.17 : Diagramme de phases des homopolymères poly(PDMS-MA).  $M_n = 28200$  g/mol  $w = 0,15\%$  (Si4) (●)  $M_n = 15830$  g/mol  $w = 0,18\%$  (Si2) (◇) ; PDMS :  $M_n = 13000$  g/mol,  $w = 0,2\%$  (■) (Harrison et al.<sup>186</sup>).

On peut remarquer qu'entre 15°C et 55°C, les homopolymères poly(PDMS-MA) sont solubles en dessous de 350 bar (pression limite du procédé) pour des masses molaires allant jusqu'à environ 30 000 g/mol. Les poly(PDMS-MA) ont *a priori* des pressions de troubles plus élevées que les PDMS pour une concentration donnée (cf. PDMS (■) Figure 3.17). L'augmentation du volume libre en passant d'une architecture linéaire (PDMS) à une architecture greffée (poly(PDMS-MA)) n'augmente donc pas la solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du poly(PDMS-MA) a été mesurée et est similaire au PDMS ( $\sim 120^\circ\text{C}$ ), ce qui ne peut donc pas expliquer la moins bonne solubilité du poly(PDMS-MA). Cette perte de solubilité est peut être due à la différence de quantité de fonction siloxane entre le poly(PDMS-MA) et le PDMS sachant que la CO<sub>2</sub>-philie est apportée par les fonctions siloxanes. En effet, pour une même masse molaire, il y a 30% de plus de fonctions siloxanes dans le PDMS par rapport au poly(PDMS-MA)).



### 3.4.2 Poly(PDMS-MA-co-AAEM)

L'influence de la masse molaire, de la composition et de la concentration sur les diagrammes de phases des copolymères à gradient poly(PDMS-MA-co-AAEM) synthétisés a été étudiée.

#### 3.4.2.1 Influence de la masse molaire, $M_n$

Les diagrammes de phases pour les copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM) de différents  $M_n$  ont été obtenus ( $y \approx 20\%$  et  $w \approx 0,20\%$ ) (Figure 3.18).

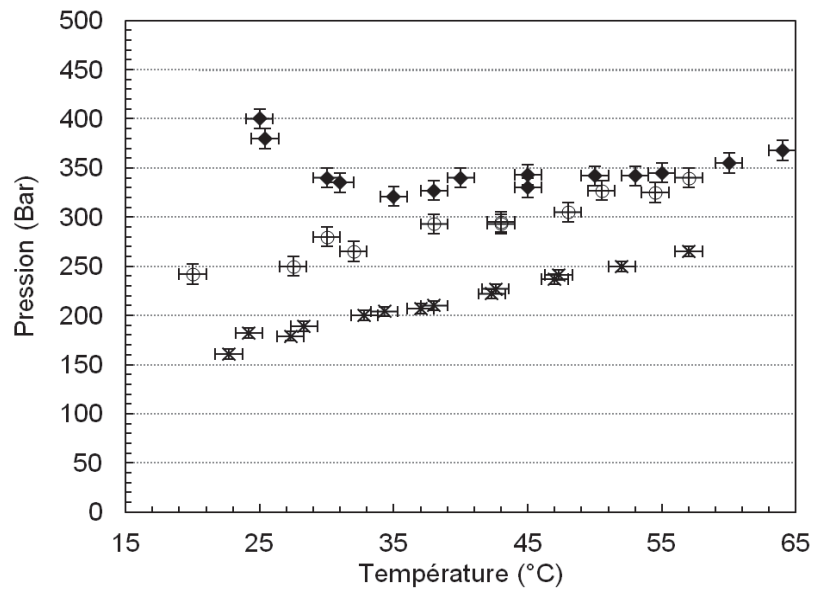


Figure 3.18 : Diagramme de phases des copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM),  $M_n = 18000$  g/mol  $y = 20,9\%$   $w = 0,19\%$  (SiA5) (×),  $M_n = 31900$  g/mol  $y = 17,5\%$   $w = 0,20\%$  (SiA7) (○)  $M_n = 88700$  g/mol  $y = 20,4\%$   $w = 0,21\%$  (SiA8) (◆).

On peut remarquer une influence significative de la masse molaire du copolymère sur la pression de trouble. Une augmentation de la masse molaire à composition constante entraîne une augmentation de la pression de trouble. En effet, une différence allant de 100 à 200 bar entre le copolymère de  $M_n = 18000$  g/mol et celui à  $M_n = 88700$  g/mol peut être observée. Pour une application de ces copolymères dans un procédé à  $P < 350$  bar, il est donc préférable de travailler avec des copolymères de masse molaire inférieure à 30000 g/mol.

#### 3.4.2.2 Influence de la concentration, $w$

La concentration est un autre paramètre important dans la mise au point d'un procédé. C'est pourquoi son influence sur la solubilité dans le CO<sub>2</sub> a aussi été étudiée. Le diagramme de phases pour le copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM) de  $M_n = 14300$  g/mol et  $y = 20,6\%$  a été obtenu (Figure 3.19).

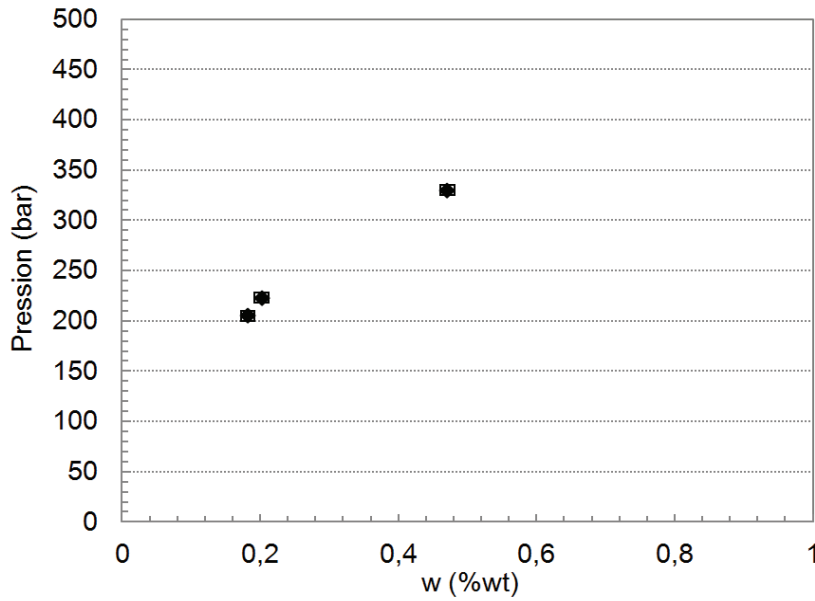


Figure 3.19 : Diagramme de phases d'un copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM),  $M_n = 14300$  g/mol  $y = 20,6\%$   $T = 40^\circ\text{C}$  (SiA4) (◆).

On peut remarquer que la pression de trouble augmente assez rapidement avec la concentration ( $w$ ). En passant de 0,2 à 0,5%, la pression de trouble augmente de plus de 100 bar, ainsi ce paramètre peut être un frein dans le développement de procédés. Au-delà de  $w = 0,5\%$ , on se rapproche de la limite de pression de la cellule de mesure (400-450 bar).

### 3.4.2.3 Influence de la composition, $y$

Les diagrammes de phases pour les copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM) de différentes compositions molaires en unité CO<sub>2</sub>-phobe dans le copolymère ( $y$ ) ont été obtenus ( $M_n \approx 20000$  g/mol et  $w \approx 0,20\%$ ) (Figure 3.20).

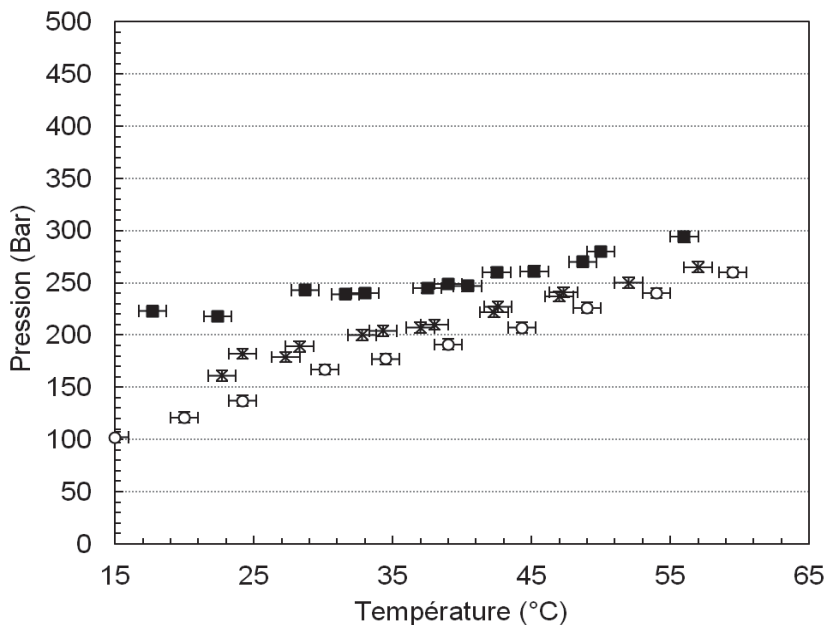


Figure 3.20 : Diagramme de phases des copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM),  $M_n = 20200$  g/mol  $y = 10,6\%$   $w = 0,18\%$  (SiA9) (○),  $M_n = 18000$  g/mol  $y = 20,9\%$   $w = 0,19\%$  (SiA5) (×),  $M_n = 20600$  g/mol  $y = 30,0\%$   $w = 0,18$  (SiA10) (■).

On peut remarquer que plus la proportion d'AAEM dans le copolymère est élevée, plus la solubilité diminue. L'effet est notable : la pression de trouble augmente en moyenne de près de 50 bar en passant d'une composition molaire de  $y = 10\%$  à  $y = 30\%$ .

Les copolymères à gradient poly(PDMS-MA-co-AAEM) synthétisés ( $M_n = 14300$  g/mol à 88700 g/mol et  $y = 10,6\%$  à 30,0%) sont solubles dans le CO<sub>2</sub> dense entre 15°C et 55°C à des pressions inférieures à 350 bar, ce qui permet leur utilisation dans un procédé à conditions de travailler à faible concentration ( $w \sim 0,2\%$ ).

### 3.4.3 Poly(PDMS-MA-co-VBPDE)

L'influence de la masse molaire, de la composition et de la concentration sur les diagrammes de phases des copolymères à gradient poly(PDMS-MA-co-VBPDE) synthétisés a été étudiée ((Figure 3.21), (Figure 3.22) et (Figure 3.23)).

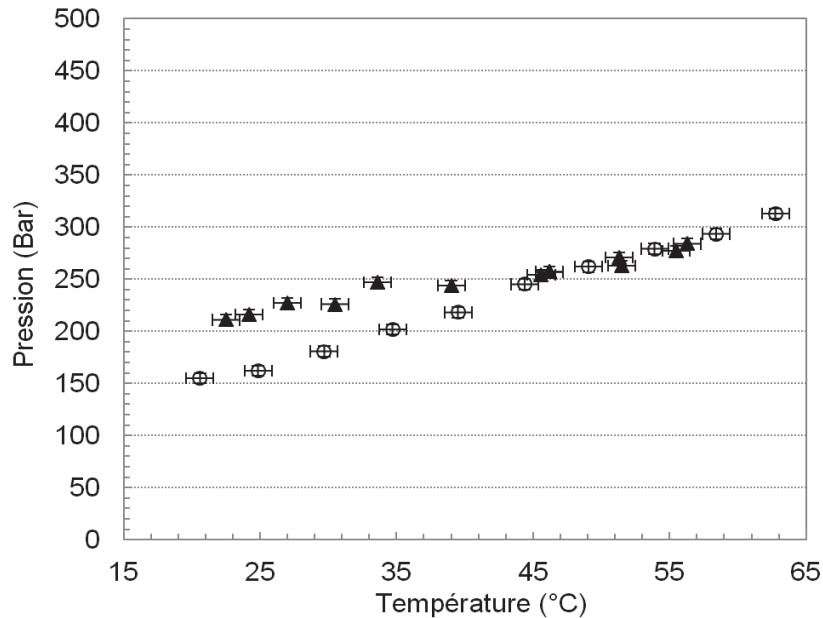


Figure 3.21 : Diagramme de phases des copolymères poly(PDMS-MA-co-VBPDE),  $M_n = 17200$  g/mol  $y = 19,3\%$   $w = 0,20\%$  (SiV7) (▲),  $M_n = 15400$  g/mol  $y = 18,1\%$   $w = 0,20\%$  (SiV4) (○).

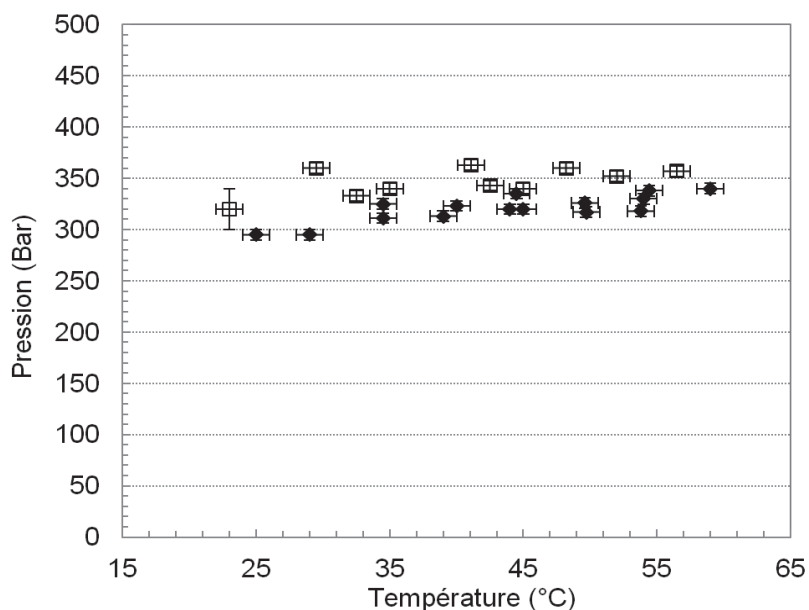


Figure 3.22 : Diagramme de phases des copolymères poly(PDMS-MA-co-VBPDE),  $M_n = 19300$  g/mol  $y = 15,0\%$   $w = 0,24\%$  (SiV8) ( $\square$ ),  $M_n = 19500$  g/mol  $y = 7,1\%$   $w = 0,23\%$  (SiV3) ( $\blacklozenge$ ).

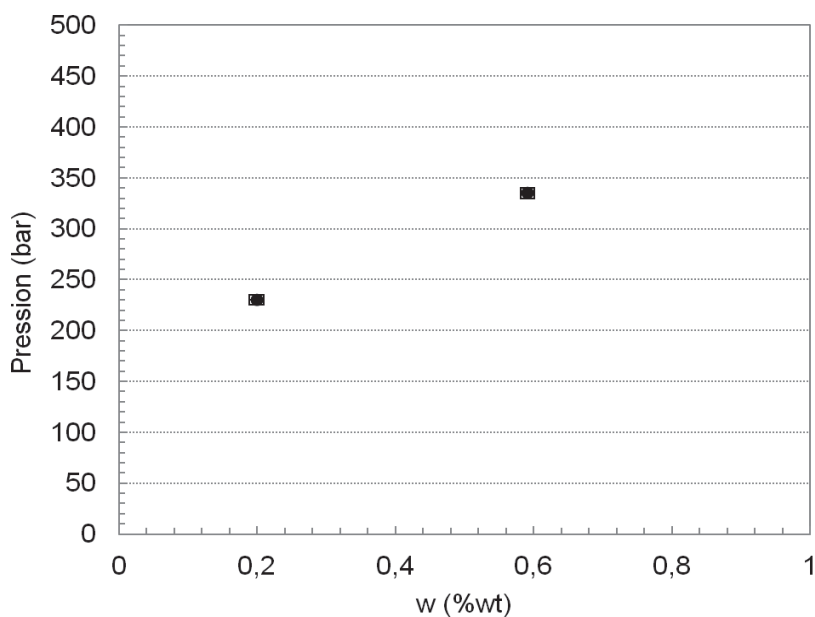


Figure 3.23 : Diagramme de phases d'un copolymère poly(PDMS-MA-co-VBPDE),  $M_n = 11500$  g/mol  $y = 19,7\%$   $T = 40^\circ\text{C}$  (SiV6) ( $\blacksquare$ ).

L'influence de la masse molaire, de la composition et de la concentration sur la pression de trouble est globalement similaire à celle observée pour le poly(PDMS-MA-co-AAEM). Les copolymères à gradient poly(PDMS-MA-co-VBPDE) synthétisés ( $M_n = 11500$  g/mol à  $19500$  g/mol et  $y = 7,1\%$  à  $19,7\%$ ) sont solubles dans le CO<sub>2</sub> dense entre  $15^\circ\text{C}$  et  $55^\circ\text{C}$  à des pressions inférieures à  $350$  bar, ce qui permet leur utilisation dans un procédé à conditions de travailler à faible concentration ( $w \sim 0,2\%$ ).

### 3.4.4 Poly(PDMS-MA-co-VBPDNa)

Contrairement à notre attente, les copolymères poly(PDMS-MA-co-VBPDNa) ( $M_n = 12\,050\text{g/mol}$ ,  $\gamma = 11,9\%$  et  $M_n = 19\,640\text{g/mol}$ ,  $\gamma = 7,1\%$ ) ne sont pas solubles dans le CO<sub>2</sub> dense à des pressions inférieures à 450 bar pour une concentration de  $w = 0,1\%$ . Compte tenu de la CO<sub>2</sub>-philie modérée du motif PDMS-MA, des interactions fortes entre les chaînes en raison du caractère ionique du groupement CO<sub>2</sub>-phobe sont potentiellement responsables de cette insolubilité (à  $P < 450\text{ bar}$ ). En l'état actuel de nos connaissances, l'utilisation des copolymères poly(PDMS-MA-co-VBPDNa) dans un procédé en milieu CO<sub>2</sub> dense paraît donc compromise.

### 3.4.5 Comparaison entre les copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM), poly(PDMS-MA-co-VBPDE) et poly(PDMS-MA-co-VBPDNa)

L'influence du groupement CO<sub>2</sub>-phobe est notable. En effet, le motif très polaire VBPDNa rend le copolymère insoluble dans le CO<sub>2</sub>. À masse molaire, composition et concentration similaires, le copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM) est soluble à des pressions légèrement plus faibles (~50 bar) que le copolymère poly(PDMS-MA-co-VBPDE) (Figure 3.24).

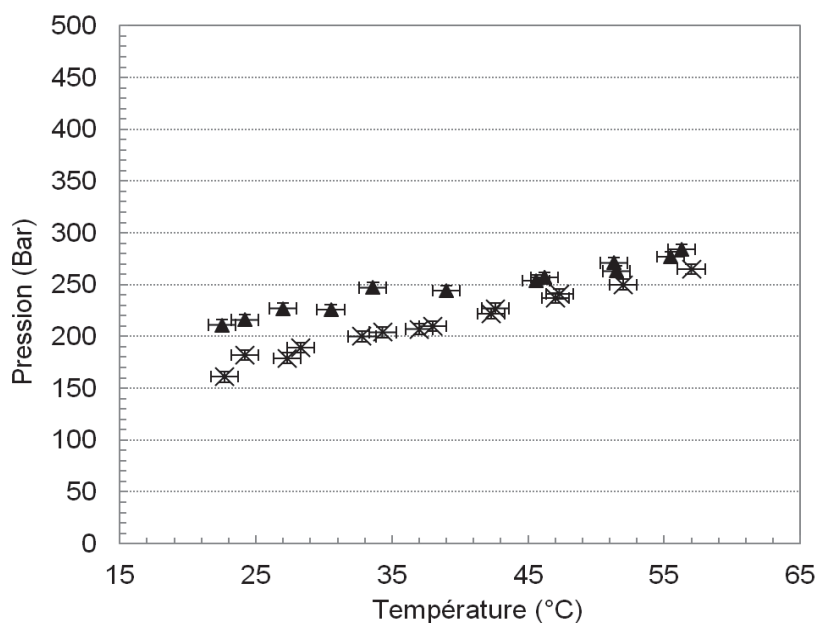


Figure 3.24 : Diagramme de phases des copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM)  $M_n = 18\,000\text{ g/mol}$   $\gamma = 20,9\%$   $w = 0,19\%$  (SiA5) (×) et poly(PDMS-MA-co-VBPDE)  $M_n = 17\,200\text{ g/mol}$   $\gamma = 19,3\%$   $w = 0,20\%$  (SiV7) (▲).

On peut donc proposer l'ordre de solubilité suivant : poly(PDMS-MA-co-AAEM) > poly(PDMS-MA-co-VBPDE) >> poly(PDMS-MA-co-VBPDNa). Exclusivement en termes de solubilité, sans tenir compte des différences d'affinité des unités CO<sub>2</sub>-phobes pour le contaminant cobalt, ce sont donc les copolymères à base d'AAEM (pour la série des copolymères siliciés) qui apparaissent comme les plus favorables pour la mise en œuvre du procédé de décontamination.

### 3.5 Comparaison des solubilités des polymères fluorés, siliciés et oxyhydrocarbonés

#### 3.5.1 Les homopolymères

La solubilité des homopolymères poly(VAc), poly(PDMS-MA) et poly(FDA) est comparée dans la Figure 3.25.

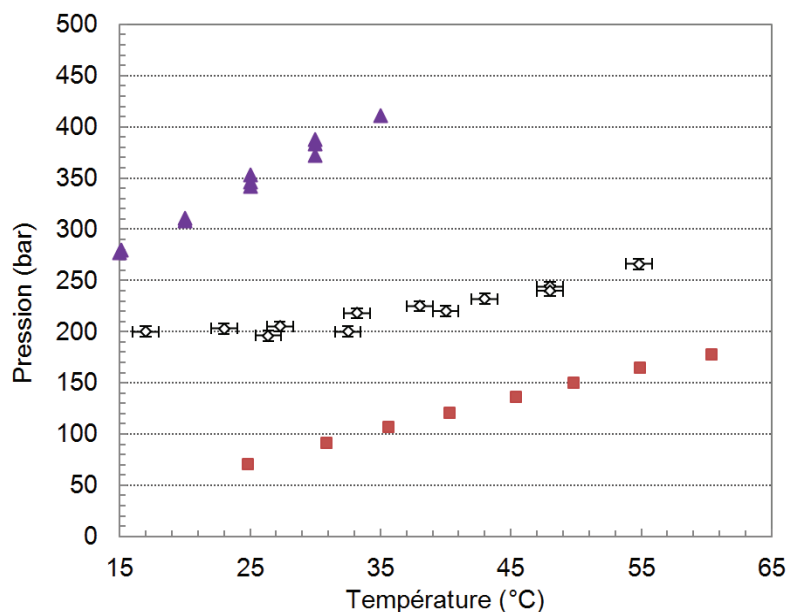


Figure 3.25 : Diagramme de phases des homopolymères poly(FDA)  $M_n = 14300$  g/mol  $w = 4\%$  (■)<sup>67</sup>, poly(PDMS-MA)  $M_n = 15830$  g/mol  $w = 0,18\%$  (Si2) (◇) et poly(VAc)  $M_n = 10520$  g/mol  $w = 0,30\%$  (PVAC1) (▲).

La Figure 3.25 montre que le poly(FDA) a les pressions de trouble les plus faibles alors même que sa concentration est bien plus élevée ( $w = 4\%$ ). Le poly(VAc) est le moins soluble bien que sa masse molaire soit la plus faible. La figure respecte l'ordre issu de la littérature : les polymères fluorés sont les plus solubles, suivis par les polymères siliciés et enfin par les polymères oxyhydrocarbonés.

#### 3.5.2 Les copolymères

Prenons maintenant le cas des copolymères. La solubilité des copolymères poly(FDA-co-AAEM) et poly(PDMS-MA-co-AAEM) est comparée dans la Figure 3.26.

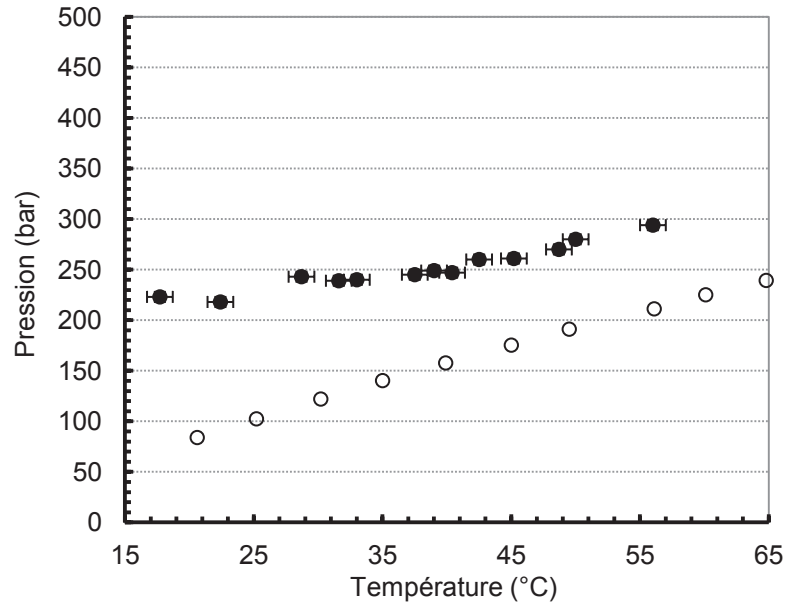


Figure 3.26 : Diagramme de phases de copolymères à base d'AAEM, poly(FDA-co-AAEM)  $M_n = 16300\text{g/mol}$   $\gamma = 27,5\%$   $w = 4,0\%$  (○)<sup>67</sup> et poly(PDMS-MA-co-AAEM)  $M_n = 20600\text{g/mol}$   $\gamma = 30,0\%$   $w = 0,18\%$  (SiA10) (●).

Les tendances des copolymères sont les mêmes que pour les homopolymères. Le poly(PDMS-MA-co-AAEM) a des pressions de trouble plus élevées que celle du poly(FDA-co-AAEM) (Figure 3.26) (notons que la concentration en copolymère fluoré  $w = 4\%$  est très supérieure à celle du copolymère silicié  $w = 0,18\%$ ). On peut supposer qu'il en sera de même pour les copolymères à base de VBPDE comme motif CO<sub>2</sub>-phobe (i.e. poly(FDA-co-VBPDE) > poly(PDMS-MA-co-VBPDE) en matière de solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense). La suprématie des copolymères fluorés est aussi flagrante si on compare les copolymères à base de VBPDA : les copolymères poly(FDA-co-VBPDA) sont solubles dans le CO<sub>2</sub> dense tandis que nous n'avons pas pu solubiliser leurs analogues siliciés.

Il est important de noter la différence de comportement des copolymères fluorés par rapport aux autres types de copolymères. En effet, les copolymères fluorés ont des pressions de trouble très faibles dans le CO<sub>2</sub> dense mais ils ont aussi l'avantage d'avoir une pression de trouble qui varie peu en fonction de la concentration  $w$  (Figure 3.27), de la composition  $\gamma$ <sup>118</sup> et de la masse molaire,  $M_n$ .<sup>67</sup> A l'inverse, pour les copolymères siliciés, l'influence de ces paramètres sur la pression de trouble est beaucoup plus marquée et limite donc leur domaine d'application.

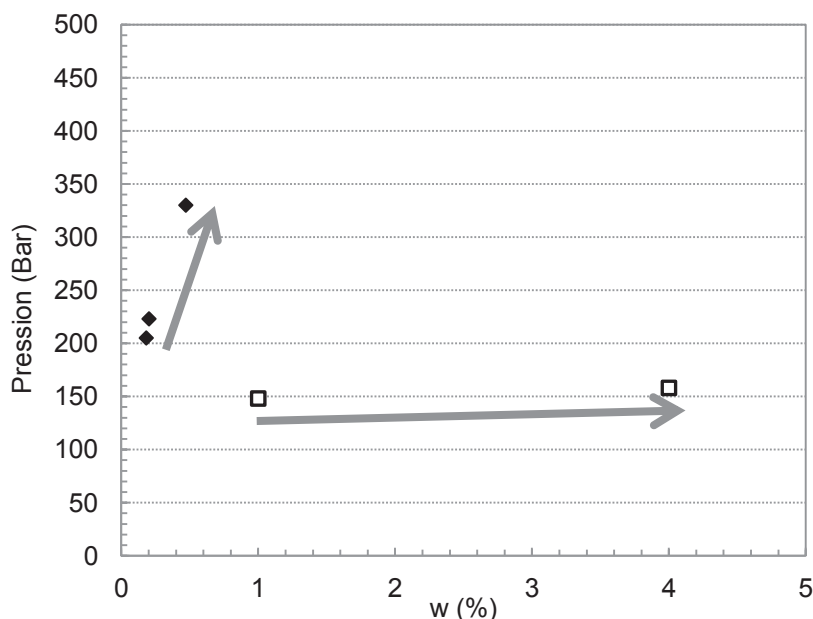


Figure 3.27 : Diagramme de phases de copolymères à base d'AAEM à  $T = 40^{\circ}\text{C}$ . poly(FDA-co-AAEM)  $M_n = 16300$  g/mol  $y = 27,5\%$  (□)<sup>67</sup> et poly(PDMS-MA-co-AAEM)  $M_n = 14300$  g/mol  $y = 20,6\%$  (SiA4) (◆).

### 3.5.3 Conclusion

La comparaison des diagrammes de phases expérimentaux des trois types de polymères, à savoir le poly(FDA), le poly(PDMS-MA) et le poly(VAc), a permis de consolider l'ordre de solubilité préalablement établi par l'étude de l'état de l'art. Ainsi, nous pouvons établir l'ordre de solubilité suivant : poly(FDA) >> poly(PDMS-MA) > poly(VAc). En ce qui concerne les copolymères, il est important de noter que malgré leur moindre CO<sub>2</sub>-philie par rapport aux copolymères fluorés, les copolymères siliciés poly(PDMS-MA-co-AAEM) et poly(PDMS-MA-co-VBPDE) sont tout de même solubles à des pressions modérées ( $P < 350$  bar). Ainsi, la solubilité des copolymères siliciés est compatible avec le développement d'un procédé à pression  $P < 350$  bar pour des concentrations faibles de l'ordre de  $w = 0,2\%$ . Si le procédé requiert des concentrations plus élevées, l'utilisation des copolymères siliciés sera compromise ou nécessitera l'utilisation de co-solvant. Les copolymères fluorés n'ont pas cette limitation car leurs pressions de trouble varient peu avec la concentration. Pour des masses molaires et des compositions similaires, les pressions de troubles sont inférieures à 250 bar.<sup>118</sup>

## 3.6 Auto-organisation des copolymères dans le CO<sub>2</sub> dense

Les copolymères fluorés et siliciés synthétisés sont composés de motifs CO<sub>2</sub>-philes et CO<sub>2</sub>-phobes. Étant donnée leur architecture à gradient (décrite dans le chapitre 2), ils possèdent un caractère amphiphile. Ainsi, les chaînes polymères peuvent s'auto-organiser spontanément et former des agrégats (ex : micelles). La partie la plus CO<sub>2</sub>-phobe de la chaîne du copolymère aura tendance à se situer au cœur de l'agrégat tandis que la partie CO<sub>2</sub>-phile se



positionnera à la périphérie. L'auto-organisation des copolymères fluorés à gradient dans le CO<sub>2</sub> dense a été étudiée dans des précédents travaux.<sup>187</sup> Qu'en est-il pour les copolymères siliciés qui n'ont pas du tout le même comportement en termes de solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense ?

La technique sélectionnée pour étudier l'auto-organisation des copolymères dans le CO<sub>2</sub> dense est la diffusion de neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering, SANS). Les expériences ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire Léon Brillouin (LLB) situé au CEA Saclay (France).

### 3.6.1 Choix de la technique de diffusion de neutrons aux petits angles

Trois principales raisons ont motivé le choix de la technique SANS pour l'étude de l'auto-organisation des copolymères en milieu CO<sub>2</sub> dense. Premièrement, les techniques de diffusion aux petits angles (rayon X (SAXS) ou neutrons (SANS)) permettent de sonder la matière à une échelle spatiale nanométrique. Cette résolution est adaptée à la détermination de grandeurs caractérisant la conformation des macromolécules en solution telles que le rayon de giration ( $R_g$ ) et le nombre d'agrégation ( $N_{agg}$ ). La deuxième raison est l'aspect pratique de la technique. En effet, une cellule quasi-transparente au faisceau et adaptée à la haute pression est nécessaire pour réaliser les mesures. Dans le cas des neutrons, des cellules en Niobium<sup>188</sup> ou avec des fenêtres en saphir<sup>189, 190</sup> peuvent être utilisées tandis que dans le cas des rayons X, il est nécessaire de concevoir des cellules avec des fenêtres en diamant<sup>191, 192</sup>. Or, une cellule en Niobium était disponible au LLB pour nos analyses. Enfin, l'expérience acquise en SANS en milieu CO<sub>2</sub> dense au sein du laboratoire dans les années précédentes est un atout non négligeable.<sup>67, 187</sup> En effet, ces expériences de SANS requièrent un savoir-faire conséquent compte tenu de la complexité liée à la haute pression.

### 3.6.2 Principe de la diffusion de neutrons aux petits angles

Le principe de fonctionnement de la technique SANS est présenté en Figure 3.28.

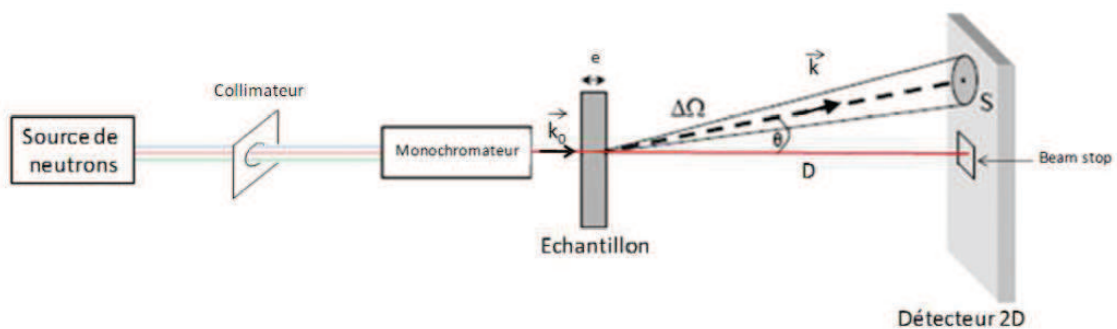


Figure 3.28 : Schéma de principe de la technique de diffusion de neutrons aux petits angles.

Les neutrons produits par un réacteur nucléaire (réacteur Orphée au LLB, puissance thermique 14 MW) irradient l'échantillon d'épaisseur  $e$  après un passage dans des collimateurs et un monochromateur. Une partie des neutrons est diffusée par l'échantillon. L'intensité des neutrons diffusés est mesurée en fonction de l'angle de diffusion  $\vartheta$  (angle entre le vecteur d'onde incident  $\vec{k}_0$  et le vecteur d'onde diffusé  $\vec{k}$ ). L'angle solide entre l'échantillon et une cellule du détecteur est défini comme  $\Delta\Omega = S/D^2$  avec  $S$  la surface de la cellule irradiée et  $D$  la distance échantillon-détecteur.

L'intensité diffusée dans une direction donnée est définie par le vecteur de diffusion.

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad \text{avec} \quad \|\vec{q}\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$$

Avec  $\lambda$  est la longueur d'onde des neutrons incidents.

L'intensité diffusée par l'échantillon ( $I(q)$ , cm<sup>-1</sup>) par unité de flux incident et par angle solide de détection correspond à la section efficace différentielle de diffusion par unité d'angle solide et par unité de volume d'échantillon.

$$I(q) = \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_V (q)$$

Avec  $\Sigma$  est la section efficace de diffusion.

L'intensité brute mesurée est dépendante des conditions de mesure ( $\lambda$ , épaisseur de l'échantillon, cellule, détecteur, spectromètre...). Des étapes de soustraction du bruit de fond et de la cellule vide ainsi qu'une étape de normalisation du signal par rapport à la diffusion de l'eau sont nécessaires pour l'obtention d'un signal ne reflétant que la diffusion de l'échantillon à l'intérieur de la cellule.

Le signal obtenu est celui d'objets (agrégats de copolymères) en solution dans un solvant (CO<sub>2</sub> dense). Afin d'obtenir les informations relatives aux objets, il est nécessaire de soustraire la contribution du solvant. Une mesure du signal dans les mêmes conditions de pressions et températures avec uniquement du CO<sub>2</sub> est donc indispensable.

$$I_{\text{copolymère}}(q) = I_{\text{échantillon}}(q) - (1 - \phi)I_{\text{CO}_2}(q)$$

Avec  $\phi$  est la fraction volumique du polymère dans le milieu.

### 3.6.2.1 Longueur de diffusion et notion de contraste

La technique SANS est sensible au noyau atomique. Elle permet de sonder des distances qui sont supérieures à 0,5 nm ainsi, les molécules peuvent être considérées comme

des diffuseurs élémentaires. La longueur de diffusion cohérente d'un diffuseur élémentaire ( $b$ ) est la somme des longueurs de diffusion cohérente de tous les atomes le composant.

$$b = \sum_i n_i b_{c,i}$$

Avec  $i$  l'indice des atomes composant le diffuseur,  $n_i$  le nombre d'atome  $i$  dans le diffuseur et  $b_{c,i}$  la longueur de diffusion cohérente de l'atome  $i$ .

Les longueurs de diffusion cohérente des diffuseurs employés dans notre étude sont présentées en annexe. Le contraste ( $\Delta\rho$ ) est une notion très importante en SANS. Plus le contraste est élevé, plus l'intensité diffusée est grande. Le contraste est défini comme la différence entre la densité de longueur de diffusion ( $\rho$ ) du diffuseur élémentaire et celle du solvant.

La densité de longueur de diffusion est définie comme étant la longueur de diffusion du diffuseur divisée par son volume molaire ( $V$ ) :

$$\rho = \frac{b}{V}$$

$$\Delta\rho = \rho_{\text{solvant}} - \rho_{\text{polymère}}$$

### 3.6.2.2 Facteur de forme et facteur de structure

Après l'étape de traitement du signal (soustractions et normalisation), l'intensité de diffusion de l'échantillon peut être définie par :

$$I(q) = I_0 \times P(q) \times S(q) = \phi \times V_{ob} \times \Delta\rho^2 \times P(q) \times S(q)$$

Avec  $I_0$  la valeur de diffusion quand  $q$  tend vers 0,  $V_{ob}$  le volume d'un agrégat de copolymères,  $P(q)$  le facteur de forme,  $S(q)$  le facteur de structure et  $\Delta\rho$  le contraste.

En solution diluée, c'est-à-dire à faible  $\phi$ , le facteur de structure  $S(q)$  tend vers 1. Les agrégats sont à des distances telles que les interactions d'attractions ou répulsions entre agrégats sont nulles. Pour juger cette absence d'interactions inter-agrégats, l'allure de la courbe  $\log(I(q)) = f(\log(q))$  à faibles valeurs de  $q$  est étudiée (Figure 3.29). La présence d'un plateau aux faibles valeurs de  $\log(q)$  est signe d'absence d'interactions inter-agrégats ( $S(q) = 1$ ).

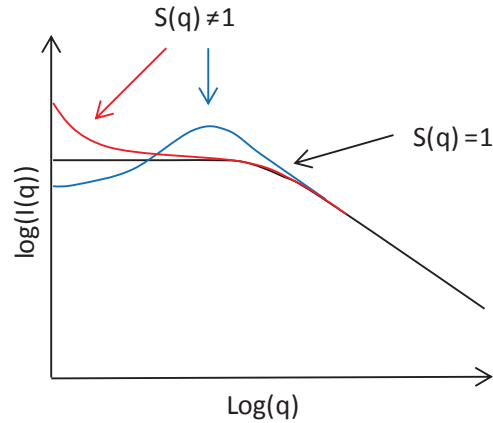


Figure 3.29 : Allure de la courbe  $\log(I(q))=f(\log(q))$  : en absence d'interaction inter-agrégats ( $S(q)=1$ ) (ligne noire) ; en présence d'interactions inter-agrégats ( $S(q)\neq 1$ ) (interactions attractives (ligne rouge) et interactions répulsives (ligne bleue)).

### 3.6.2.3 Modèles géométriques

La Loi de Guinier permet de déterminer le rayon de giration des objets qui diffusent les neutrons, c'est-à-dire des agrégats de copolymères dans notre cas. Cette loi est donnée ci-dessous. Elle est applicable pour tout type d'objet dans le domaine  $q < \frac{1}{R_g}$ .<sup>193</sup>

$$I(q) = I_0 \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right); \quad q < \frac{1}{R_g}$$

Avec  $R_g$  le rayon de giration de l'agrégat.

Pour des agrégats moléculaires isolés, le nombre d'agrégation moyen  $N_{agg}$  peut être obtenu par la valeur de  $I_0$  : La valeur de  $I_0$  peut être déduite de l'expression donnée au paragraphe précédent. En effet, pour des solutions diluées, le facteur de structure  $S(q)$  tend vers 1 et pour les valeurs faibles de  $q$ , le facteur de forme  $P(q)$  tend également vers 1 :

$$\lim_{q \rightarrow 0} I(q) = I_0 = N_{agg} \Delta\rho^2 \phi V_{pol}$$

Avec  $V_{pol}$  le volume sec d'une chaîne polymère calculé à partir de sa densité et de sa masse molaire.

### 3.6.3 Montage expérimental

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été effectuées au LLB du CEA Saclay sur le spectromètre PACE. Un montage spécifique avec une cellule en Niobium a été utilisé (Figure 3.30). Fort de l'expérience acquise, le montage a pu être amélioré pendant notre étude avec l'aide de B. Annighofer (LLB). Une sortie a été créée dans la cellule en Niobium (cf. plan de la cellule Niobium en annexe) permettant ainsi un nettoyage plus aisé de la cellule sans nécessité de démontage du dispositif (Figure 3.31). La température de la cellule en Niobium est contrôlée grâce à un collier chauffant relié à un régulateur de température (Intelligent Temperature Controller, Oxford Instruments, ITC 503).

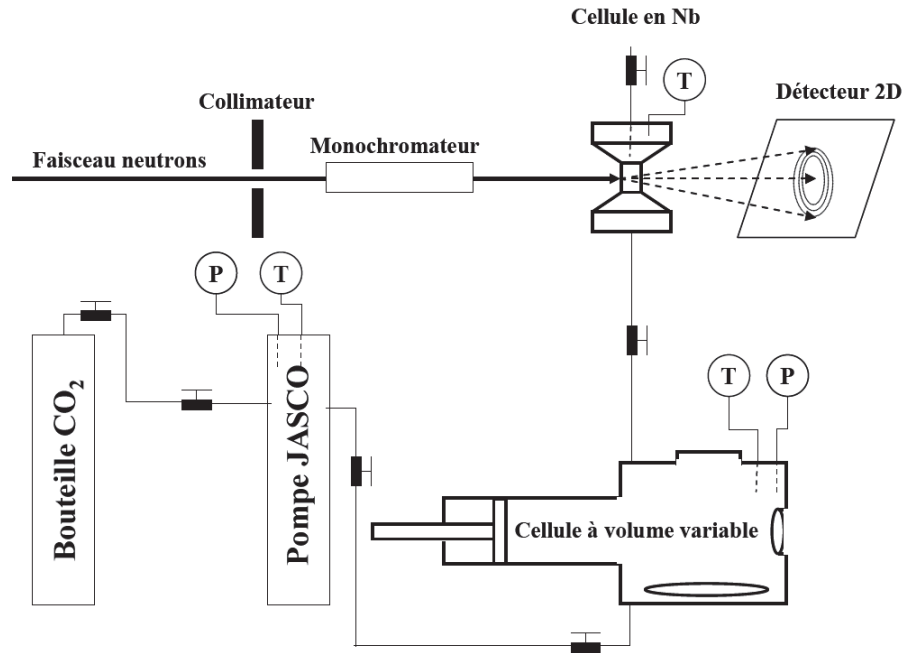


Figure 3.30 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la diffusion de neutrons aux petits angles dans le CO<sub>2</sub> dense.

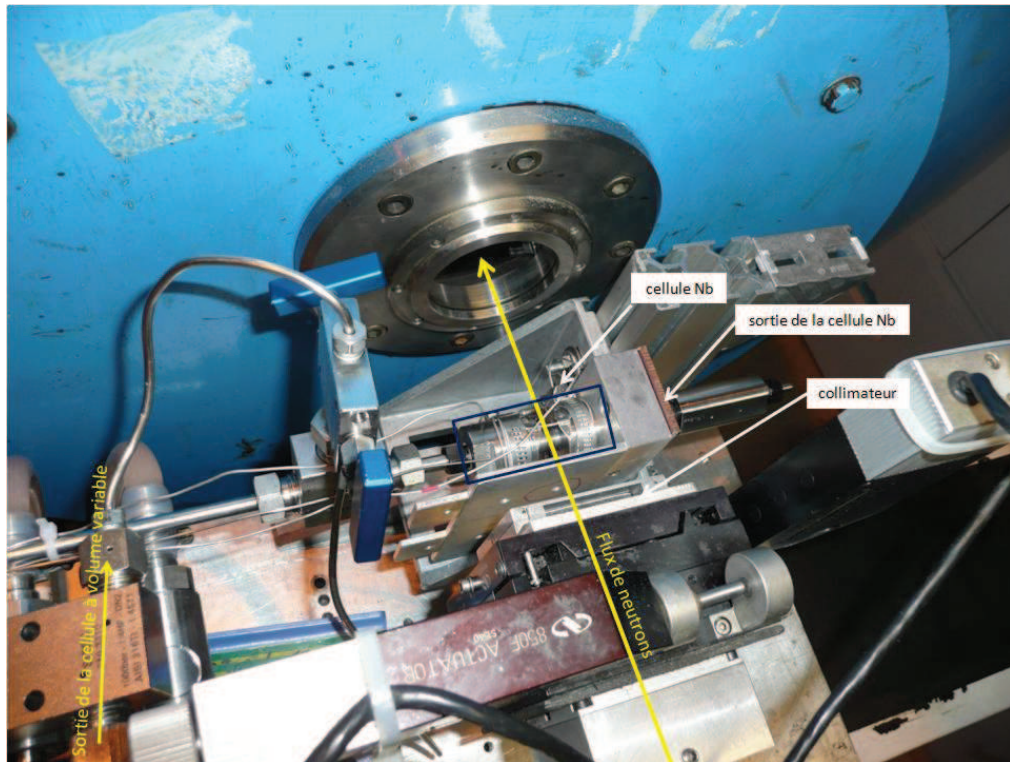


Figure 3.31 : Photographie du montage SANS pour la diffusion de neutrons aux petits angles dans le CO<sub>2</sub> dense.

Trois configurations du spectromètre ont été utilisées ( $\lambda = 4,5 \text{ \AA} / d = 1 \text{ m}$  ;  $\lambda = 4,5 \text{ \AA} / d = 4,7 \text{ m}$  et  $\lambda = 10 \text{ \AA} / d = 4,7 \text{ m}$ ) pour permettre l'obtention d'un signal sur une large gamme de  $q$ . Le logiciel du LLB « Resu Manip » permet de visualiser le recouvrement de ces configurations (Figure 3.32).

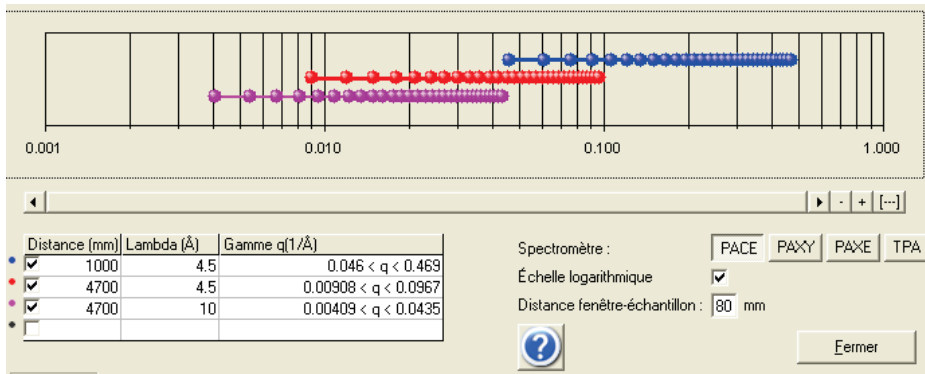


Figure 3.32 : Visualisation du recouvrement du module du vecteur de diffusion ( $q$ ) des configurations du spectromètre.

Le temps d'analyse d'un échantillon est relativement long (6h/échantillon) en raison du temps d'accumulation du signal (faible intensité), de la préparation et du nettoyage de la cellule. Ainsi, le nombre d'échantillons analysé a été restreint par le temps disponible sur le spectromètre. De plus, le signal du CO<sub>2</sub> a dû être mesuré pour chaque condition de température et pression étudiée. L'accent a donc été mis sur des conditions proches des pressions de trouble afin de favoriser l'agrégation (Figure 3.33).

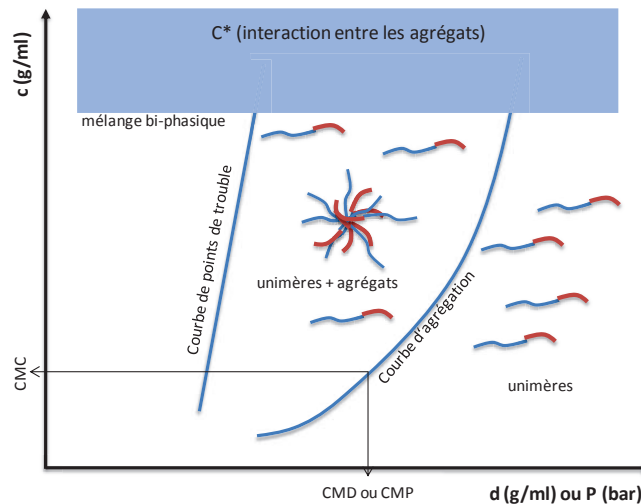


Figure 3.33 : Diagramme de phases ( $c$ ,  $d$  ou  $P$ ) avec schématisation des courbes de points de trouble et d'agrégation.

Le domaine où les agrégats sont présents est situé entre la courbe de points de trouble et la courbe d'agrégation. La concentration micellaire critique (CMC) est définie comme la valeur de concentration au-delà de laquelle les agrégats (micelles) se forment. La densité ou pression micellaire critique (critical micelle density, CMD ou critical micelle pressure CMP) est la valeur en-dessous de laquelle les agrégats se forment (au-delà de la CMD ou CMP, les chaînes polymères sont sous forme d'unimères).

### 3.6.4 Traitement des données

Après traitement des données brutes, les courbes  $\log(I(q))=f(\log(q))$  ont été tracées pour chaque échantillon. L'allure des courbes est représentée en Figure 3.34.

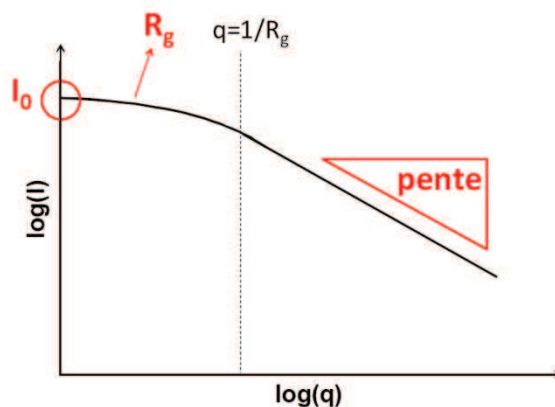


Figure 3.34 : Représentation schématique des intensités diffusées.<sup>67</sup>

La courbe est une fonction monotone décroissante et plusieurs informations peuvent en être extraites. Aux petites angles, la courbe peut être modélisée par la loi de Guinier qui permet l'obtention du rayon de giration des objets ( $R_g$ ) et de l'intensité de diffusion quand  $q$  tend vers 0 ( $I_0$ ). Le nombre d'agrégation  $N_{agg}$  peut être déduit à partir de  $I_0$ . Aux plus grands angles, la pente de l'asymptote oblique donne des indications sur la structure locale moyenne des chaînes polymères qui sont solvatées. Dans notre cas, ce sont les motifs CO<sub>2</sub>-philes. La valeur absolue de la pente renseigne sur les interactions polymère / solvant. En bon solvant (modèle « self avoiding random walk »), cette pente vaut 1,66, en solvant  $\vartheta$  (« random walk ») cette valeur atteint 2 et pour une chaîne en mauvais solvant (« compact globule ») la valeur sera plutôt de 3. Ainsi, pour des chaînes polymères linéaires, plus la pente est petite plus l'interaction polymère-solvant est grande.

### 3.6.5 Résultats et discussion

Deux copolymères siliciés avec des groupements CO<sub>2</sub>-phobes différents ont été étudiés : le poly(PDMS-MA-co-AAEM) (SiA4) et le poly(PDMS-MA-co-VBPDE) (SiV6).

L'auto-organisation du copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM) (SiA4,  $y = 20,6\%$  et  $M_n = 14\,300$  g/mol) a été étudiée à 40°C. Deux couples de concentration et pression ont été étudiés ( $w = 0,202\%$ ,  $P = 235$  bar) et ( $w = 0,471\%$ ,  $P = 375$  bar). Il aurait été intéressant de travailler à pression ou à concentration constante mais cela n'a pas été possible en raison de la variation de la pression de trouble en fonction de la concentration (cf Figure 3.19) et du choix de ce placer à une pression proche du point de trouble. Les données SANS sont présentées en Figure 3.35.

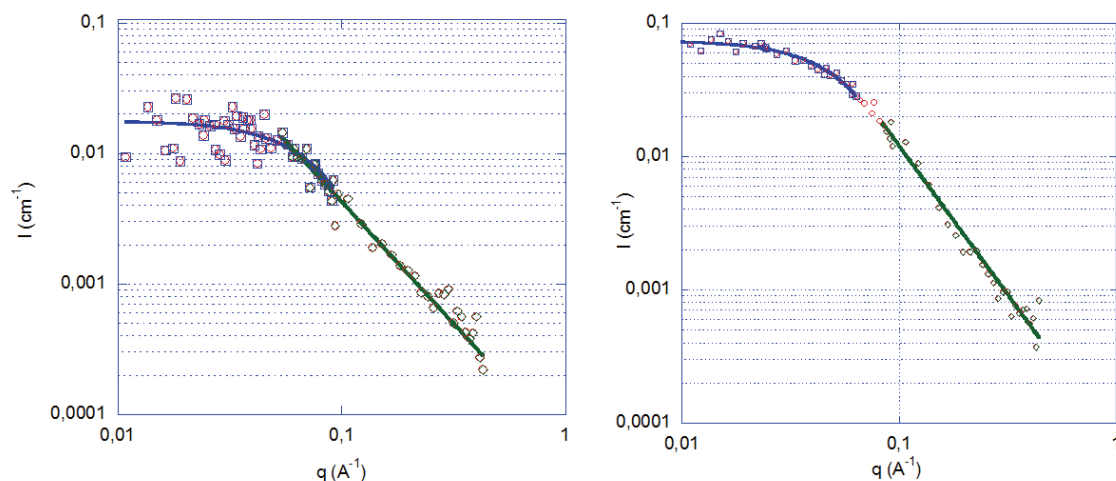


Figure 3.35 : Données SANS pour le copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM) (SiA4) dans le CO<sub>2</sub> dense à T = 40°C ; à gauche w = 0,202% P = 235 bar ; à droite w = 0,471% P = 375 bar.

De même, le copolymère poly(PDMS-MA-co-VBPDE) (SiV6,  $\gamma = 20,4\%$  et  $M_n = 11500$  g/mol) a été étudié par SANS à 40°C. Deux conditions ont été étudiées (P = 235 bar, w = 0,199%) et (P = 375 bar, w = 0,591%). Les données SANS sont présentées en Figure 3.36.

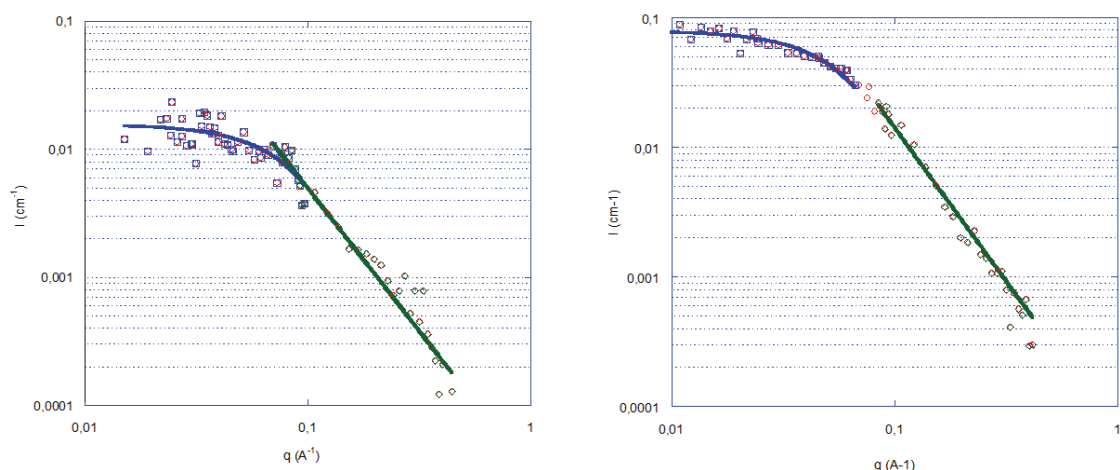


Figure 3.36 : Données SANS pour le copolymère poly(PDMS-MA-co-VBPDE) (SiV6) dans le CO<sub>2</sub> dense à T=40°C ; à gauche w=0,199% P=235 bar ; à droite w=0,591% P=375 bar.

Les intensités diffusées par les copolymères pour les concentrations les plus faibles (w = 0,2%) sont faibles et proches de l'intensité du CO<sub>2</sub> seul. Ainsi, les données ont des incertitudes à la limite de l'interprétable (cf. annexe pour visualisation des barres d'erreurs). A plus haute concentration en polymère (w = 0,5-0,6%), le signal diffusé est meilleur mais toujours inférieur à 0,1 cm<sup>-1</sup>. Malheureusement, augmenter encore la concentration n'était pas possible à cause de la limitation du montage en terme de pression de service ( $P_{max} = 400$  bar).

Le Tableau 3.1 récapitule les résultats des expériences de SANS sur les copolymères siliciés. Les trois paramètres  $N_{agg}$ ,  $R_g$  et la valeur de la pente ont été déterminés pour chaque



échantillon en ajustant aux petits angles un modèle de Guinier et aux plus grands angles une droite.

**Tableau 3.1 : Résultats de SANS pour les copolymères siliciés.**

Echantillon	T [°C]	P [bar]	d <sub>CO2</sub> [g/mL]	w(%) φ(%)	C [g/mL]	Δρ [m <sup>-2</sup> ]	Guinier		Pente
							N <sub>agg</sub>	Rg [Å]	
Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4	40	235	0,869	0,202 0,182	1,8.10 <sup>-3</sup>	-2,010.10 <sup>14</sup>	1,0	20,4	-1,9
		375	0,946	0,471 0,462	4,5.10 <sup>-3</sup>	-2,202.10 <sup>14</sup>	1,6	26,6	-2,2
Poly(PDMS-MA-co-VBPDE), SiV6	40	235	0,869	0,199 0,181	1,7.10 <sup>-3</sup>	-2,023.10 <sup>14</sup>	1,1	18,6	-2,2
		375	0,946	0,591 0,585	5,6.10 <sup>-3</sup>	-2,215.10 <sup>14</sup>	1,7	26,1	-2,4

On observe que les N<sub>agg</sub> sont faibles, ce qui correspond à une faible agrégation des copolymères. Il en est de même pour les rayons de giration. On note néanmoins une légère augmentation de cette agrégation lorsque la fraction volumique en polymère augmente. Il est difficile d'interpréter cette évolution en raison des différences de conditions thermodynamiques pour les expériences à différentes concentrations. En effet, en changeant les conditions thermodynamiques du milieu (T = 40°C, P = 235 ou 375 bar), les interactions polymères-CO<sub>2</sub> ne sont plus les mêmes et la CMC peut varier.<sup>194</sup> De plus, le changement de concentrations modifie la pression de trouble et la différence entre la pression de trouble et la pression de mesure (P-P<sub>trouble</sub>) n'est pas la même (Figure 3.37). Il y a donc plusieurs paramètres qui varient et influencent l'agrégation. L'agrégation est fonction de P, T, (P-P<sub>trouble</sub>) et φ. Quoiqu'il en soit, il est difficile d'aller plus loin dans l'exploitation des données expérimentales disponibles.

De plus, l'existence d'une distribution de taille des agrégats ainsi que d'une fraction d'unimères dans le système complique l'interprétation. La quantification de ces paramètres nécessite de nombreuses expériences dans diverses conditions. Ceci n'a pas été possible compte tenu de différents contraintes tels que le temps de faisceau alloué, les temps d'acquisition très longs pour une configuration donnée ou la nécessité d'effectuer de très nombreuses références systématiques avec la cellule vide, la cellule + CO<sub>2</sub>, etc... pour pouvoir traiter les données. Cette étude en milieu non conventionnel est d'une complexité inhabituelle par rapport à ce qui est effectué classiquement au LLB.

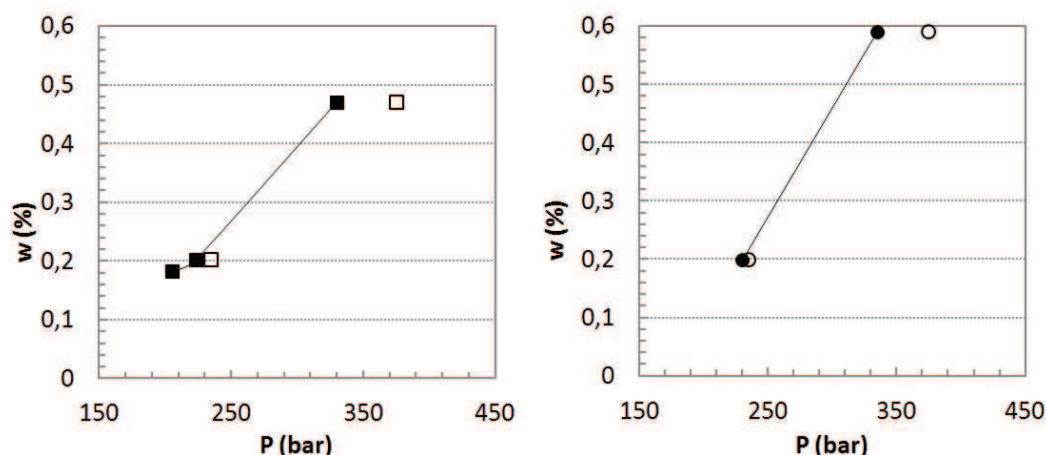


Figure 3.37 : Diagramme de phases ( $w, P$ ) pour le SiA4 à gauche et le SiV6 à droite. Les points pleins représentent les points de trouble, les points vides représentent les conditions expérimentales des expériences de SANS.

La valeur absolue des pentes augmente de 1,9 à 2,2 et de 2,2 à 2,4 traduisant une légère diminution de la qualité du solvant. Mais là encore l'évolution est à interpréter avec prudence en raison de l'incertitude assez élevée sur les résultats à faibles concentrations. Le sens de cette évolution est tout de même questionnable. Entre les conditions faibles et hautes concentrations, la densité du CO<sub>2</sub> (0,86 à 0,94 g/mL) et la distance au point de trouble ( $P - P_{\text{trouble}} \sim 10 \text{ bar}$  à  $\sim 40 \text{ bar}$ ) augmentent ce qui devrait se traduire par une meilleure solvatisation des chaînes polymères (diminution de pente).

Le point essentiel à retenir est que l'agrégation des copolymères siliciés dans le CO<sub>2</sub> dense est très faible. Les copolymères dans le CO<sub>2</sub> dense aux conditions étudiées sont vraisemblablement sous forme de mélanges d'unimères et de dimères voire de trimères.

### 3.6.6 Comparaison avec les copolymères fluorés

Les copolymères à gradient poly(FDA-co-AAEM) et poly(FDA-co-VBPDE) ont été étudiés précédemment en SANS dans des conditions de température identiques ( $T = 40^\circ\text{C}$ ) mais à des pressions différentes (Tableau 3.2).<sup>187</sup> Les concentrations en polymère sont beaucoup plus élevées ( $w = 4 \%$  et  $8\%$ ). Les nombres d'agrégation des objets et les rayons de giration sont dans les mêmes ordres de grandeur (ou légèrement supérieurs) ( $N_{\text{agg}} = 1$  à  $10$ ) que pour les analogues siliciés ( $N_{\text{agg}} = 1$  à  $2$ ). Il est à noter qu'à concentration élevée et dans des conditions proches du point de trouble, le nombre d'agrégation peut atteindre 10 pour le poly(FDA-co-AAEM).

Tableau 3.2 : Comparaison de l'auto-organisation des copolymères siliciés et fluorés.

Echantillon	T [°C]	P [bar]	d <sub>CO<sub>2</sub></sub> [g/mL]	w(%) φ(%)	C [g/mL]	Guinier		Pente	Réf.
						N <sub>agg</sub>	Rg [Å]		
Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4 M <sub>n</sub> = 14300 g/mol γ = 20,6%	40	235	0,869	0,20 0,18	1,8.10 <sup>-3</sup>	1,0	20,4	-1,9	ce travail
		375	0,946	0,47 0,46	4,5.10 <sup>-3</sup>	1,6	26,6	-2,2	
Poly(PDMS-MA-co-VBPDE), SiV6 M <sub>n</sub> = 11500 g/mol γ = 20,4%	40	235	0,869	0,20 0,18	1,7.10 <sup>-3</sup>	1,1	18,6	-2,2	
		375	0,946	0,59 0,59	5,6.10 <sup>-3</sup>	1,7	26,1	-2,4	
Poly(FDA-co-AAEM) M <sub>n</sub> = 16000 g/mol γ = 17%	40	140	0,763	4,0 2,2	3,7.10 <sup>-2</sup>	2,9	33	-2,15	187
		210	0,849	4,0 3,0	4,9.10 <sup>-2</sup>	0,9	25	-2,0	
		140	0,763	8,0 4,8	8,0.10 <sup>-2</sup>	9,6	50	-2,6	
		210	0,849	8,0 5,4	8,9.10 <sup>-2</sup>	2,3	24	-2,0	
Poly(FDA-co-VBPDE) M <sub>n</sub> = 34100 g/mol γ = 17%	40	155	0,788	3,9 1,9	3,0.10 <sup>-2</sup>	5,3	38	-2,1	
		350	0,935	3,9 2,3	3,7.10 <sup>-2</sup>	2,0	35	-2,0	

De manière générale, on retient que l'agrégation des copolymères fluorés et siliciés est faible. On pourrait penser que l'architecture à gradient est responsable de cette faible agrégation mais les copolymères fluorés à blocs analogues aux copolymères fluorés à gradient n'ont pas montré une agrégation accrue.<sup>140</sup>

### 3.7 Conclusions













En conclusion, l'étude de la littérature et la détermination des diagrammes de phases ont permis de classer les polymères en trois familles suivant leurs propriétés dans le CO<sub>2</sub> dense. Les copolymères fluorés sont de loin les plus CO<sub>2</sub>-philes. Les copolymères siliciés se positionnent en tant qu'alternative possible aux copolymères fluorés dans le cas où le fluor est indésirable pour l'application (ce qui est notre cas). Les polymères à base de PVAc arrivent en troisième position en termes de solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense bien qu'ils présentent l'avantage d'un faible coût par rapport aux polymères fluorés et/ou siliciés.

Contrairement aux polymères fluorés, les copolymères siliciés présentent une limitation sévère en ce qui concerne la présence de fonctions acides phosphoniques. En effet, les copolymères poly(PDMS-MA-co-VBPDNa) ne sont pas solubles dans le CO<sub>2</sub> dense dans des conditions modérées de pression i.e. < 450 bar. La raison de cette insolubilité (réticulation physique et/ou chimique) mériterait des investigations supplémentaires pour éventuellement proposer des solutions afin de s'affranchir de cette limitation.

L'auto-organisation des copolymères siliciés a été étudiée et a révélé un faible niveau d'agrégation des chaînes polymères ( $N_{agg} < 2$ ), comme dans le cas des copolymères fluorés. En augmentant la concentration ( $w = 0,5-0,6\%$ ), on obtient une agrégation plus élevée mais la pression de travail augmente. Si l'auto-organisation des chaînes polymères s'avérait être un paramètre important pour le procédé à mettre en œuvre, il faudrait trouver un compromis entre le niveau d'agrégation et la pression de travail.

Le Tableau 3.3 propose une qualification des différentes caractéristiques des familles de polymères.

**Tableau 3.3 : Caractéristiques des familles de polymères.**

Polymère	Prix	Stabilité chimique	Aspect environnemental	Solubilité dans le CO <sub>2</sub>
Fluoré				
Silicié				
Oxyhydrocarboné				

Le comportement des copolymères a été étudié dans le CO<sub>2</sub> dense. L'étape suivante consiste à étudier les interactions entre ces copolymères et la contamination (le cobalt), ce qui constitue l'objet du chapitre 4.

Chapitre 4 :

Étude des interactions entre les  
copolymères amphiphiles  
complexants et le cobalt



## Chapitre 4 : Étude des interactions entre les copolymères amphiphiles complexants et le cobalt

### 4.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, la synthèse des copolymères et leur comportement dans le CO<sub>2</sub> dense ont été étudiés. Ceci a permis d'identifier les copolymères répondant aux critères de solubilité dans le CO<sub>2</sub>. Il s'agit des poly(FDA-co-AAEM), poly(FDA-co-VBPDE) et poly(FDA-co-VBPDA) pour les copolymères fluorés et poly(PDMS-MA-co-AAEM) et poly(PDMS-MA-co-VBPDE) pour les copolymères siliciés. Ces copolymères interviendront dans le procédé de décontamination en tant qu'additifs afin de rendre les espèces cobalt et le CO<sub>2</sub> dense compatibles. Les unités CO<sub>2</sub>-phobes des copolymères ont été sélectionnées pour leur caractère complexant vis-à-vis des métaux. Dans ce chapitre, nous allons étudier les interactions entre les copolymères complexants et le cobalt. Plus précisément, le cobalt(II) (ion cobalteux) sera employé car il s'agit du degré d'oxydation de la contamination le plus probable (cf. diagramme de Pourbaix, Figure 1.14). De plus, la diffusion de neutrons aux petits angles nous permettra d'étudier l'organisation des complexes copolymères-cobalt dans le CO<sub>2</sub> dense.

La complémentarité des investigations présentées dans ce chapitre et de l'étude antérieure de T. Ribaut (qui avait effectué une étude de turbidimétrie sur des suspensions d'hydroxyde de cobalt en milieu CO<sub>2</sub> dense en vue d'une décontamination particulière) est résumée dans la Figure 4.1 :

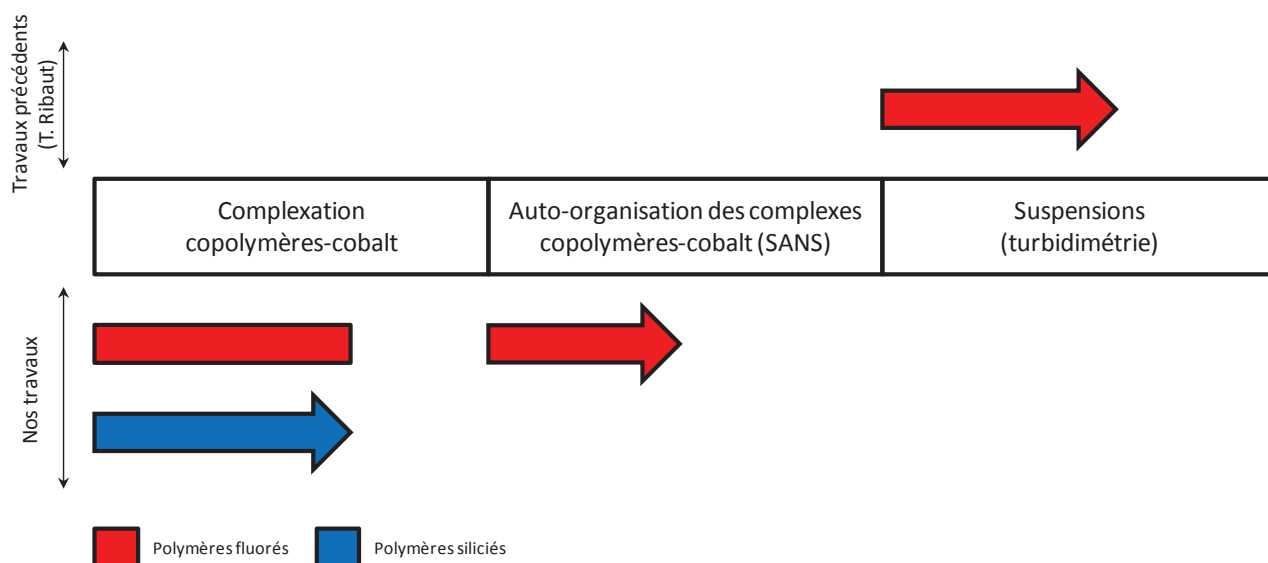


Figure 4.1 : Représentation schématique du positionnement de nos travaux sur le système copolymère-CO<sub>2</sub>-cobalt par rapport aux précédents.

## 4.2 Les ligands

Les complexes sont constitués d'une espèce métallique entourée de molécules appelées ligands. Les ligands et le métal sont reliés par des liaisons de coordination. Les copolymères amphiphiles complexants sont des ligands multi-dentates car ils possèdent plusieurs sites de complexation. Les motifs AAEM, VBPDE et VBPDA sont les différents ligands dans notre système. Cette partie est consacrée aux informations jugées utiles pour la compréhension de nos systèmes copolymères-cobalt.

### 4.2.1 Classification des ligands

M. L. H. Green<sup>195</sup> a introduit une classification des ligands basée principalement sur le nombre d'électrons apporté par le ligand dans la sphère de coordination du métal. Les ligands de type  $X$  apportent un seul électron, les ligands de type  $L$  apportent une paire d'électrons. Les ligands  $X$  sont par exemple sous leur forme  $X^-$ , l'hydrogène ( $H^-$ ), les halogénures ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), les carbanions ( $CR_3^-$ ), les amidures ( $NR_2^-$ ), les alcoolates ( $RO^-$ ),... . Le nombre de ligands  $X$  porté par un complexe chargé ou neutre permet de déterminer le degré d'oxydation du métal. Les ligands  $L$  sont de plusieurs types : les amines ( $NR_3$ ), les phosphines ( $PR_3$ ), l'eau ( $H_2O$ ), les éthers ( $ROR$ )... Il s'agit de molécules avec des atomes portant des doublets non liants.

Ainsi, un complexe est de la forme  $ML_lX_x^q$ , avec  $q$  la charge du complexe,  $l$  le nombre de ligands de type  $L$  et  $x$  le nombre de ligands de type  $X$ . D'une manière fictive, la dissociation du complexe peut être envisagée (Figure 4.2) et le degré d'oxydation du métal est donc de  $(x+q)$ .



### 4.2.2 Les $\beta$ -dicétones

Les  $\beta$ -dicétones possèdent un équilibre céto-énolique et un équilibre acido-basique (Figure 4.3). Ainsi, elles peuvent complexer le métal de plusieurs manières. Sous forme dicétone, l'entité est un ligand du type  $L_2$  tandis que sous forme énolate, il s'agit d'un ligand  $L_1X_1$ .

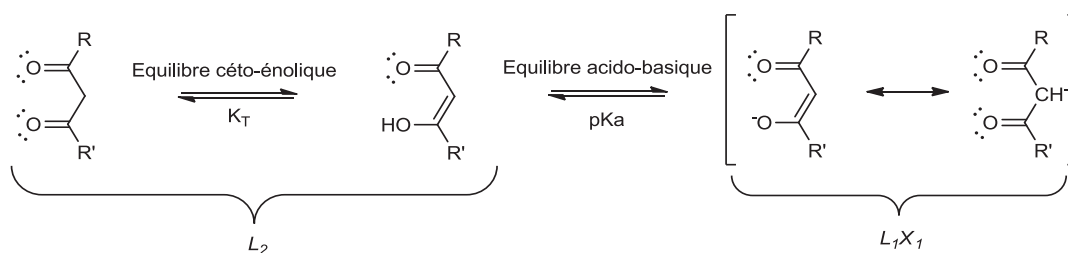


Figure 4.3 : Équilibres céto-énolique et acido-basique pour les  $\beta$ -dicétones.



L'équilibre céto-énolique est caractérisé par une constante d'équilibre  $K_T$ .

$$K_T = \frac{[\text{forme énolique}]}{[\text{forme cétonique}]}$$

L'équilibre tautomérique (céto-énolique) est plus ou moins déplacé dans un sens en fonction de la nature de la  $\beta$ -dicétone et du type de solvant. Pour l'acétylacétone, la valeur de  $K_T$  diminue lorsque la polarité du solvant augmente (Tableau 4.1). Dans les solvants à faible constante diélectrique, la forme énolique est favorisée par la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires et la formation d'un cycle à 6 centres. En solvant polaire protique, la stabilisation du cycle à 6 de la forme énole est perturbée par la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires entre la  $\beta$ -dicétone et les molécules de solvant. En milieu  $\text{CO}_2$  dense, Yagi<sup>196</sup> a montré un déplacement de l'équilibre vers la forme dicétone lorsque la densité du  $\text{CO}_2$  augmente en raison de l'augmentation de la polarité du  $\text{CO}_2$ .

**Tableau 4.1 : Valeurs des constantes  $K_T$  de l'acétylacétone  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ .**<sup>197</sup>

Solvant	Constante diélectrique à 25°C	$K_T$
n-hexane	1,89	19
Benzène	2,28	8,1
Eau	80,1	0,16

Les  $\beta$ -dicétones ont des constantes d'acidité ( $\text{p}K_a$ ) qui dépend des groupements  $R$  et  $R'$ . Par exemple, l'acétylacétone a un  $\text{p}K_a = 9$  tandis qu'avec des groupements  $R$  et  $R'$  électro-attracteurs (ex : trifluoroacétylacétone  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ ), le  $\text{p}K_a$  est plus faible (meilleure stabilisation de la base conjuguée par les effets inductifs attracteurs des groupements  $\text{CF}_3$ ) (Tableau 4.2).

**Tableau 4.2 : Valeurs des constantes d'acidité ( $\text{p}K_a$ ) de  $\beta$ -dicétones en phase aqueuse.**<sup>198</sup>

Ligand / $\beta$ -dicétone	$\text{p}K_a$ dans l'eau
<b>Trifluoroacétylacétone</b>	<b>6,1</b>
Trifluoro-1-(2-thiényl)-1,3-butanedione	6,4
1-(2-thiényl)-1,3-butanedione	8,4
<b>Acétylacétone</b>	<b>9,0</b>
6-méthyl-2,4-heptanedione	9,2
2,4-hexanedione	9,4
3,5-heptanedione	10,0
Acétylcyclohexanone	10,3
Tétraméthylheptanedione	12,0

Hernando et al.<sup>198</sup> ont démontré une corrélation entre la valeur du  $pK_a$  de la  $\beta$ -dicétone et la constante de stabilité (de formation) des complexes ( $K_f$ ) formés avec le Fe(III). Plus le  $pK_a$  du ligand est élevé, plus la constante de stabilité du complexe est élevée.



$$K_f = \frac{[ML_m^{(n-mu)+}]}{[M^{n+}][L^{u-}]^m}$$

#### 4.2.2.1 Le motif AAEM

Le motif acétoacétoxy (AAEM) possède comme les  $\beta$ -dicétones un équilibre céto-énolique et acido-basique. Nous avons donc déterminé la constante d'équilibre céto-énolique du monomère AAEM par RMN<sup>1</sup>H dans le CDCl<sub>3</sub> et le Fréon 113 ( $K_T^{CDCl_3} = 0,11$  et  $K_T^{F113} = 0,39$ ;  $\epsilon_r^{CDCl_3} = 4,8$  et  $\epsilon_r^{F113} = 2,4$ ). La valeur de  $K_T$  en fonction de la polarité du solvant suit la même tendance que pour l'acétylacétone. L'équilibre est faiblement déplacé vers la forme énolique.

Lorsque le motif acétoacétoxy est incorporé dans le copolymère, l'équilibre céto-énolique est modifié. Pour le poly(FDA-co-AAEM) FA1 dans le F113, le  $K_T^{F113}$  vaut 0,26. Pour le poly(PDMS-MA-co-AAEM) SiA3 dans le CDCl<sub>3</sub>, le  $K_T^{CDCl_3}$  vaut 0,63. L'évolution du  $K_T$  par rapport à la polarité du solvant ne suit plus la même tendance que pour l'AAEM monomère. L'environnement des motifs acétoacétoxy au sein du copolymère a une influence sur l'équilibre céto-énolique. Dans le cas du copolymère fluoré, l'environnement local proche du motif acétoacétoxy doit être plus polaire que le F113. Inversement, pour le copolymère silicié l'environnement local du motif acétoacétoxy est moins polaire que le CDCl<sub>3</sub>.

Le  $pK_a$  des esters d'acétoacétonate R-O-C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub> est d'environ 12.<sup>131</sup> Afin d'obtenir la forme énolate, une base peut être ajoutée pour déprotoner la forme énol (Figure 4.4). On peut par la même occasion espérer un déplacement de l'équilibre céto-énolique vers la forme énol/énolate.

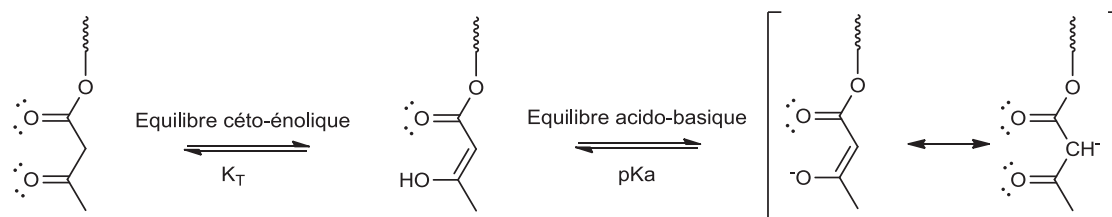
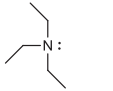
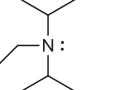
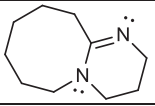
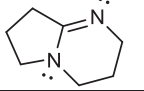
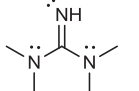


Figure 4.4 : Équilibre céto-énolique et acido-basique du motif AAEM.

Pour que la déprotonation se produise, il est nécessaire d'utiliser une base ayant un  $pK_a$  supérieur à celui du motif AAEM (Tableau 4.3). De plus, afin qu'elle puisse être utilisée dans le  $CO_2$ , la base doit être inerte vis-à-vis du  $CO_2$ . Les amines primaires et secondaires sont à proscrire car elles peuvent réagir avec le  $CO_2$ . Les amines tertiaires n'ont pas un  $pK_a$  assez élevé et elles réagissent avec le  $CO_2$  en présence d'eau. Le choix s'est donc tourné vers les amidines et guanidines. A noter que Heldebrant et al.<sup>199</sup> ont montré que la (1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ène) DBU ne réagissait pas avec le  $CO_2$ . Cependant, en présence d'eau, la formation d'un sel  $[DBUH^+][HCO_3^-]$  est inévitable. L'hydroxyde de sodium nécessite la présence d'eau et même une solution concentrée en hydroxyde sera tamponnée au maximum à  $pH = 8$  dans le  $CO_2$  dense.<sup>200</sup>

Tableau 4.3 : Caractéristiques de quelques bases commerciales.

Base	Formule	Classe	$pK_a$
Triéthylamine ( $Et_3N$ )		Amine	10,7
N,N-diisopropylethylamine (DIPEA) base de Hunig		Amine	10,75
1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ène (DBU)		Amidine	12,5
1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-ène (DBN)		Amidine	12,7
Tetraméthylguanidine (TMG)		Guanidine	13,6
Hydroxyde de sodium	NaOH	hydroxyde	14

Le motif AAEM en tant que ligand est capable de complexer les ions métalliques tels que  $Fe^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Co^{2+}$  dans des solutions organiques (chloroforme, cyclohexane et benzène) à partir de sels de chlorure et d'acétate.<sup>133, 201</sup> Dans le cas du  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , la complexation par les motifs AAEM du poly(tBu)-*bloc*-poly(AAEM) dans le cyclohexane peut s'effectuer avec la forme dicarboxylée ( $L_2$ ) par un échange avec les ligands  $H_2O$  (L). Cependant, pour le  $Co(acétate)_2 \cdot xH_2O$ , Krasia et al.<sup>133</sup> ont observé que la complexation n'était possible qu'en présence de base ( $Et_3N$ ) dans le milieu. La substitution des ligands acétate du cobalt est donc possible par des ligands AAEM sous forme énolate (X).

Pour améliorer l'adhésion des revêtements au métal, le motif AAEM a été utilisé dans la formulation de « *primer* ». <sup>135</sup>

Le motif AAEM possède des propriétés complexantes des métaux comme nous venons de le voir mais à notre connaissance, aucune donnée numérique de complexation n'est disponible.

### 4.2.3 Les motifs phosphonates

Les diesters phosphoniques  $R-P(O)(OR')_2$  peuvent former des complexes avec les métaux. Mikulski et al.<sup>202</sup> ont formé des complexes à partir de méthylphosphonate de diisopropyle et de chlorure de métal trivalent. De plus, en association avec des fonctions amines, les diesters phosphoniques peuvent complexer les ions métalliques.<sup>203</sup> Cependant, peu d'informations sont disponibles sur les propriétés complexantes des diesters phosphoniques. La plupart des études concerne les formes monoacides<sup>204, 205</sup>  $R-P(O)(OH)(OR')$  ou diacides<sup>206</sup>  $R-P(O)(OH)_2$ . En effet, les ligands  $X$  ( $R-P(O)(O^-)(OR')$  ou  $R-P(O)(O^-)(OH)$ ) présents dans ces formes sont plus complexants vis-à-vis des métaux. Le dérivé diester ( $R-P(O)(OR')_2$ ) a des doublets non liants disponibles pour une interaction de type ligand  $L$  mais l'interaction de coordination ligand-métal est beaucoup plus faible.

#### 4.2.3.1 Le motif VBPDE

Le motif VBPDE est composé d'une partie phosphonate de diéthyle. Dans l'état de l'Art, Powell est le seul à faire référence à une capacité de complexation du motif VBPDE avec l'euporium (sans donner plus de détails).<sup>44</sup>

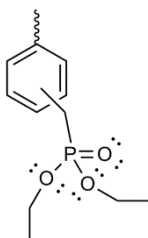


Figure 4.5 : formule semi-développée du motif VBPDE.

#### 4.2.3.2 Le motif VBPDA

Le motif VBPDA contient un diacide phosphonique. Un ligand de type  $X_2$  est obtenu lorsque les conditions d'ionisation sont atteintes. Les acides alkylphosphoniques ont des  $pK_{a1}$  de l'ordre de 2,3 et des  $pK_{a2}$  de l'ordre de 7,55.<sup>207</sup> La formation de l'espèce monophosphonate ou diphosphonate est fonction du  $pK_a$  de la base utilisée ou du pH de la solution aqueuse en contact avec le motif. La forme monophosphonate sera obtenue dans le  $CO_2$  dense en présence d'eau (le pH de l'eau au contact du  $CO_2$  dense est d'environ 2,8<sup>19</sup>)

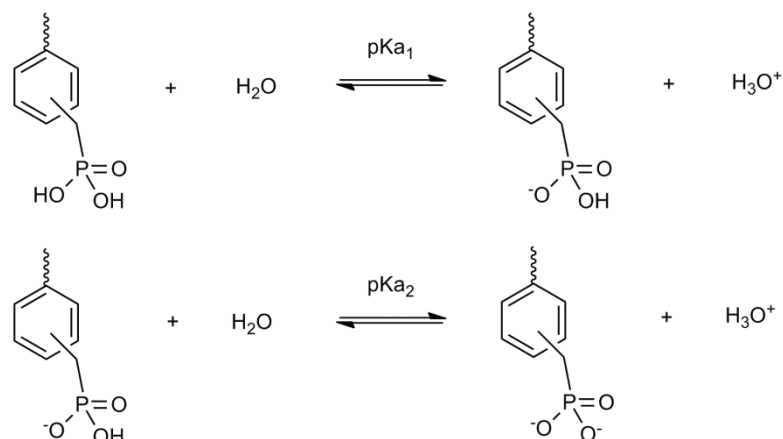


Figure 4.6 : Équilibres acido-basiques du motif VBPDPA.

#### 4.2.4 Concept HSAB

Pearson a développé un concept de classification des acides et bases de Lewis (Tableau 4.4).<sup>208</sup> Les cations métalliques sont des acides de Lewis, ils forment des complexes stables avec les ligands (bases de Lewis) de même catégorie. Un cation dur formera un complexe stable avec un ligand dur, il en est de même pour les cations mous et ligands mous.

 Tableau 4.4 : Classification des acides et des bases de Lewis selon Pearson (*Hard and Soft Acids and Bases, HSAB*).

	Dur	Intermédiaire	Mou
Acide de Lewis	$H^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Be^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Mo^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Sc^{3+}$ , $In^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Ti^{4+}$ , $Zr^{4+}$ , $U^{4+}$ , $Ce^{3+}$ , $Sn^{4+}$ , $BF_3$ , $AlCl_3$ , $AlH_3$ , $SO_3$ , $NO_2^+$ , $CO_2$	$Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $Sb^{3+}$ , $Bi^{3+}$ , $Ir^{3+}$ , $B(CH_3)_3$ , $SO_2$ , $Ru^{2+}$ , $R_3C^+$ , $Ph^+$	$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Ti^+$ , $Hg_2^{2+}$ , $Pd^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Ti^{3+}$ , $BH_3$ , $I^+$ , $Br^+$ , $HO^+$ , $RS^+$ , $RSe^+$ , $I_2$ , $Br_2$ ,
Base de Lewis	$H_2O$ , $HO^-$ , $F^-$ , $CH_3COO^-$ , $PO_4^{3-}$ , $SO_4^{2-}$ , $Cl^-$ , $CO_3^{2-}$ , $ClO_4^-$ , $NO_3^-$ , $ROH$ , $ROR$ , $R(CO)R$ $NH_3$ , $RNH_2$ , $RO^-$	$PhNH_2$ , $Py$ , $N_3^-$ , $Br^-$ , $NO_2^-$ , $SO_3^{2-}$ , $N_2$	$RSR$ , $RSH$ , $RS^-$ , $I^-$ , $SCN^-$ , $R_3P$ , $R_3As$ , $(RO)_3P$ , $NC^-$ , $RNC$ , $CO$ , $CH_2CH_2$ , $Ph$ , $H^-$ , $R^-$

Le cobalt  $Co^{2+}$  (sujet de l'étude) est un acide de Lewis intermédiaire. Les motifs AAEM (énol, énoles et dicétone) et phosphonates sont des bases de Lewis dures. Les phosphonates de dialkyles sont des bases de Lewis molles. L'interaction Co/copolymères n'est donc pas optimale, cependant la classification HSAB ne fournit qu'une idée pour la sélection de l'atome

donneur d'électron. Pour une conception efficace du ligand, une considération plus détaillée de chaque atome du ligand est requise.<sup>209</sup> La modélisation moléculaire peut alors être d'une aide précieuse.<sup>210</sup> On peut néanmoins retenir de cette classification HSAB que la pyridine Py est un ligand potentiellement intéressant pour notre étude.

### **4.3 Etude expérimentale de la complexation copolymère-cobalt en milieu organique**

Cette partie est consacrée à l'étude de la complexation du cobalt avec les copolymères complexants. Les expériences en milieu CO<sub>2</sub> dense sont fastidieuses et plus complexes à mettre en œuvre (par exemple : pour la récupération des produits) que les expériences en solvant organique conventionnel. Nous avons donc réalisé les expériences de complexation copolymère-cobalt dans le Fréon 113 (F113). Le F113 (1,1,2-trichlorotrifluoroéthane), espèce fluorée, est l'un des rares bons solvants des copolymères à base de FDA. De plus, son faible point d'ébullition est un avantage pour l'éliminer des produits. Enfin, il est exempt d'atome d'hydrogène, ce qui permet d'obtenir des spectres RMN<sup>1</sup>H sans pic de solvant. Ce solvant a aussi été employé avec les copolymères siliciés pour permettre une comparaison des résultats.

Les copolymères ont été mis en présence de cobalt au degré d'oxydation II. Puis, la quantité de cobalt incorporée par le copolymère est quantifiée par *inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy* (ICP-AES) pour évaluer la capacité des copolymères à complexer le cobalt.

#### **4.3.1 Protocole**

Le protocole est présenté en Figure 4.7. Plus précisément, le copolymère est solubilisé dans le F113 (couleur rose-rouge due au groupe chromophore d'extrémité de chaîne –SC(S)-Ph). Dans le cas des copolymères avec le groupement AAEM, une base en quantité stœchiométrique par rapport aux motifs AAEM est ajoutée pour créer la forme énolate de l'AAEM. Le précurseur métallique (non soluble dans le F113) est introduit en quantité stœchiométrique par rapport aux motifs complexants (G). La dispersion est maintenue sous agitation durant une nuit. Dans une partie des expériences, de l'eau est introduite pour favoriser les échanges (création d'émulsion et solubilisation des précurseurs dans l'eau). Après 24 h d'agitation, le F113 (et l'eau) est éliminé sous vide à 40°C. Le produit obtenu est redissous dans le F113. Le mélange réactionnel est filtré (filtre en PTFE de 0,2 µm) pour éliminer les espèces insolubles puis le F113 est évaporé sous vide à 40°C. Un lavage à l'eau est effectué pour l'élimination des sels susceptibles de s'être formés avec la base.

Le taux de cobalt dans le copolymère est déterminé par ICP-AES (Laboratoire de métallographie et d'analyses chimiques (LMAC), CEA Marcoule). Les produits sont minéralisés par action d'acide sulfurique concentré (96%) à 200°C. La solution limpide obtenue est complétée avec de l'eau déionisée jusqu'à un volume précis (entre 10 et 50 mL). La concentration en élément cobalt est ensuite analysée par ICP-AES. Le taux de cobalt dans le copolymère est connu à 10% près.

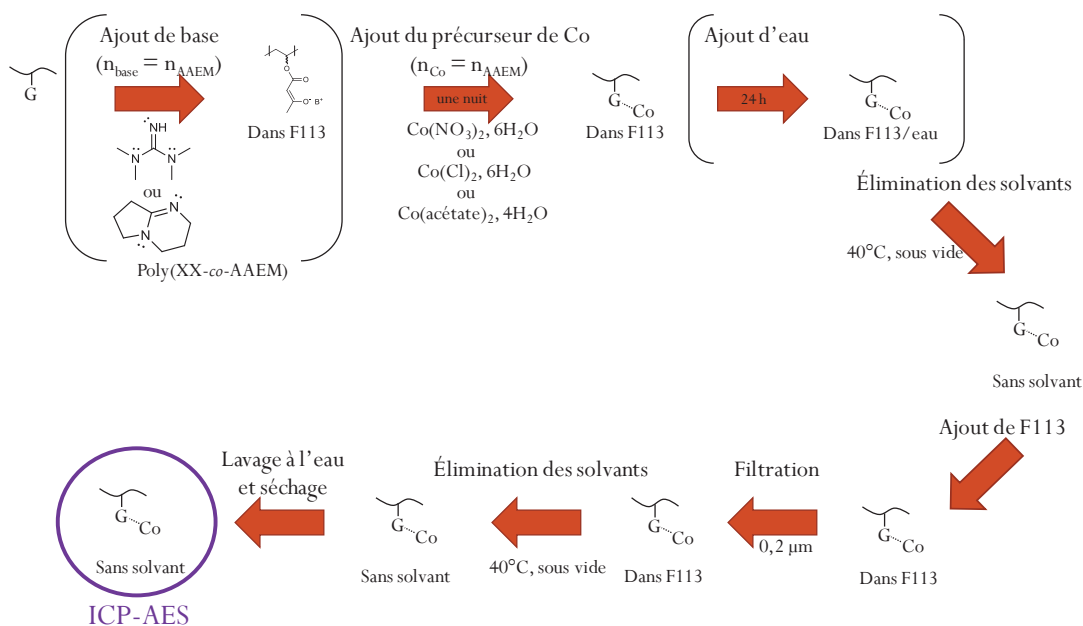


Figure 4.7 : Schéma du protocole de préparation des complexes copolymères-cobalt.

Les précurseurs du cobalt utilisés sont :

- Le nitrate de cobalt hexahydraté ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ) :  
Il s'agit de l'une des formes qui serait la plus représentée dans la contamination radioactive présente sur les blouses. En effet, l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) est largement utilisé dans les procédés de l'industrie du nucléaire, ce qui favorise les formes nitrate des espèces métalliques (dont le cobalt)
- Le chlorure de cobalt hexahydraté ( $\text{Co}(\text{Cl}_2), 6\text{H}_2\text{O}$ ):  
Ce précurseur est intéressant à titre de comparaison car il a déjà été utilisé comme contamination pour des tests d'extraction en milieu  $\text{CO}_2$  supercritique.<sup>54</sup> De plus, Krasia et al. ont employé le  $\text{FeCl}_3$  pour former des complexe AAEM-Fe.<sup>133</sup>
- L'acétate de cobalt tétrahydraté ( $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ) :  
Ce précurseur a été employé précédemment par Krasia<sup>133</sup> pour la formation de complexe motif AAEM/Co. De plus, Eastman (fournisseur de l'AAEM) propose la formation de

complexe motif AAEM/Cu en utilisant de l'acétate de cuivre,<sup>143</sup> il semblerait donc que l'acétate soit un ligand approprié pour l'échange de ligand acétate/ motif AAEM .

Notations des expériences :

Les expériences de complexation copolymère-cobalt sont identifiées par un code. Il permet de connaître les réactifs utilisés dans l'expérience : copolymère, base, précurseur, et eau.

COPOLYMERE <sub>BASE</sub>		PRECURSEUR <sub>H2O</sub>	
COPOLYMERE	BASE	PRECURSEUR	H <sub>2</sub> O
FA1 FA2 SiA4 FVA2 SiV7	TMG DBN	CoA (acétate de cobalt) CoN (nitrate de cobalt) CoC (chlorure de cobalt)	H <sub>2</sub> O

Ex : FA2<sub>DBN</sub>CoC<sub>H2O</sub>, le copolymère FA2 (poly(FDA-co-AAEM)) avec une base (DBN), de l'eau et le précurseur (CoCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O).

**4.3.2 Copolymères comportant le groupe complexant acétoacétoxy**

Afin d'évaluer le potentiel complexant du motif AAEM, des expériences ont été réalisées avec des copolymères poly(FDA-co-AAEM) et poly(PDMS-MA-co-AAEM). L'effet du type de précurseur du cobalt a été étudié. La formation de l'énolate a été favorisée par l'ajout d'une base. Enfin, l'effet de la présence d'eau a été testé pour favoriser les interactions entre le précurseur et le copolymère. Le détail des différentes expériences réalisées est présenté en annexe (Tableau 6.17).

**4.3.2.1 Ligand énolate**

Tout d'abord, nous avons évalué l'influence de la base sur les copolymères comportant les motifs AAEM. La couleur du mélange réactionnel est pour les copolymères poly(FDA-co-AAEM) rosé-orange et pour les copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM) rose. La couleur est due à la présence du chromophore en bout de chaîne -S-C(S)-Ph. En fonction de l'unité finale du copolymère, la couleur varie. Pour le poly(FDA-co-AAEM), la dernière unité est majoritairement une unité acrylate tandis que pour le poly(PDMS-MA-co-AAEM), il s'agit d'une unité méthacrylate. La dérive de couleur vers le jaune après ajout de la base (15 min orange, 1h jaune) est imputable à une modification du bout de chaîne dithioester (Figure 4.8). Il est bien connu que les bouts de chaîne RAFT peuvent être modifiés.<sup>165</sup> Plus précisément, une fonction thiol peut être obtenue par hydrolyse en milieu basique ou par aminolyse. L'ajout de base dégrade donc le bout de chaîne pour former vraisemblablement un thiol qui peut avoir



des propriétés complexantes. Les thiols et thiolates sont des bases de Lewis molles (cf. Tableau 4.4).

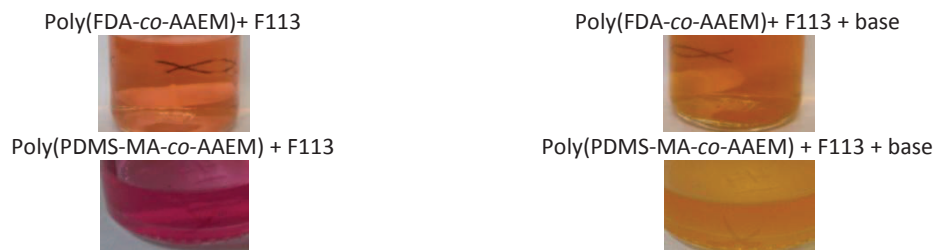


Figure 4.8 : Photographies des copolymères à base d'AAEM dans le F113 : changement de couleur.

La RMN<sup>1</sup>H a été utilisée pour évaluer la formation de la forme énolate du motif AAEM avec la base TMG dans le copolymère poly(FDA-co-AAEM) (FA1). Les spectres du poly(FDA-co-AAEM) (FA1) et poly(FDA-co-AAEM/TMG) (FA1<sub>TMG</sub>) sont représentés en Figure 4.9.

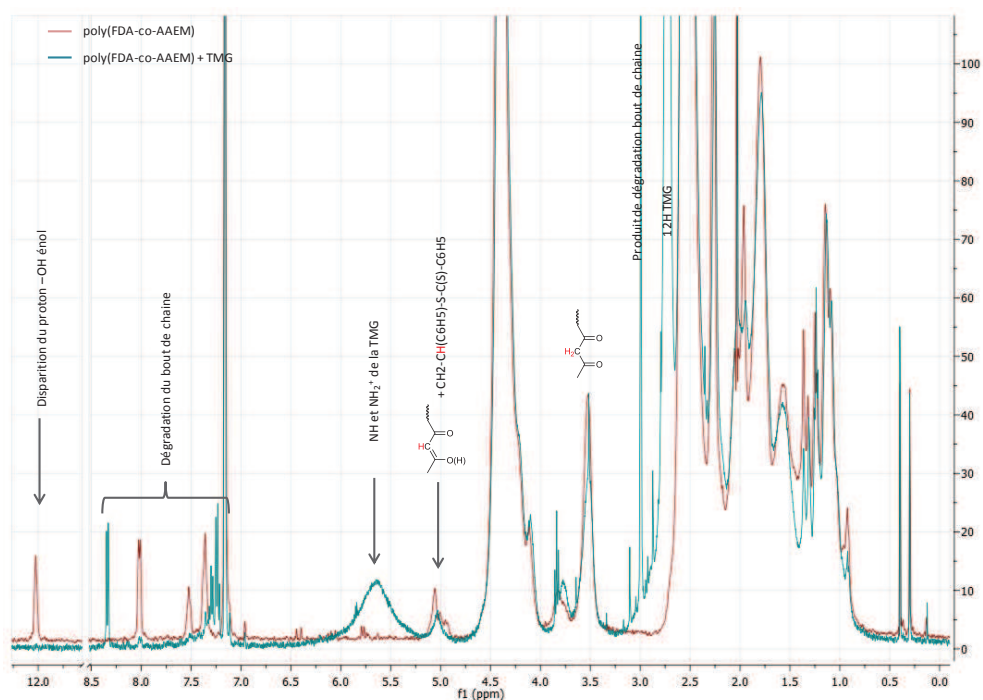


Figure 4.9 : Spectre RMN<sup>1</sup>H (400 MHz) du poly(FDA-co-AAEM) (FA1) et poly(FDA-co-AAEM/TMG) (FA1<sub>TMG</sub>) dans le F113 avec capillaires de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Plusieurs constats peuvent être faits : la forme énoil a disparu (absence du pic caractéristique du -OH énoil vers 12 ppm) au profit de la forme énolate. La constante d'équilibre  $K_T$  reste inchangée ( $K_T = 0,26$ ). Il y a donc seulement 20% de motif AAEM sous forme énolate dans le copolymère, l'ajout de base ne permet pas de déplacer l'équilibre céto-énolique vers la forme énolate comme c'est le cas avec le monomère AAEM (annexe). La dégradation du bout de chaîne -S-C(S)-Ph est aussi confirmée.

*Rem : Après l'ajout du précurseur métallique, la solution de copolymère (mélange réactionnel) et les particules restant en suspension ne sont plus de la même couleur, ce qui traduit une interaction entre le copolymère et le précurseur métallique. En présence d'eau, l'agitation permet la création d'une émulsion d'eau dans le F113 afin d'augmenter la surface d'échange entre les deux phases (le copolymère est soluble dans la phase organique alors que le précurseur métallique est soluble dans la phase aqueuse).*

#### 4.3.2.2 Taux d'incorporation du cobalt

Le Tableau 4.5 présente le taux d'incorporation  $\tau$  des différentes expériences, calculé de la manière suivante :

$$\tau = \frac{\xi_{ICP}}{\xi_{théorique}}$$

$\xi_{théorique}$  : fraction massique de cobalt dans le produit final en considérant que toute la quantité de cobalt ajoutée a été incorporée.

$\xi_{ICP}$  : fraction massique de cobalt dans le produit final déterminée par ICP-AES.

**Tableau 4.5 : Taux d'incorporation du cobalt dans les copolymères à base d'AAEM.**

$\tau$ (%)	Sans EAU			Avec EAU			Avec base / Sans eau			Avec base / Avec eau		
	Nitrate	Chlorure	Acétate	Nitrate	Chlorure	Acétate	Nitrate	Chlorure	Acétate	Nitrate	Chlorure	Acétate
Poly(FDA-co-AAEM)	n.d.	n.d.	n.d.	● 53	○ 1	○ 3	● 7	● 34	● 78 ● 36	○ 17	○ 8	● 47
Poly(PDMS-MA-co-AAEM)	● 36	○ 1	○ 5	○ 18	○ 1	○ 1	○ 8	○ 4	● 26	● 23	○ 5	● 34

n.d. : non déterminé

\*rapport  $n_{AAEM}/n_{Co} = 0,5$  (au lieu de 1)

De manière générale, le taux d'incorporation ( $\tau$ ) est meilleur lorsque une base est ajoutée (TMG ou DBN). Ceci indique donc que la forme énolate a un pouvoir complexant supérieur à la forme énol ou dicétone. L'incorporation du cobalt dans le copolymère sans ajout de base est plus importante avec le précurseur nitrate tandis qu'avec une base, les meilleurs résultats sont obtenus avec le précurseur acétate. L'effet de la présence d'eau lors de la mise en présence du copolymère avec les précurseurs métalliques n'est pas clairement mis en évidence.

On obtient une incorporation non quantitative alors que le rapport ligand / cobalt est de 1. Il y a donc soit une limitation liée à l'accessibilité des ligands dans le copolymère lorsqu'une partie des ligands complexe le cobalt, soit une complexation du cobalt avec deux

ligands et donc une limitation de  $\tau$  à 50%, soit une limitation d'ordre thermodynamique (constante d'équilibre, réaction hétérogène bi-phasique (F113/eau ou F113/solide)).

Dans le cas du copolymère employé avec une base, la proportion des ligands AAEM sous forme énolate est minoritaire (20% pour le poly(FDA-co-AAEM/TMG)). Cependant, on observe des taux d'incorporation supérieurs à 20%. La forme énolate n'est donc pas la seule à complexer le cobalt. La complexation est aussi en partie réalisée par les fonctions carbonyles.

La nature des ligands (type L ou X) présents dans la sphère de coordination du cobalt peut être un élément de réponse à la différence de complexation en fonction du type de précurseur du cobalt par rapport à la présence de base ou non (Figure 4.10). La structure cristalline du nitrate de cobalt hexahydraté est composée de cations  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (type  $[\text{CoL}_6]^{2+}$ ) ayant une symétrie octaédrique et d'anions  $\text{NO}_3^-$ .<sup>211</sup> La structure du chlorure de cobalt est composée de molécules de trans- $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (type  $\text{CoL}_4\text{X}_2$ ) et de molécules d'eau de cristallisation.<sup>212</sup> En solution aqueuse, le complexe s'hydrate et devient  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (type  $[\text{CoL}_6]^{2+}$ ). L'acétate de cobalt cristallise quant à lui sous forme de molécules trans- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]$  (type  $(\text{CoL}_4\text{X}_2)$ .<sup>213</sup>

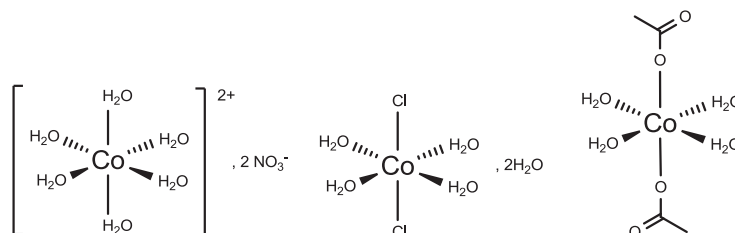


Figure 4.10 : Représentation de l'environnement du cobalt pour les différents sels de cobalt.

En ce qui concerne le motif complexant du poly(FDA-co-AAEM), celui-ci peut être soit de type L (sans base, forme cétone) soit de type X (avec base, forme énolate) (cf. §4.2.2.1). Ainsi, il est possible que les réactions d'échange de ligands ne suivent pas les mêmes mécanismes en fonction du type de ligand intervenant.

#### 4.3.2.3 Liaison Co-ligand

Dans un souci de caractériser la liaison de coordination Co-ligand, nous avons utilisé la spectrométrie UV-visible. Les spectres des complexes préparés à partir du poly(FDA-co-AAEM) avec base TMG sans eau ont été mesurés dans le F113. Les concentrations des espèces en solution n'ont pas été déterminées car il s'agit d'une étude qualitative. Le spectre d'absorption du F113 a été retranché aux différents spectres pour n'obtenir que la contribution du soluté. Pour le poly(FDA-co-AAEM) (Figure 4.11), la bande d'absorption à environ 300 nm est caractéristique du bout de chaîne dithiobenzoate  $-\text{SC}(\text{S})\text{Ph}$  (couleur rosé/rouge).<sup>89</sup> La quasi

disparition de l'absorbance à 300 nm confirme la dégradation du bout de chaîne lorsque la TMG est ajoutée.

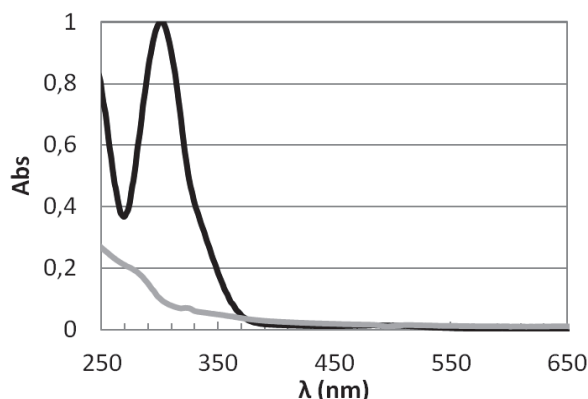


Figure 4.11 : Spectre UV-visible dans le F113 du poly(FDA-co-AAEM) FA1 (—) et poly(FDA-co-AAEM/TMG) FA1<sub>TMG</sub> (---).

Les échantillons poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co FA1<sub>TMG</sub>CoA ( $\tau = 78\%$ ) et FA1<sub>TMG</sub>CoC ( $\tau = 34\%$ ) ont été analysés (Figure 4.12).

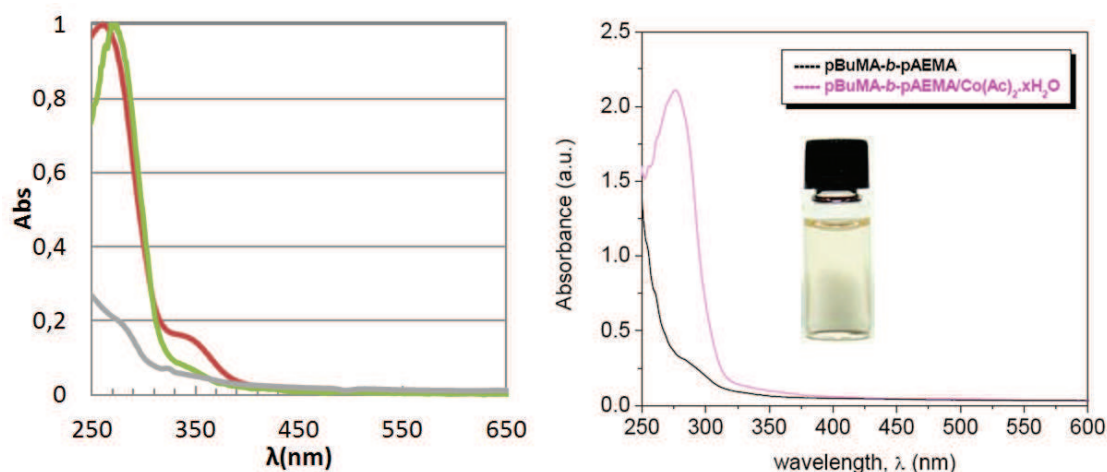


Figure 4.12 : à gauche, spectre UV-visible dans le F113 du poly(FDA-co-AAEM/TMG) FA1<sub>TMG</sub> (—), du poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co FA1<sub>TMG</sub>CoA (—), du poly(FDA-co-AAEM/TMG) FA1<sub>TMG</sub>CoC (—), à droite spectre UV-visible dans le cyclohexane de poly(méthacrylate de n-butyle)-bloc-poly(AAEM) ainsi que le complexe copolymère/acétate de cobalt (Krasia *et al.*<sup>133</sup>).

Une bande entre 250 et 275 nm est de nouveau présente pour les complexes poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co. Cette bande est très probablement caractéristique de la liaison de coordination Co-motif AAEM. En effet, Krasia *et al.*<sup>133</sup> ont obtenu une bande à environ 275 nm pour un copolymère comportant des groupes AAEM complexés au cobalt (Figure 4.12, à droite). Nous obtenons les mêmes bandes caractéristiques que Krasia, le cobalt est donc très probablement complexé aux motifs AAEM. A noter aussi que le produit poly(FDA-co-AAEM/TMG) est d'une couleur rouge/marron foncé, ce qui est le signe d'une complexation du cobalt.

Nous avons tenté d'utiliser la RMN<sup>1</sup>H pour caractériser les complexes formés, cependant les spectres étaient de mauvaise qualité (résolution trop médiocre pour pouvoir obtenir des informations pertinentes). Nous avons remarqué que plus l'échantillon contenait du Co, plus la résolution était faible, ce qui est dû au caractère paramagnétique du cobalt qui perturbe l'analyse RMN<sup>1</sup>H.

#### 4.3.2.4 Comportement des complexes copolymères-Co dans le CO<sub>2</sub> dense

Les diagrammes de phases en milieu CO<sub>2</sub> dense ont été déterminés pour quelques complexes obtenus (Figure 4.14). Les pressions de trouble du copolymère poly(FDA-co-AAEM/TMG) (FA1<sub>TMG</sub>) sont un peu plus élevées (15-20 bar de plus) que celles du copolymère d'origine (poly(FDA-co-AAEM) (FA1)). Ceci s'explique par la création « d'espèces ioniques » (énolates) qui entraîne une augmentation de la CO<sub>2</sub>-phobie des unités correspondantes (Figure 4.13).

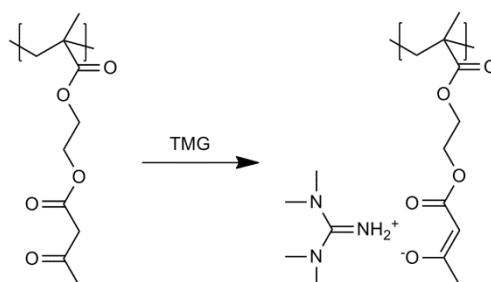


Figure 4.13 : Schématisation de l'action de la base sur le motif AAEM.

Les pressions de trouble des échantillons poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co FA1<sub>TMG</sub>CoA ( $\tau = 78\%$ ) et FA1<sub>TMG</sub>CoAbis ( $\tau = 36\%$ ) sont situées à 15-30 bar au-dessus de celles du poly(FDA-co-AAEM/TMG) (FA1<sub>TMG</sub>). Ceci correspond à une augmentation de la CO<sub>2</sub>-phobie du produit généré par la présence du cobalt.

De manière qualitative, nous avons aussi remarqué que la solubilisation des produits poly(FDA-co-AAEM/TMG) et poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co dans le CO<sub>2</sub> dense est plus longue que celle du poly(FDA-co-AAEM). Ceci est lié à une augmentation des interactions intermoléculaires entre les chaînes copolymères en raison du caractère plus ionique de la partie CO<sub>2</sub>-phobe du copolymère.

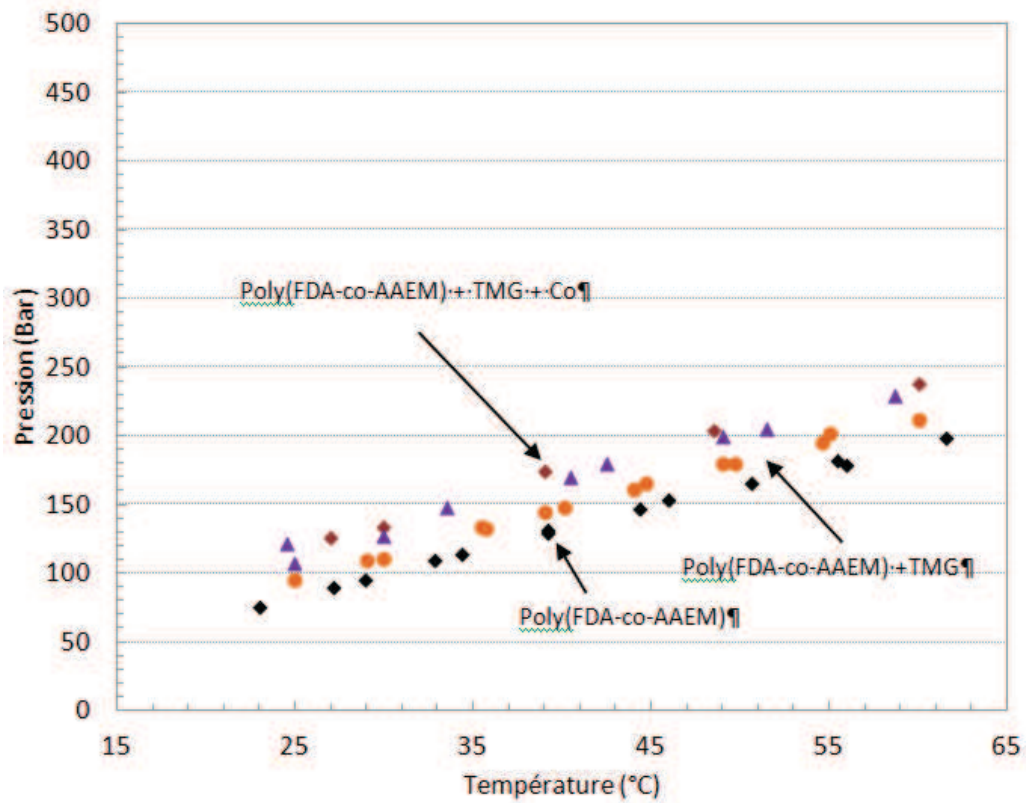


Figure 4.14 : Diagramme de phases des échantillons FA1 ( $w = 3.92\%$ ) (◆), FA<sub>1TMG</sub> ( $w = 3.6\%$ ) (●), FA<sub>1TMGCoAbis</sub> ( $w = 3.49\%$ ) (▲), et FA<sub>1TMGCoA</sub> ( $w = 3.45\%$ ) (◆) dans le CO<sub>2</sub> dense.

Malgré une augmentation de la pression de trouble, les complexes copolymères fluorés-cobalt restent solubles dans le CO<sub>2</sub> dense à des pressions inférieures à 250 bar, ce qui est essentiel pour l'application des copolymères complexants dans le procédé de décontamination en milieu CO<sub>2</sub> dense.

#### 4.3.2.5 Structures des complexes copolymères-Co

En prenant le cas particulier du précurseur acétate, il est possible d'imaginer plusieurs hypothèses de configuration des complexes formés en présence ou non de base :

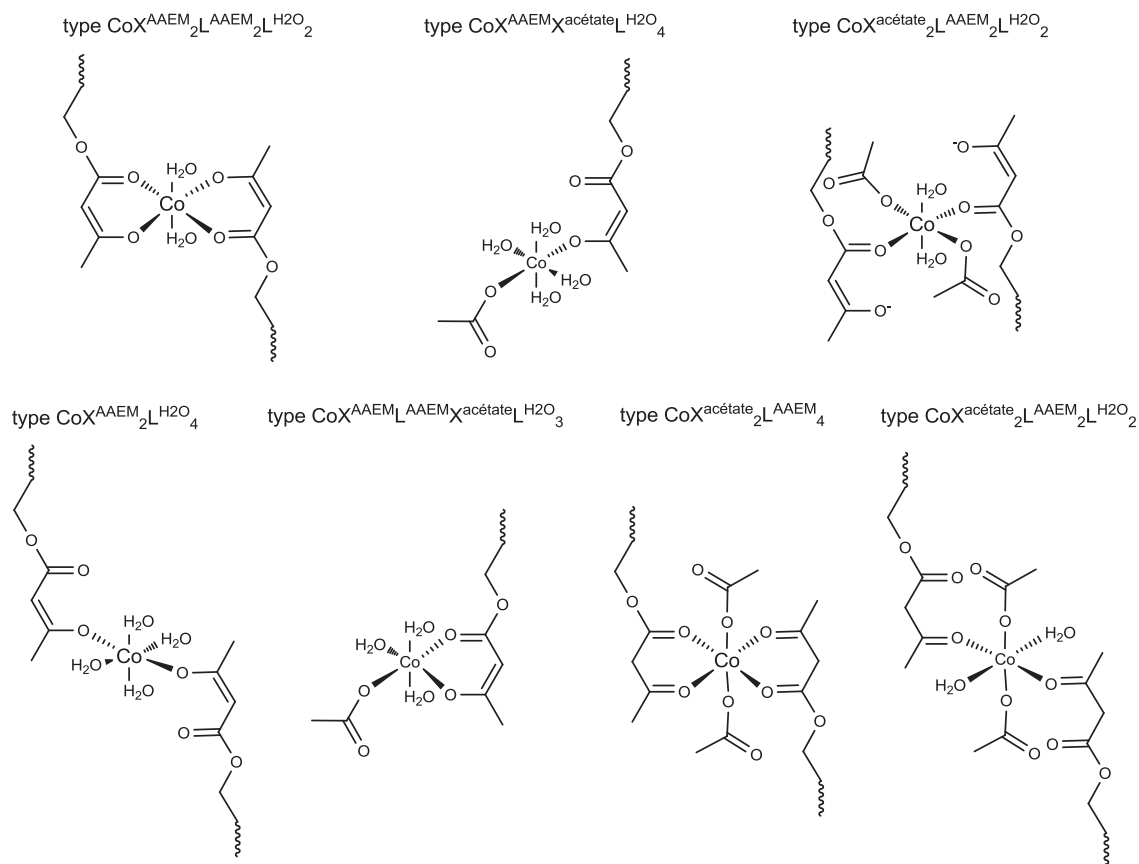


Figure 4.15 : Structures hypothétiques du complexe Co-copolymère (AAEM).

Les structures représentent la complexation du cobalt pour le motif AAEM. Les complexes peuvent comporter plusieurs types de ligands : des ligands X de l'AAEM ( $X^{AAEM}$ ) ou de l'acétate ( $X^{acetate}$ ) et des ligands L de l'AAEM ( $L^{AAEM}$ ) ou de l'eau ( $L^{H_2O}$ ). Ainsi, plusieurs types de complexes peuvent être formés (par exemple  $CoX^{AAEM}_2L^{AAEM}_2L^{H_2O}_2$  ou  $CoX^{AAEM}X^{acetate}L^{H_2O}_4$ ). De plus, lorsque le complexe est formé de deux ligands AAEM, ces derniers peuvent provenir soit d'une même chaîne (complexe intramoléculaire) ou soit de deux chaînes différentes (complexe intermoléculaire). La formation de complexe intermoléculaire peut engendrer des phénomènes de réticulation mais cela ne pose *a priori* pas de problème vis-à-vis du procédé de décontamination. En effet, dans le procédé, le rapport  $\frac{n_{AAEM}}{n_{Co}}$  sera élevé. Il ne sera *a priori* pas possible de réticuler et de créer des produits insolubles (masse molaire très élevée) dans le  $CO_2$  dense.

#### 4.3.2.6 Conclusion

Nous avons mis en évidence la possibilité d'incorporer du cobalt au sein des copolymères fluorés et siliciés comportant des motifs AAEM. L'ajout de base a pour effet d'augmenter le taux d'incorporation mais cela joue aussi sur la nature du précurseur le mieux complexé par le copolymère. La présence d'eau n'influence pas le taux d'incorporation. La

présence de liaisons de coordination Co-motif AAEM a été vérifiée par spectrométrie UV-visible. Pour finir, nous avons vérifié que les complexes formés, en l'occurrence poly(FDA-co-AAEM)/TMG-Co, étaient solubles dans le CO<sub>2</sub> dense.

### 4.3.3 Copolymères comportant des groupes complexants phosphonés

Afin d'évaluer les capacités des copolymères comportant des groupes phosphonés à complexer le cobalt, nous avons réalisé des expériences avec les copolymères poly(FDA-co-VBPDA) et poly(PDMS-MA-co-VBPDE) (le poly(PDMS-MA-co-VBPDA) étant non disponible et le poly(PDMS-MA-co-VBPDNa) étant non soluble dans le CO<sub>2</sub>). L'effet du précurseur du cobalt a été étudié. L'eau a été utilisée pour favoriser les interactions entre les précurseurs et les copolymères, en particulier pour le poly(FDA-co-VBPDA) qui comporte des groupements hydrophiles. Le Tableau 6.18 en annexe présente le détail des expériences.

#### 4.3.3.1 Taux d'incorporation

Le Tableau 4.6 présente le taux d'incorporation  $\tau$  calculé pour les copolymères phosphonés.

**Tableau 4.6 : Taux d'incorporation du cobalt dans les copolymères phosphonés.**

$\tau$ (%)	Sans EAU			Avec EAU		
	Nitrate	Chlorure	Acétate	Nitrate	Chlorure	Acétate
Poly(FDA-co-VBPDA)	n.d.	n.d.	n.d.	39	n.d.	3
Poly(PDMS-MA-co-VBPDE)	3	1	10	11	1	26

Pour le poly(FDA-co-VBPDA) en présence d'eau, le cobalt issu du précurseur nitrate est incorporé de façon significative alors que pour l'acétate l'incorporation est quasi-nulle. Pour le copolymère poly(PDMS-MA-co-VBPDE), l'incorporation est légèrement améliorée en présence d'eau. Avec le précurseur acétate, une meilleure incorporation est observée avec le copolymère portant le groupement diester phosphonique plutôt qu'avec celui comportant l'acide phosphonique. Ces résultats sont en contradiction avec les éléments d'explication fournis pour les copolymères portant des motifs AAEM. Le motif VBPDA comporte un ligand de type X, il aurait donc dû complexer le cobalt issu du précurseur acétate de façon



prépondérante. De même, le motif phosphonate de diéthyle (ligand de type L) complexe majoritairement le cobalt provenant de l'acétate de cobalt.

#### 4.3.3.2 Liaison Co-ligand

Afin de caractériser la liaison de coordination Co-ligand, les spectres UV-visible pour le copolymère poly(FDA-co-VBPDA) avant et après complexation du cobalt (nitrate de cobalt) ont été déterminés (Figure 4.16).

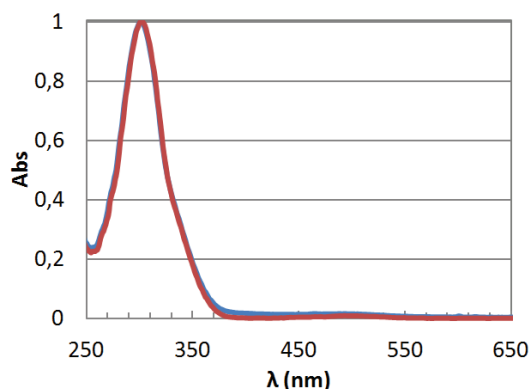


Figure 4.16 : Spectres UV-visible dans le F113 du poly(FDA-co-VBPDA) (FVA2) (■) ainsi que l'échantillon du copolymère mis en présence de nitrate de cobalt (FVA2CoN<sub>H2O</sub>) (■).

On n'observe pas de modification du spectre après la mise en présence du copolymère avec le nitrate de cobalt. La bande d'absorption à 300 nm, caractéristique du bout de chaîne, est toujours intense (pas de dégradation) : soit la bande d'absorption caractéristique du complexe (motif VBPDA-Co, liaison P-O-Co) absorbe à plus faible longueur d'onde, soit l'intensité est trop faible et elle est masquée par la forte absorption du bout de chaîne dithiobenzoate. Afin de s'affranchir de l'absorption du bout de chaîne dithiobenzoate, une étude avec un copolymère sans bout de chaîne serait requise par exemple en synthétisant un copolymère sans bout de chaîne RAFT (ou en l'éliminant avec une modification post-polymérisation).

#### 4.3.3.3 Comportement du complexe poly(FDA-co-VBPDA)-Co dans le CO<sub>2</sub> dense

La solubilité du complexe poly(FDA-co-VBPDA)-Co FVA2CoN<sub>H2O</sub> ( $\tau = 39\%$ ) en milieu CO<sub>2</sub> dense a été évaluée. Les pressions de trouble de l'échantillon sont légèrement supérieures (10-20 bar) à celles du copolymère d'origine poly(FDA-co-VBPDA) (FVA2) (Figure 4.17). Du point de vue de la solubilité, il n'y a donc qu'un faible changement lorsque le cobalt est complexé au polymère. En effet le motif diacide phosphonique est déjà très polaire et CO<sub>2</sub>-phobe. La pression de trouble reste très convenable pour le complexe poly(FDA-co-VBPDA)-Co en vue d'une application dans le procédé de décontamination (inférieure à 350 bar).

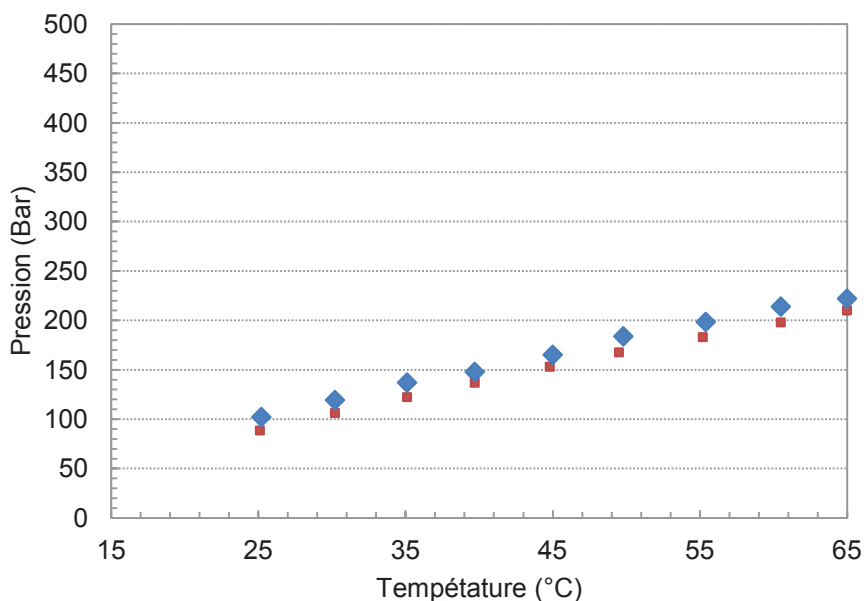


Figure 4.17 : Diagramme de phases des échantillons FVA2 ( $w = 4\%$ ) (■), FVA2CoN<sub>H2O</sub> ( $w = 4\%$ ) (◆) dans le CO<sub>2</sub> dense.

#### 4.3.3.4 Conclusion

L'incorporation de cobalt au sein des copolymères comportant des motifs phosphonés a été étudiée. Il en ressort que le poly(FDA-co-VBPDA) incorpore préférentiellement le cobalt issu du nitrate de cobalt. De plus, le complexe formé a un comportement dans le CO<sub>2</sub> dense très proche du copolymère sans cobalt. Pour le poly(PDMS-MA-co-VBPDE) l'incorporation est contre toute attente non nulle mais reste très faible. Le motif VBPDE composé d'une fonction phosphonate de diéthyle est *a priori* capable d'entrer en interaction avec le cobalt avec ses ligands de type « L ».

#### 4.3.4 Conclusion

De manière synthétique, les expériences ont permis de valider la capacité des copolymères à base d'AAEM et de VBPDA à complexer le cobalt. Notons que ces essais ont été effectués avec une quantité stœchiométrique en groupement complexant et cobalt. Les taux d'incorporation pour les meilleures expériences ne sont pas quantitatifs (au mieux 78% avec le copolymère poly(FDA-co-AAEM) activé par une base en présence d'acétate de cobalt). Cependant, pour le procédé d'extraction, la quantité de groupement complexant sera en large excès par rapport au précurseur métallique afin de favoriser l'extraction du cobalt par le copolymère. Pour finir, il faut souligner que les complexes polymère-cobalt sont toujours solubles dans le CO<sub>2</sub> dense, ce qui est un point fondamental pour le succès du procédé.

Une perspective intéressante serait de déterminer les constantes de complexation du cobalt avec les différents ligands de type acétoacétoxy, acide phosphonique et phosphonate

de diéthyle contenus dans les monomères et les copolymères. L'évaluation de l'incorporation en fonction du pH de la phase aqueuse serait aussi pertinente.

#### 4.4 Étude de l'auto-organisation des complexes copolymères-cobalt

L'étude de l'auto-organisation des complexes copolymères-cobalt a été effectuée par diffusion de neutrons aux petits angles. L'objectif est de déterminer si l'agrégation du copolymère augmente lorsque celui-ci complexe des atomes de cobalt.

Pour cette étude, les copolymères fluorés ont été privilégiés par rapport aux siliciés en raison du signal plus élevé obtenu en SANS et de la bonne connaissance de leur agrégation en milieu CO<sub>2</sub> supercritique en absence de cobalt. Plus précisément, nous nous sommes focalisés sur le copolymère poly(FDA-co-AAEM).

##### 4.4.1 Auto-organisation des copolymères fluorés dans le CO<sub>2</sub> dense

L'étude de l'auto-organisation des copolymères fluorés dans le CO<sub>2</sub> dense a été réalisée précédemment.<sup>140, 187</sup> Les copolymères à gradient comportant des groupements AAEM, VBPDE et VBPDA ont une agrégation faible ( $N_{agg} < 10$ ). Les objets sont de petite taille ( $R_g < 54 \text{ \AA}$ ) et sont très solvatés. Un échantillon poly(FDA-co-AAEM) (FA1) a été analysé, afin de conforter ces résultats et de valider la méthode de mesure de diffusion de neutrons aux petits angles. De plus, celui-ci servira de référence lors de l'étude des complexes copolymères-cobalt. Les résultats de SANS obtenus (Tableau 4.7) sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Ribaut et al.<sup>187</sup> avec le copolymère à gradient poly(FDA-co-AAEM) de  $M_n = 16\ 000 \text{ g/mol}$  et  $y = 14,3\%$  à  $T = 40^\circ\text{C}$  et  $P = 140 \text{ bar}$  ( $R_g = 33 \text{ \AA}$  et  $N_{agg} = 2,9$ ). Une petite variation du nombre d'agrégation est notable mais les valeurs restent très proches.

Tableau 4.7 : Résultats de SANS pour le copolymère fluoré poly(FDA-co-AAEM).

Echantillon	T [°C]	P [bar]	d <sub>CO2</sub> [g/mL]	w(%) φ(%)	C [g/mL]	Δρ [m <sup>-2</sup> ]	Guinier		Pente
							N <sub>agg</sub>	R <sub>g</sub> [Å]	
Poly(FDA-co-AAEM), FA1	40	140	0,763	3,83 1,80	2,99.10 <sup>-2</sup>	1,26.10 <sup>14</sup>	4,9	33,9	-3,2
		185	0,825	3,83 1,94	3,22.10 <sup>-2</sup>	1,10.10 <sup>14</sup>	4,5	26,9	-2,1

Rappel : FA1,  $M_n = 15760 \text{ g/mol}$ ,  $y = 14,6\%$

##### 4.4.2 Auto-organisation des complexes copolymères-cobalt

Les meilleurs taux d'incorporation de cobalt ont été obtenus en présence de base. Ainsi, le poly(FDA-co-AAEM) est d'abord mis en présence d'une base pour former la fonction énolate avant la mise en contact avec le cobalt. Pour bien distinguer l'effet de la présence du

cobalt de l'effet de la modification du groupement AAEM par la base, des analyses SANS ont été effectuées sur le poly(FDA-co-AAEM) modifié par la TMG *i.e.* le poly(FDA-co-AAEM/TMG) (FA1<sub>TMG</sub>). Dans des conditions identiques (T = 40°C et P = 185 bar), l'agrégation n'est pas significativement modifiée, le N<sub>agg</sub> est de 4,9 et le R<sub>g</sub> de 30,4 Å (Tableau 4.8) contre N<sub>agg</sub> de 4,5 et R<sub>g</sub> de 26,9 Å pour le copolymère initial FA1 (Tableau 4.7). La pente aux plus grands angles est plus élevée (en valeur absolue) pour le copolymère activé par la TMG (pente de 2,4 au lieu de 2,1 pour le copolymère initial) : ceci traduit une moins bonne solvation des chaînes en raison de la présence d'interactions ioniques [AAEM<sup>-</sup>, TMG<sup>+</sup>] qui rendent le copolymère globalement plus CO<sub>2</sub> phobe.

**Tableau 4.8 : Résultats de SANS pour les complexes copolymères-cobalt.**

Echantillon	T [°C]	P [bar]	d <sub>CO2</sub> [g/mL]	w(%) φ(%)	C [g/mL]	Δρ [m <sup>-2</sup> ]	Guinier		Pente
							N <sub>agg</sub>	Rg [Å]	
Poly(FDA-co-AAEM/TMG), FA1 <sub>TMG</sub>	40	185	0,825	3,71 1,88	3,18.10 <sup>-2</sup>	1,10.10 <sup>14</sup>	4,9	30,4	-2,4
Poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co FA1 <sub>TMG</sub> CoAbis	40	185	0,825	3,73 1,89	3,14.10 <sup>-2</sup>	1,10.10 <sup>14</sup>	n.d.	n.d.	-2,1
	28	135	0,843	3,73 1,93	3,13.10 <sup>-2</sup>	1,06.10 <sup>14</sup>	n.d.	n.d.	-1,6
Poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co FA1 <sub>TMG</sub> CoA	40	235	0,869	3,73 2,02	3,13.10 <sup>-2</sup>	0,95.10 <sup>14</sup>	8,0	47,2	-1,7

n.d. : non déterminable

Les données SANS pour l'échantillon poly(FDA-co-AAEM/TMG) mis en présence d'acétate de cobalt (poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co, FA1<sub>TMG</sub>CoAbis) ont été obtenues dans les mêmes conditions thermodynamiques à savoir T = 40°C et P = 185 bar (domaine supercritique) ainsi qu'à T = 28°C et P = 135 bar (CO<sub>2</sub> liquide) (nous avons cherché à travailler ici à densité constante). La Figure 4.18 représente l'intensité du signal normalisée par la fraction volumique pour le copolymère d'origine poly(FDA-co-AAEM) (FA1), le copolymère activé poly(FDA-co-AAEM/TMG) (FA1<sub>TMG</sub>) et le copolymère comportant du cobalt poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co (FA1<sub>TMG</sub>CoAbis). L'ajout de cobalt dans le copolymère provoque un changement de comportement qui peut se traduire par une augmentation de l'agrégation des chaînes. Cependant il est difficile de qualifier et quantifier ces changements car la courbe de diffusion ne présente pas de plateau pour les très petites valeurs de q. En ce qui concerne la pente dans le domaine intermédiaire, on retrouve une valeur identique à celle du copolymère d'origine. De manière générale, les valeurs des pentes sont proches et reflètent à peu près le même comportement en termes d'interaction copolymère-CO<sub>2</sub>.

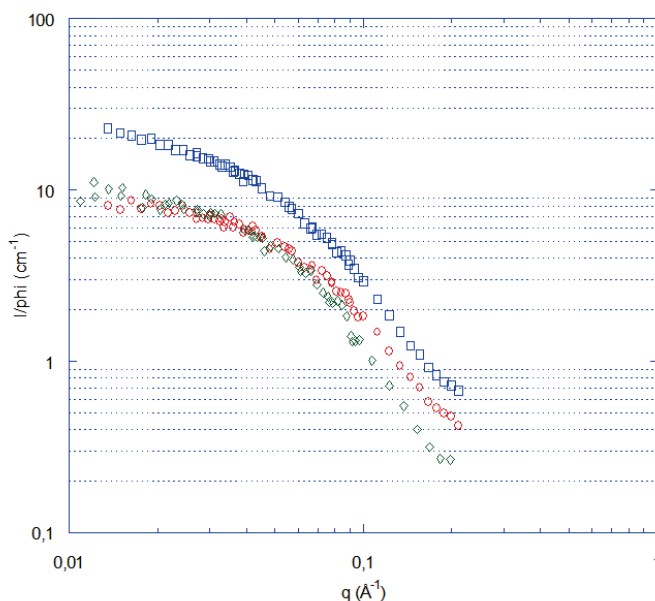


Figure 4.18 : Données SANS pour le copolymère poly(FDA-co-AAEM) (FA1) ( $\diamond$ ), poly(FDA-co-AAEM/TMG) (FA1<sub>TMG</sub>) ( $\diamond$ ) et poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co (FA1<sub>TMG</sub>CoAbis) ( $\square$ ) dans le CO<sub>2</sub> dense à T = 40°C et P = 185bar, w ≈ 3,75%.

Après calcul, l'échantillon poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co FA1<sub>TMG</sub>CoAbis comporte 0,89 atome de Co par chaîne de copolymère. La Figure 4.19 schématise et récapitule les données sur les 3 stades du copolymère lors des étapes de complexation.

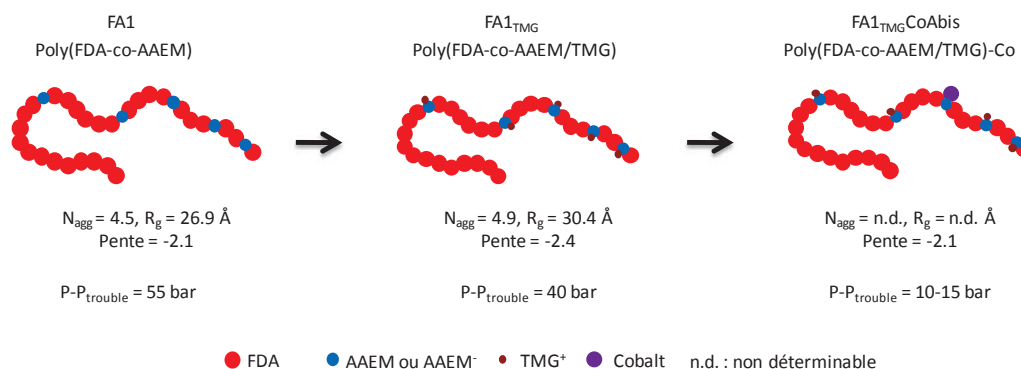
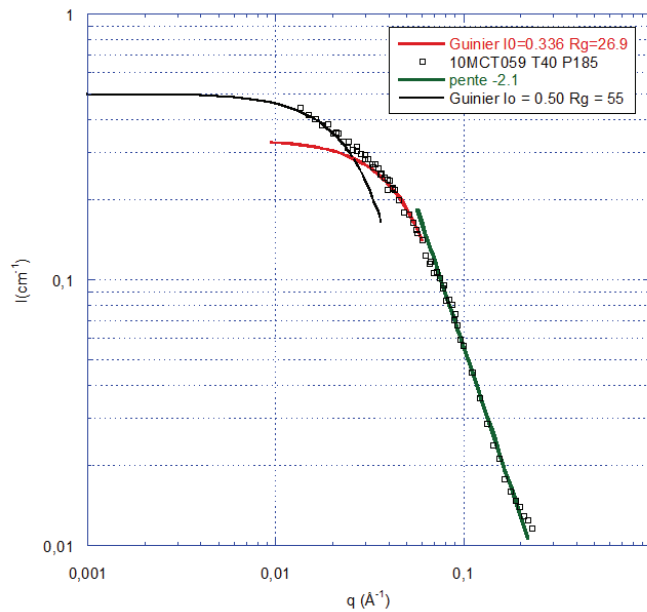


Figure 4.19 : Récapitulatif des stades lors de la complexation du cobalt (échantillon FA1<sub>TMG</sub>CoAbis).

L'augmentation de l'agrégation (FA1 → FA1<sub>TMG</sub>CoAbis) peut s'expliquer soit par une augmentation de la CO<sub>2</sub>-phobie dans le copolymère (vérifié par l'augmentation du point de trouble de quelques dizaines de bar), soit par la création de ponts entre les chaînes de polymère. En effet, le cobalt peut être coordonné par deux ligands AAEM provenant de deux chaînes différentes (complexe intermoléculaire).

Les données SANS de l'échantillon FA1<sub>TMG</sub>CoAbis ne forment pas de plateau aux petits angles. La détermination d'un rayon de giration ou d'un nombre d'agrégation par une loi de Guinier n'est donc pas possible. Afin d'exploiter les données au maximum, nous avons fait l'hypothèse d'un facteur de structure égal à l'unité ( $S(q)=1$ ), étant donné les conditions de

dilution élevée ( $\phi < 2\%$ ). Ainsi, il est possible de déterminer des valeurs caractéristiques en modélisant un plateau de Guinier aux petits angles. Son positionnement ne peut être déterminé en raison du manque de données aux très petits angles. Une valeur minimale du plateau est donc utilisée (en prenant la valeur de  $l$  pour la plus petite valeur de  $q$ ). De plus, un changement de pente dans les données s'opère au même endroit que l'apparition du plateau de Guinier pour le copolymère sans cobalt (FA1) (Figure 4.20).



**Figure 4.20 : Données SANS pour le poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co (FA1<sub>TMG</sub>CoAbis) dans le CO<sub>2</sub> dense à T=40°C et P=185bar, w≈3,75% et loi de Guinier déterminée pour le copolymère (FA1) (ligne rouge) et loi de Guinier en supposant un plateau aux petits angles (ligne noire).**

Le système FA1<sub>TMG</sub>CoAbis dans le CO<sub>2</sub> dense peut ainsi être décrit comme un ensemble d'agrégat de  $N_{agg}^{min} = 14$  et  $R_g^{min} = 55 \text{ \AA}$  avec une taille caractéristique de  $R_g = 26,9 \text{ \AA}$ . Ces éléments permettent de faire une hypothèse de structuration des agrégats : la formation d'agrégats de micelles liées par des atomes de cobalt (Figure 4.21). Cependant, en l'état actuel de nos connaissances, il est difficile de confirmer cette hypothèse. Dans la perspective d'une caractérisation plus fine de l'échantillon, la détermination du signal aux plus petits angles serait nécessaire. Pour cela, il faudrait réaliser les expériences sur un autre spectromètre où le flux de neutrons est supérieur, et sur une ligne permettant d'accéder à des valeurs de  $q$  encore plus faibles, comme à l'Institut Laue-Langevin, ILL de Grenoble.

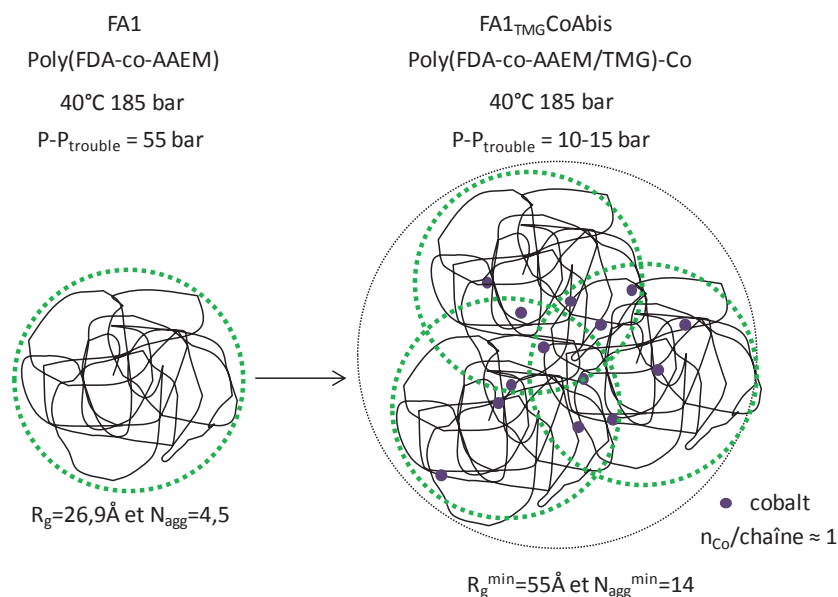


Figure 4.21 : Représentation schématique de la formation d'agrégats de micelles pour l'échantillon FA1<sub>TMG</sub>CoAbis.

La Figure 4.22 représente les données SANS de l'échantillon comportant du cobalt (FA1<sub>TMG</sub>CoAbis) dans deux conditions thermodynamiques différentes dans le but d'étudier l'influence de la température. Le même comportement est observé aux petits angles (agrégats de micelles). Cependant, dans le domaine intermédiaire, la pente est plus faible à T = 25°C / P = 135 bar (1,6) qu'à T = 40°C / P = 185 bar (2,1) rendant compte d'une meilleure solvation du copolymère dans le CO<sub>2</sub> liquide. L'interaction CO<sub>2</sub>-copolymère est plus forte à T = 25°C / P = 135 bar en raison d'une densité légèrement plus élevée du CO<sub>2</sub> (0,843 g/mL contre 0,825 g/mL). En ce qui concerne la « distance aux pressions de trouble » (P-P<sub>trouble</sub>), on se trouve dans des conditions à peu près similaires à T = 28°C / P-P<sub>trouble</sub> = 10 bar et à T = 40°C / P-P<sub>trouble</sub> = 15 bar. Il n'y a donc pas de changement fondamental de comportement en fonction de la température.

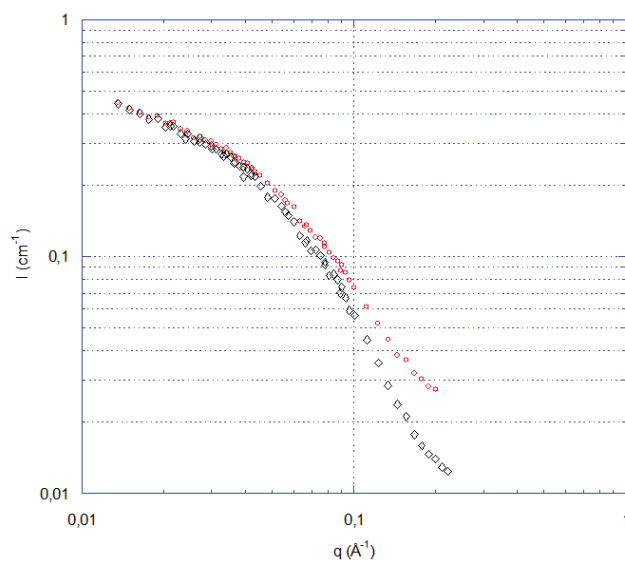


Figure 4.22 : Données SANS pour le copolymère poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co (FA1<sub>TMG</sub>CoAbis) dans le CO<sub>2</sub> dense à T = 40°C et P = 185 bar (◇) et T = 28°C et P = 135 bar (◇), w ≈ 3,75%.

Un autre échantillon de poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co (FA1<sub>TMG</sub>CoA) a également été analysé par SANS. Il a été caractérisé dans des conditions de pression différentes car sa pression de trouble était trop proche de 185 bar (une précipitation du polymère risquait d'avoir lieu si la cellule subissait une baisse de pression durant l'expérience). L'analyse a donc été réalisée à 235 bar.

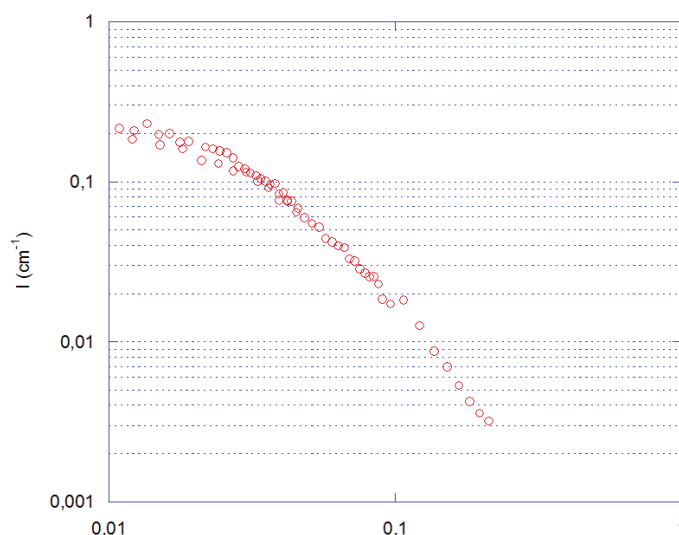
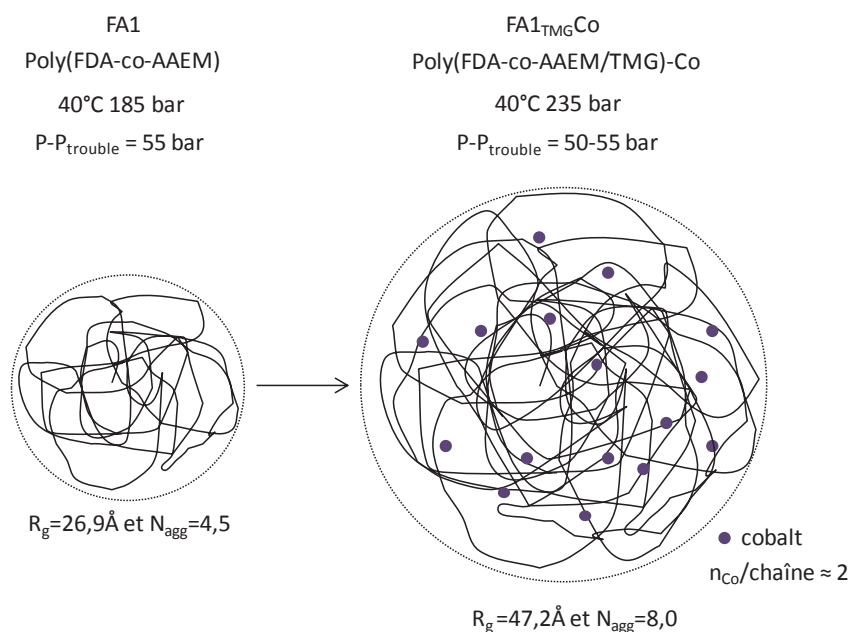


Figure 4.23 : Données SANS pour le complexe poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co (FA1<sub>TMG</sub>CoA) dans le CO<sub>2</sub> dense à T = 40°C et P = 235 bar (◇) w = 3,73%.

Les échantillons de complexes poly(FDA-co-AAEM)-Co, FA1<sub>TMG</sub>CoA et FA1<sub>TMG</sub>CoAbis sont similaires à la différence près que le FA1<sub>TMG</sub>CoA porte en moyenne environ 2 (1,94) atomes de cobalt par chaîne de copolymère contre 1 (0,89) atome de cobalt pour le copolymère FA1<sub>TMG</sub>CoAbis. Les données SANS permettent cette fois-ci de déterminer un nombre d'agrégats et un rayon de giration moyen pour les agrégats :  $N_{agg} = 8,0$  et  $R_g = 47,2 \text{ \AA}$ . Ceci correspond au double du copolymère d'origine (FA1 à T = 40°C P = 185 bar) dans des conditions correspondant à une même distance de la pression de trouble ( $P - P_{trouble} = 55 \text{ bar}$ ). La solvation des chaînes copolymères est plus importante (pente = 1,7 contre 2,1) et ceci peut être justifié par la différence de densité du CO<sub>2</sub> (0,869 g/mL contre 0,825 g/mL). La meilleure interaction CO<sub>2</sub>-copolymère est aussi vérifiée par le fait que le  $N_{agg}$  et le  $R_g$  double alors que le  $R_g$  ne devrait être qu'au maximum multiplié par  $2^{3/5}$  si la proportion de CO<sub>2</sub> solvantant la chaîne reste constante. C'est donc qu'il y a plus de CO<sub>2</sub> dans l'agrégat.





**Figure 4.24:** Représentation schématique de l'agrégat du complexe copolymère-cobalt FA1-TMGCoA dans le CO<sub>2</sub> dense.

La différence de comportement entre les deux échantillons de poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co est délicate à interpréter en raison du peu de données disponibles mais elle doit sûrement être en relation avec le nombre de cobalt complexé par chaîne.

#### 4.4.3 Conclusion

L'analyse de l'organisation dans le CO<sub>2</sub> dense des complexes copolymères-cobalt a été effectuée pour des échantillons provenant du copolymère poly(FDA-co-AAEM). Les expériences sont difficiles à mettre en place et le nombre limité d'échantillons pouvant être analysés limite l'interprétation. Néanmoins, nous avons pu démontrer que l'incorporation du cobalt au sein du copolymère augmentait légèrement l'agrégation des chaînes polymères dans le CO<sub>2</sub> dense. On aurait pu s'attendre à une augmentation drastique de l'agrégation, comme c'est le cas par exemple en milieu aqueux avec les copolymères doubles hydrophiles dont un des blocs est complexant de métaux.<sup>214</sup>

#### 4.5 Conclusion

Les copolymères synthétisés de type siliciés ou fluorés sont capables de complexer le cobalt issu de différents précurseurs. En particulier, les copolymères comportant les motifs AAEM pourront à la fois complexer le cobalt issu du nitrate de cobalt (en absence de base) ou issu de l'acétate de cobalt (en présence de base TMG ou DBN). Le poly(FDA-co-VBPDA) qui sera largement employé dans le procédé de décontamination ionique peut en présence d'eau incorporer le cobalt provenant du nitrate de cobalt. Les complexes copolymères-cobalt formés

sont toujours solubles dans le CO<sub>2</sub> dense (faible augmentation des pressions de trouble), ce qui est un paramètre essentiel pour l'utilisation des copolymères dans le procédé de décontamination. Enfin, l'étude SANS des complexes poly(FDA-co-AAEM/TMG)-Co a révélé une légère augmentation de l'agrégation des chaînes polymères dans le CO<sub>2</sub> dense lorsque celles-ci complexent le cobalt.

Chapitre 5 :

Étude de l'efficacité des  
copolymères complexants dans un  
procédé de décontamination



## Chapitre 5 : Étude de l'efficacité des copolymères complexants dans un procédé de décontamination

### 5.1 Introduction

Après la synthèse, la caractérisation, l'étude du comportement dans le CO<sub>2</sub> dense et l'étude des propriétés complexantes des additifs macromoléculaires, ce chapitre se consacre maintenant au procédé de décontamination (Figure 5.1). Il traitera plus particulièrement de l'influence des additifs et des conditions expérimentales sur l'efficacité du procédé. Précédemment (cf. chapitre 1), deux types de contamination ont été identifiés : la contamination particulaire et la contamination ionique. Dans un premier temps, une étude préliminaire du procédé de décontamination particulaire avec de l'hydroxyde de cobalt comme contamination sera présentée. Puis, l'étude du procédé de décontamination ionique sera traitée avec le nitrate de cobalt.

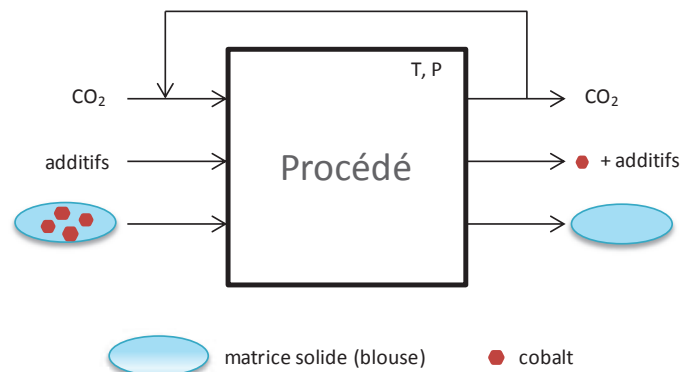


Figure 5.1 : Représentation schématique du procédé de décontamination.

### 5.2 Étude du procédé de décontamination particulaire

Cette partie propose quelques résultats préliminaires sur le procédé de décontamination particulaire. Le principe de la décontamination particulaire consiste à entraîner les particules présentes sur le textile dans le CO<sub>2</sub> dense par l'action, soit d'un additif chimique, soit de contraintes hydrodynamiques ou des deux simultanément. L'additif étudié est en l'occurrence le poly(FDA-co-AAEM) et les contraintes hydrodynamiques seront appliquées grâce aux ondes ultrasonores. Les expériences ont été effectuées en CO<sub>2</sub> liquide afin de favoriser l'efficacité des ultrasons et la température du procédé a été fixée à 25°C.

## 5.2.1 Procédures

### 5.2.1.1 Procédure de préparation de l'échantillon.

L'échantillon utilisé pour la décontamination particulière est préparé de la manière suivante : sur un support textile 50% polyester et 50% coton en forme de disque d'une surface de 3,14 cm<sup>2</sup> est déposée une poudre d'hydroxyde de cobalt Co(OH)<sub>2</sub> pure à 99,9%. Plus précisément, le textile est issu de blouses obtenues auprès du fournisseur du site du CEA Marcoule (SAS VANNEUVILLE ET FILS). L'hydroxyde de cobalt est formé d'agglomérats de quelques micromètres qui sont eux-mêmes composés de feuillets hexagonaux de 100 à 200 nm (déterminé par MEB<sup>67</sup>). La poudre est déposée sur la surface de la blouse puis fixée par frottement avec une spatule. L'excédent de poudre non fixé est éliminé par secousse de l'échantillon. La masse de l'échantillon avant et après dépôt est mesurée à l'aide d'une balance analytique de précision (10<sup>-5</sup>g) afin de connaître la quantité de cobalt déposée (environ 1 mg).

### 5.2.1.2 Procédure du procédé de décontamination particulière

Le montage expérimental utilisé pour le procédé de décontamination comprend la cellule à volume variable employée précédemment pour la détermination des diagrammes de phases (cf. chapitre 3). La position de la cellule est réglée à la graduation 19 du compte-tour, soit un volume d'environ 8,7 mL. La cellule est thermostatée à une température de 25°C. L'échantillon à décontaminer (disque de textile de 3,14 cm<sup>2</sup> avec ~ 1mg de Co(OH)<sub>2</sub>) est introduit dans la cellule suivi par l'ajout de l'additif (le copolymère poly(FDA-co-AAEM)). La cellule est ensuite fermée et le CO<sub>2</sub> est introduit grâce à la pompe ISCO jusqu'aux conditions suivantes : P = 130-140 bar (ou moins le cas échéant) et T = 25°C. La pression est ensuite ajustée à 200 bar par réduction du volume de la cellule. Le mélange est agité avec un barreau aimanté à une vitesse de 1100 tours/min durant 60 min. Dans le cas où les ultrasons sont utilisés, un générateur d'ultrasons a été adapté sur la cellule à volume variable (cf. annexe) et fournit une puissance de 32 W au milieu. La durée du procédé est de 25 minutes avec trois cycles de 5 minutes d'ultrasons. Un rinçage est ensuite effectué en balayant la cellule avec environ 90 g de CO<sub>2</sub> à un débit de 4-5 g/min en maintenant la pression à 200 bar dans la cellule grâce à un déverseur (GO Inc. PR 56) placé en sortie. Dans le cas où les ultrasons sont utilisés, deux cycles de 5 minutes sont effectués durant les 20 minutes de l'étape de rinçage. Une fois la cellule bien rincée (le volume de CO<sub>2</sub> de rinçage correspond à environ 12 fois le volume de la cellule), le système est décompressé et l'échantillon est récupéré. Un seul échantillon par essai a été traité.

### 5.2.1.3 Procédure d'analyse de l'efficacité de la décontamination

Les échantillons de blouse après décontamination sont analysés quantitativement par ICP-MS pour déterminer la quantité de cobalt résiduelle et qualitativement par observation de clichés.

Les analyses d'ICP-MS ont été réalisées au Laboratoire de Métallographie et d'Analyses Chimiques (LMAC) du CEA Marcoule par Véronique TESTUD sous la direction d'Emmanuel EXCOFFIER. Pour ce faire, l'échantillon de blouse est dissous dans l'acide sulfurique 96% à 200°C pendant une à deux heures jusqu'à obtention d'une solution limpide (minéralisation complète de l'échantillon). De l'eau déionisée est ensuite ajoutée à la solution obtenue afin d'obtenir une concentration en cobalt en accord avec la calibration de l'appareillage ICP-MS. L'incertitude associée aux résultats est de 10%.

Le taux de décontamination ( $\tau$ ) est calculé à partir des résultats d'analyses de cobalt résiduel dans les échantillons après décontamination.

$$\tau = \frac{m_{Co\ initial} - m_{Co\ restant}}{m_{Co\ initial}}$$

Pour l'analyse qualitative, des clichés recto et verso des échantillons avant et après décontamination ont été effectués avec un appareil photographique numérique.

### 5.2.2 Additif utilisé dans le procédé de décontamination particulière

Le copolymère utilisé dans le procédé est un poly(FDA-co-AAEM) (réf. G1 des travaux de T. Ribaut<sup>67</sup>) de  $M_n = 16\ 000$  g/mol et  $y = 16,8\%$ . Il a été sélectionné en raison de son efficacité à stabiliser les particules d'hydroxyde de cobalt. En effet, une étude<sup>67</sup> utilisant une technique de turbidimétrie a permis de quantifier la stabilité de suspensions d'hydroxyde de cobalt dans le  $CO_2$  dense. Pour le copolymère sélectionné, une concentration massique optimale de  $w = 0,051\%$  ( $w = \frac{m_{copolymère}}{m_{copolymère} + m_{CO_2}}$ ) a été mise en évidence (Figure 5.2), mais la quantité d'hydroxyde de cobalt effectivement dispersée durant ces expériences n'a pas été déterminée. Ainsi, cette étude de turbidimétrie ne nous renseigne pas précisément sur la concentration nécessaire d'additif dans le  $CO_2$ , ni sur le rapport additif/particule requis pour nos expériences de décontamination. De plus, dans nos expériences, la matrice textile (qui n'était pas présente dans l'étude de turbidimétrie) s'ajoute au système et est un nouvel élément à prendre en compte. Nous avons donc sélectionné arbitrairement deux concentrations : la concentration optimale de l'étude de T. Ribaut et 10 fois cette dernière

(dans le cas où il y aurait absorption du copolymère sur la matrice ou un rapport polymère/cobalt trop faible).

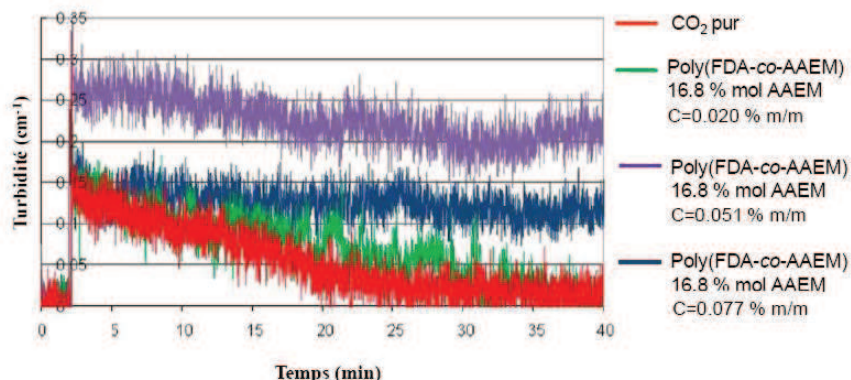


Figure 5.2 : Effet de la quantité de copolymère poly(FDA-co-AAEM)  $M_n = 16000$  g/mol,  $y = 16,8\%$  en solution sur l'évolution de la turbidité en fonction du temps (particules d'hydroxyde de cobalt dans le  $\text{CO}_2$  dense à  $T = 40^\circ\text{C}$  et  $P = 210$  bar).

### 5.2.3 Résultats

Une série d'expériences (Tableau 5.1) a été effectuée afin d'évaluer les performances du copolymère poly(FDA-co-AAEM) et des ultrasons dans le procédé de décontamination.

Tableau 5.1: Expériences de décontamination particulière.

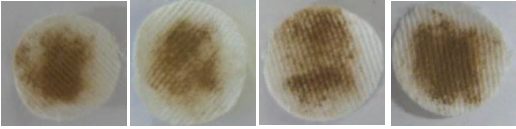
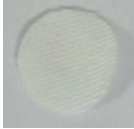
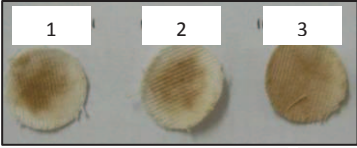
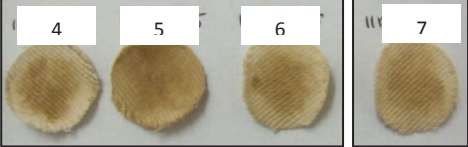
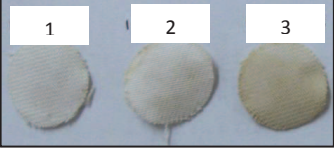
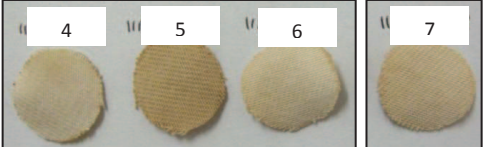
N° Exp.	Concentration en polymère w (%)	Agitation	T (°C) / P (Bar)	Taux de décontamination $\tau$ (%)
1	-	Barreau aimanté	25/200	43 ± 6
2	-	Barreau aimanté + US*	25/200	27 ± 7
3	-	Barreau aimanté + US*	25/62 (cellule à moitié remplie)	9 ± 9
4	0,06	Barreau aimanté	25/200	41 ± 6
5	0,06	Barreau aimanté + US*	25/200	10 ± 9
6	0,6	Barreau aimanté + US*	25/200	31 ± 7
7	2 cycles Exp. N° 6			23 ± 8

\* US : ultrasons

L'efficacité de la décontamination est évaluée par le taux de décontamination  $\tau$  (méthode quantitative) et par l'analyse de clichés des échantillons (méthode qualitative) (Tableau 5.2).



**Tableau 5.2 : Clichés recto et verso des échantillons avant et après décontamination.**

	Recto	Verso
Avant décontamination		
Après décontamination	 	 

### 5.2.3.1 Effet des ultrasons

Les expériences en l'absence d'additif permettent d'atteindre jusqu'à 43% de taux de décontamination (exp. n°1). L'addition d'ondes ultrasonores (donc de contraintes hydrodynamiques) lors du procédé de décontamination diminue de près de moitié ce taux (27%, exp. n°2). Lors de l'expérience avec une cellule à moitié remplie de CO<sub>2</sub> liquide, le taux de décontamination est de nouveau réduit (9%, exp. n°3). Pour cette dernière expérience, les contraintes hydrodynamiques étaient très importantes (observation visuelle d'une forte cavitation).

En s'appuyant sur l'analyse des clichés photographiques, on peut remarquer que dans l'expérience n°3, toute la surface de la face recto de l'échantillon est recouverte d'hydroxyde de cobalt et qu'il en est de même pour la face verso mais dans une moindre mesure (au vu des intensités des colorations). Dans cette expérience, l'hydroxyde de cobalt originaire de la phase recto a donc été mis en mouvement puis s'est redéposé sur la matrice (sur les deux faces : recto et verso). Dans l'expérience n°2, ce phénomène est moins marqué (légère coloration de la face verso) et ne l'est pas du tout dans l'expérience n°1 (pas de dépôt sur la face verso). En comparant les clichés des faces recto de l'échantillon avant et après décontamination (exp. n°1, 2 et 3), on remarque que la coloration marron foncé due à une certaine épaisseur d'hydroxyde de cobalt a disparu.

Le taux de décontamination obtenu sans additif et sans ultrasons (exp. n°1) peut alors s'expliquer par le fait que l'hydroxyde de cobalt en surépaisseur (pas en contact avec la blouse)

est décollé lors du procédé. Le même phénomène opère dans les expériences 2 et 3, mais l'utilisation d'ultrasons génère des contraintes qui désagrègent les particules et réduisent leur taille. Il est, en effet, probable que les agglomérats d'une taille initiale de quelques micromètres, composés de particules de tailles plus faibles (100 à 200 nm), se désagrègent. Ce phénomène de réduction de la taille des particules dans le CO<sub>2</sub> dense par des ondes ultrasonores a été observé précédemment par I. Stoychev dans le cas d'oxyde de cérium<sup>81</sup>: il obtient une dispersion plus fine dans le cas d'agitation par ultrasons par rapport à une agitation mécanique classique (turbidité accrue). De plus, l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré la formation de particules fines de CeO<sub>2</sub> (~ qq dizaines de nm) qui ne sont pas présentes en l'absence d'ultrasons. Dans notre cas, l'hydroxyde de cobalt finement divisé sous l'action des ultrasons se redépose sur la matrice textile en raison d'une plus forte interaction particule-matrice. En effet, la surface développée par les particules fines est plus élevée que celle des agglomérats, et leur énergie de surface est également plus élevée, ce qui favorise les interactions avec la matrice.

#### 5.2.3.2 Effet du copolymère

L'ajout d'additif (poly(FDA-co-AAEM)) dans le procédé ne permet pas d'améliorer le taux de décontamination (43%, exp. n°1 → 41%, exp. n°4). Les clichés des échantillons montrent néanmoins une différence en présence du copolymère. De l'hydroxyde de cobalt est redéposé sur les faces recto et verso de l'échantillon. Le copolymère augmente donc la quantité de particules décollées de la matrice, mais une partie des particules se redépose. Le copolymère ne permet donc pas d'atteindre une stabilité de suspension suffisante pour éviter qu'elles se redéposent.

#### 5.2.3.3 Effet synergique du copolymère et des ultrasons

L'emploi simultané de l'additif et des ultrasons dans le procédé s'avère avoir un effet négatif sur le taux de décontamination (10%, exp. n°5 (copolymère + US), 27% exp. n°2 (US) et 41% exp. n°4 (copolymère)). De plus, les clichés de l'expérience n°5 présentent une redéposition consécutive de la contamination, les faces recto et verso sont quasiment identiques et marron (remarque : ces conditions sont idéales pour une imprégnation du textile par l'hydroxyde de cobalt, mais ce n'est pas l'objectif recherché !). Comme vu précédemment, le copolymère augmente la quantité de poudre décollée de la matrice sans pour autant permettre une stabilisation efficace de la suspension. Les ultrasons quant à eux divisent finement les particules et exacerbent leur interaction avec la matrice. La quantité de particules fines présente dans le milieu est donc importante et en l'absence de stabilisation suffisamment efficace, elles se redéposent sur la matrice.

En augmentant la quantité de copolymère dans le milieu, le taux de décontamination augmente (10%, exp. n°5,  $w = 0,06\%$  → 31%, exp. n°6,  $w = 0,6\%$ ) mais est comparable à celui avec les ultrasons seuls (27% exp. n°2). Il semblerait qu'avec 10 fois plus de copolymères, la qualité de la suspension soit améliorée et que la redéposition des particules diminue.

En effectuant deux fois de suite le cycle de l'expérience n°6, le taux de décontamination reste inchangé (23%, exp. n°7). Nous pouvons donc en conclure que lorsque les particules fines sont redéposées sur la matrice textile, il est impossible de les redisperser dans nos conditions expérimentales.

#### 5.2.4 Discussion

Le copolymère (poly(FDA-co-AAEM),  $M_n = 16\,000$  g/mol,  $y = 16,8\%$ ) a été utilisé dans le procédé afin de créer une interaction copolymère-particule plus forte que l'interaction particule-matrice et ainsi entrainer les particules dans le CO<sub>2</sub> dense. Le copolymère employé a permis d'accroître la quantité de particules décollée de la matrice. Il n'a cependant pas été suffisamment efficace dans la stabilisation des particules. *A priori*, une augmentation de la quantité de copolymère permet une amélioration de la stabilisation. Il serait donc intéressant d'effectuer des tests avec une concentration en copolymère encore plus élevée afin d'évaluer clairement l'influence de la concentration.

*Remarque : Dans les expériences réalisés à concentration en copolymère  $w = 0,06\%$ , le nombre maximal de chaînes polymères par surface d'hydroxyde de cobalt (si tout le copolymère est absorbé à la surface des particules) est respectivement de 360 chaînes/nm<sup>2</sup> (i.e. 0,3 Å<sup>2</sup>/chaîne) et 36 chaînes/nm<sup>2</sup> (i.e. 3 Å<sup>2</sup>/chaîne) pour une poudre (1 mg) composée de sphères de 2 μm et 200 nm. Ces valeurs correspondent à une densité de surface des copolymères très élevée, ce qui indique que la quantité de copolymère est largement suffisante pour couvrir la surface des particules. Le défaut de stabilisation des particules n'est donc pas lié à la quantité de copolymère disponible mais à sa faible adsorption à la surface des particules.*

La mauvaise stabilisation des particules remet en cause le type de polymère utilisé. En effet, la suspension de particules d'hydroxyde de cobalt par le poly(FDA-co-AAEM) n'est stable que jusqu'à 2 h 30 pour une concentration  $w = 0,077\%$ .<sup>67</sup> Il est possible d'améliorer la stabilisation de la suspension en jouant sur le nombre de motifs AAEM (motif CO<sub>2</sub>-phobe).<sup>67</sup> Un copolymère à architecture à blocs ou de plus forte masse molaire n'est pas forcément souhaité d'après les expériences de turbidimétrie réalisées par T. Ribaut.<sup>67</sup> En perspective, il serait donc intéressant d'utiliser des copolymères comportant des motifs CO<sub>2</sub>-phobes ayant des

interactions plus importantes avec les particules. La littérature relate des expériences où une stabilisation relativement efficace de particules dans le CO<sub>2</sub> dense est assurée par des copolymères. I. Stoychev a obtenu une stabilisation de suspension de particules d'oxyde de cérium dans le CO<sub>2</sub> dense jusqu'à 72 heures pour une concentration  $w = 1,0\%$  (et 30 h pour  $w = 0,1\%$ ) avec un copolymère greffé PDMS-*g*-PEO de  $M_w = 1900$  g/mol contenant 41%wt de PEO (B1900/41-2).<sup>81</sup> Aussi, un copolymère à bloc PEO-*bloc*-poly(FDA) s'est révélé être efficace pour disperser des particules de SiO<sub>2</sub> dans le CO<sub>2</sub> dense.<sup>215</sup> Ainsi, l'utilisation de copolymères poly(FDA-*co*-AAEM/TMG) pourrait donner de meilleurs résultats en raison d'une interaction motif CO<sub>2</sub>-phobe/particule *a priori* plus forte.

Ces premiers résultats de décontamination particulaire ne préconisent pas une utilisation des ultrasons dans le procédé de décontamination particulaire. En effet, l'énergie élevée des ultrasons diminue la taille des particules, ce qui a pour effet de favoriser la redéposition de l'hydroxyde sur le textile. Il serait donc intéressant de réaliser des essais en diminuant la puissance des ultrasons afin d'améliorer le décollement des particules du textile sans pour autant réduire la taille des particules. En effet, les ultrasons ont prouvé leur efficacité sans commune mesure ( $\tau > 95\%$ ) dans un procédé de décontamination de particules de CeO<sub>2</sub> en milieu CO<sub>2</sub> dense.<sup>81</sup> Il faut cependant souligner que dans cette étude, la matrice (poly(uréthane)) et le type de particules (CeO<sub>2</sub>) sont différents : la matrice était en poly(uréthane) (matière plus hydrophobe que le coton) et lisse (pas d'espaces inter-fibres où les particules peuvent être piégées et donc une surface développée plus faible). Ainsi, les particules ont des interactions plus faibles avec la matrice : une fois décollées, les particules restent plus facilement en suspension dans le milieu CO<sub>2</sub> et ne se redéposent pas. Le paramètre ultrasons est certainement optimisable.

De plus, la géométrie de la cellule de décontamination n'est pas forcément bien adaptée à la décontamination particulaire. La cellule a des points d'entrée et de sortie positionnés dans la partie haute de la cellule (Figure 5.3). Durant l'étape de balayage de la cellule, l'entraînement des particules n'est donc pas optimal. En effet, une entrée en partie haute et une sortie en partie basse seraient plus adaptées.

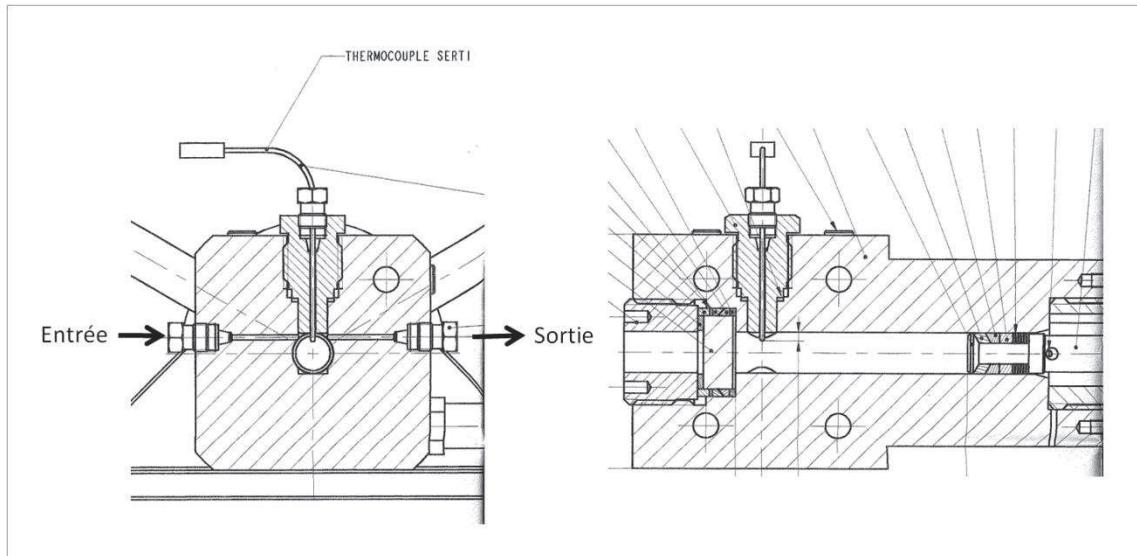


Figure 5.3: Schéma technique de la cellule à volume variable, vue de face et latérale.

### 5.2.5 Conclusion

L'analyse des résultats de ces expériences de décontamination particulaire permet de mettre en avant les points sur lesquels il serait possible de travailler afin d'améliorer le taux de décontamination. Ainsi, l'hydrodynamique du procédé est à optimiser. En effet, d'après nos résultats et les expériences d'I. Stoychev, le type d'agitation (agitation magnétique et/ou ultrasons) est un paramètre important voire essentiel pour une bonne efficacité de décontamination particulaire. D'autre part, la géométrie du réacteur de décontamination particulaire est probablement un autre paramètre à prendre en compte. De plus, dans notre cas, les particules ont une forte affinité avec la matrice. L'utilisation d'un additif est donc requise pour interagir avec les particules, les stabiliser dans le CO<sub>2</sub> dense et prévenir leur redéposition. Le poly(FDA-co-AAEM) employé dans nos expériences n'étant pas dans les conditions testées suffisamment efficace pour remplir ce rôle, le paramètre additif est donc aussi un point à améliorer.

### 5.3 Étude du procédé de décontamination ionique

Après l'étude préliminaire du procédé de décontamination particulaire, cette partie a pour objectif d'évaluer les performances des additifs synthétisés dans un procédé de décontamination ionique de textile en milieu CO<sub>2</sub> dense. Après la sélection de copolymères prometteurs, l'optimisation du système sera étudiée. Enfin, nous positionnerons nos résultats de décontamination par rapport à d'autres travaux de la littérature.

### 5.3.1 Procédures

#### 5.3.1.1 Procédure de préparation de l'échantillon contaminé

Le but de l'étude est de décontaminer du textile souillé avec du cobalt 60. La matrice utilisée est la même que pour les tests de décontamination particulaire (disque d'une surface de 3,14 cm<sup>2</sup> obtenu à partir d'une blouse blanche 50% coton / 50% polyester).

Le cobalt non radioactif est déposé sur les échantillons de blouse par l'intermédiaire d'une solution aqueuse de nitrate, de chlorure ou d'acétate de cobalt à environ 1 g/L en cobalt. 10 µL de cette solution aqueuse sont déposés à l'aide d'une micropipette. L'eau est ensuite évaporée de l'échantillon sous vide de pompe à palette ( $P < 10^{-1}$  mbar) à une température de 70°C durant toute une nuit. L'échantillon de blouse contient alors  $10 \pm 0,2$  µg de cobalt. La quantité de cobalt déposée a été mesurée par ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy*).

Malgré la faible quantité de cobalt déposée, celle-ci est toujours très élevée par rapport à la réalité. En effet, dans la réalité, la détection du cobalt 60 n'est possible que par des techniques utilisant les propriétés radioactives de ce dernier. Cependant, travailler avec du Co 60 aurait nécessité des installations spécifiques beaucoup trop contraignantes pour un procédé pas encore mature. Un compromis a donc été fait entre la quantité de cobalt suffisante pour permettre une quantification précise et la quantité représentant la réalité.

*Remarque : La valeur maximale de l'activité massique radioactive acceptée par la laverie de Marcoule pour un rayonnement  $\alpha\beta\gamma$  est 4000 Bq/g de textile. L'activité massique du <sup>60</sup>Co est de  $4,2 \cdot 10^{13}$  bq/g. L'échantillon de textile de 3,14 cm<sup>2</sup> pèse environ 80 mg. En réalité, il y a donc au maximum 1,2 ng de Co sur l'échantillon soit près de 10 000 fois moins que la quantité utilisée pour nos expériences de décontamination.*

#### 5.3.1.2 Procédure d'analyse du cobalt résiduel

Le même protocole que dans le cas de la décontamination particulaire est appliqué aux échantillons. On obtient la quantité de cobalt résiduel contenu dans l'échantillon après décontamination avec une incertitude de 10%.

#### 5.3.1.3 Procédure du procédé de décontamination ionique

Le montage expérimental utilisé pour le procédé de décontamination utilise la cellule à volume variable employée précédemment pour la détermination des diagrammes de phases. La procédure décrite ci-après est la procédure que nous qualifions de standard, certaines variations ont été effectuées pour étudier les paramètres du procédé et sont précisées le cas

échant. La position de la cellule est réglée à la graduation 19 du compte-tour, soit un volume d'environ 8,7 mL. La cellule est thermostatée à 40°C. L'échantillon à décontaminer (disque de textile de 3,14 cm<sup>2</sup> avec environ 10 µg de Co (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O)) est introduit dans la cellule, suivi par l'additif (le copolymère, 40 mg) et les co-additifs (eau, pyridine ou NaOH<sub>aq</sub>). La cellule est fermée et le CO<sub>2</sub> est introduit grâce à la pompe ISCO jusqu'aux conditions suivantes : P = 130-140 bar et T = 40°C. La pression est ensuite ajustée à 160 bar par réduction du volume de la cellule (V ≈ 8,2 mL). Le mélange est agité avec un barreau aimanté à une vitesse de 1100 rpm durant 1h30. La transparence du milieu est vérifiée visuellement au cours de la procédure. Un rinçage est ensuite effectué en balayant la cellule avec environ 90 g de CO<sub>2</sub> à un débit de 4-5 g/min en maintenant la pression à 160 bar dans la cellule grâce à un déverseur (GO Inc. PR 56) placé en sortie. Une fois la cellule bien rincée (le volume de CO<sub>2</sub> de rinçage correspond à environ 12 fois le volume de la cellule), le système est décompressé et l'échantillon est récupéré. Un seul échantillon a été traité par essai.

#### 5.3.1.4 Définition du taux de décontamination

Le taux de décontamination ( $\tau$ ) est calculé à partir des résultats d'analyse de cobalt résiduel dans les échantillons après décontamination.

$$\tau = \frac{m_{Co\ initial} - m_{Co\ restant}}{m_{Co\ initial}}$$

Le taux de décontamination a une incertitude qui est estimée en fonction de l'incertitude engendrée par l'analyse ICP-MS et par la méthode de dépôt du cobalt sur les échantillons (Cf. ANNEXE).

### 5.3.2 Evaluation des copolymères synthétisés

#### 5.3.2.1 Influence du copolymère

Dans le procédé de décontamination, le copolymère a un rôle clé puisqu'il doit favoriser le transfert du cobalt de la matrice vers le CO<sub>2</sub> dense. Dans un premier temps, les copolymères synthétisés ont été testés seuls dans les conditions dites standards (Tableau 5.3).

Tableau 5.3 : Conditions des expériences de décontamination ionique : influence du copolymère.

Copolymère	Copolymère (mg)	T (°C)	P (bar)
aucun	0	40	160
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	40	160
Poly(FDA-co-AAEM) FA2	40	40	160
Poly(FDA-co-VBPDE) FV1	40	40	160
Poly(PDMS-MA-co-AAEM) SiA5	14	40	275
Poly(PDMS-MA-co-VBPDE) SiV7	14	40	275

Le milieu de décontamination était homogène et transparent durant la durée du procédé. La pression de travail pour les copolymères siliciés a été augmentée en raison de leurs pressions de trouble plus élevées.

Les taux de décontamination obtenus sont reportés en Figure 5.4.

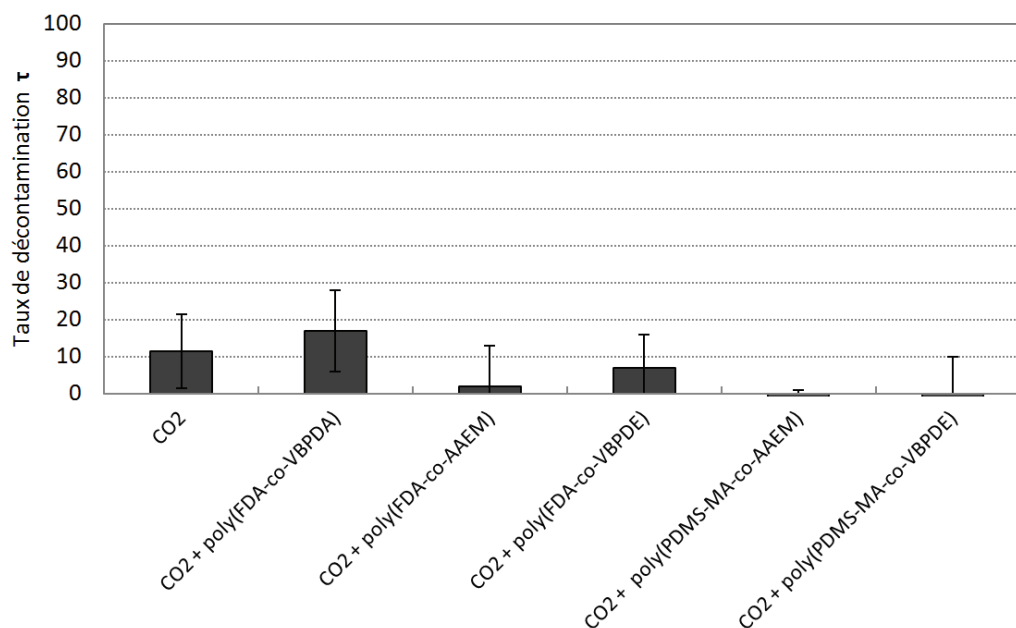


Figure 5.4 : Taux de décontamination ionique en fonction du type de copolymère, poly(FDA-co-VBPDA) ( $M_n = 15050$  g/mol,  $y = 19,0\%$ , FVA1), poly(FDA-co-AAEM) ( $M_n = 15800$  g/mol,  $y = 20,2\%$ , FA2), poly(FDA-co-VBPDE) ( $M_n = 13200$  g/mol,  $y = 18\%$ , FV1), poly(PDMS-MA-co-AAEM) ( $M_n = 17050$  g/mol,  $y = 20,9\%$ , SiA5) et poly(PDMS-MA-co-VBPDE) ( $M_n = 14260$  g/mol,  $y = 19,3\%$ , SiV7).



L'expérience de référence (CO<sub>2</sub> seul) permet d'observer qu'une partie très faible de la contamination est extraite de l'échantillon. La mise en solution du nitrate de cobalt n'étant *a priori* pas possible dans le CO<sub>2</sub> dense (composé hydrophile polaire), une simple mise en suspension de particules de nitrate de cobalt doit avoir lieu. Il s'agit probablement de particules qui ne sont pas fortement ancrées dans la matrice et qui ont une faible interaction avec celle-ci. Les résultats montrent que l'ajout de copolymère dans le milieu de décontamination ne permet pas d'accroître le taux de décontamination. Il y a bien une très légère augmentation avec l'emploi du poly(FDA-co-VBPDA), mais celle-ci n'est pas significative. Les autres copolymères n'ont pas d'effet positif, voire même un effet apparemment négatif sur la décontamination.

L'influence de la concentration a été étudiée pour les copolymères fluorés (cf. annexe) et montre qu'une augmentation de la quantité d'additifs (trois fois supérieure au protocole standard) n'a pas d'effet notable.

Le poly(FDA-co-VBPDA) comporte des motifs hydrophiles qui sont susceptibles de permettre une meilleure interaction avec le nitrate de cobalt (hydrophile), ce qui peut expliquer l'amélioration du taux de décontamination mais l'efficacité reste très faible.

Une approche avec un tensioactif macromoléculaire complexant (procédé de type 3, Figure 1.30) ne permet pas une décontamination efficace de l'échantillon. Le motif complexant étant adapté à la complexation du cobalt (cf. chapitre 4), un autre élément semble intervenir dans l'inefficacité de la décontamination. L'ajout d'eau identifié dans le chapitre 1 (Tableau 1.5) comme un élément favorisant l'extraction d'ions métalliques en milieu CO<sub>2</sub> dense est donc un paramètre que nous avons logiquement étudié dans une seconde série d'expériences.

#### 5.3.2.2 Influence de la présence d'eau

Dans la littérature, l'emploi de petites quantités d'eau s'est révélé efficace pour augmenter le taux d'extraction d'ions métalliques en milieu CO<sub>2</sub> dense.<sup>28, 216, 217</sup> De l'eau en combinaison avec les copolymères a donc été ajoutée dans le procédé d'extraction. La même série d'expériences que précédemment a été effectuée (Tableau 5.3) en ajoutant 33 µL d'eau déionisée. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 5.5, les séries avec et sans eau y sont exposées pour comparaison.

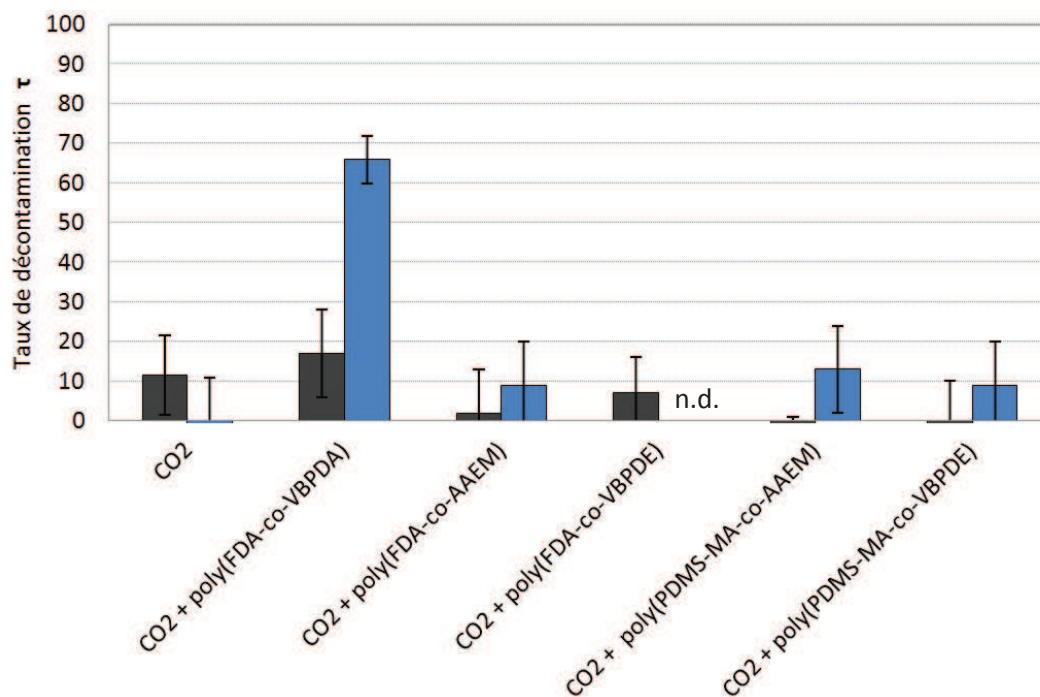


Figure 5.5 : Taux de décontamination ionique en fonction du type de copolymère sans (noir) et avec présence d'eau (bleu), poly(FDA-co-VBPDA) ( $M_n = 15050$  g/mol,  $y = 19,0\%$ , FVA1), poly(FDA-co-AAEM) ( $M_n = 15800$ g/mol,  $y = 20,2\%$ , FA2), poly(FDA-co-VBPDE) ( $M_n = 13200$  g/mol,  $y = 18\%$ , FV1), poly(PDMS-MA-co-AAEM) ( $M_n = 17050$  g/mol,  $y = 20,9\%$ , SiA5) et poly(PDMS-MA-co-VBPDE) ( $M_n = 14260$  g/mol,  $y = 19,3\%$ , SiV7) ; n.d. : non-déterminé.

Le résultat le plus notable est obtenu avec l'expérience utilisant le copolymère poly(FDA-co-VBPDA) en présence d'eau, le taux de décontamination atteint 66%. La combinaison de l'eau et du copolymère permet donc une décontamination significative alors qu'utilisées séparément le résultat est quasi-nul. On peut proposer deux explications : soit l'eau permet de favoriser l'interaction du motif complexant avec la contamination dans un procédé de type 3, soit elle permet de former une microémulsion d'eau dans le CO<sub>2</sub> dense (procédé 4). Il peut aussi y avoir une combinaison des deux effets. Une discussion plus détaillée sur le rôle et la quantité d'eau nécessaire est développée dans la partie 5.3.3.2.

Les précédents travaux de T. Ribaut présentaient une étude préliminaire sur la décontamination ionique.<sup>67</sup> Avec un système similaire de poly(FDA-co-VBPDA) + eau, le taux de décontamination atteignait seulement 36% (dans les mêmes rapports de quantité de copolymère et d'eau avec un poly(FDA-co-VBPDA),  $M_n = 12900$  g/mol et  $y = 18,8\%$ ). Néanmoins, il faut noter que la procédure de rinçage de la cellule est plus importante dans notre cas (~12 fois le volume de la cellule contre seulement 2-3 fois précédemment). Ainsi, on peut penser que dans l'étude de T. Ribaut, le rinçage de la cellule n'était pas optimal et qu'une partie de la contamination se redéposait sur l'échantillon. **Nos travaux ont donc permis de revaloriser à la hausse les résultats précédents en atteignant 66% de taux de décontamination contre 36% précédemment.**

L'ajout d'eau dans les expériences employant les autres copolymères ne permet pas l'obtention d'un taux de décontamination notable. Le résultat favorable obtenu avec le copolymère portant des motifs VBPDA peut s'expliquer par le fait que le VBPDA est hydrophile, il permet donc une interaction plus grande avec l'eau par rapport au motif AAEM ou VBPDE. Cette tendance était attendue puisque le copolymère à base de VBPDA avait été conçu pour être compatible avec une présence d'eau.

### 5.3.2.3 Conclusion

Cette partie a mis en avant la synergie entre deux additifs qui sont inefficaces lorsqu'ils sont utilisés séparément. L'utilisation simultanée du copolymère poly(FDA-co-VBPDA) et de l'eau (en très faible quantité) permet d'atteindre des taux de décontamination de l'ordre de 60 à 70%. Ces taux de décontamination sont conséquents mais non quantitatifs. Afin d'améliorer l'efficacité du procédé, nous avons réalisé une étude d'optimisation du procédé de décontamination.

### 5.3.3 Optimisation du procédé de décontamination ionique

L'optimisation du procédé a été effectuée avec le poly(FDA-co-VBPDA) en présence d'eau. L'effet de différents paramètres a été évalué tels que le mode d'agitation du milieu, la quantité d'eau introduite, le type de matrice, la nature du contre ion du cobalt, ainsi que les conditions de pression et de température.

#### 5.3.3.1 Rôle et influence du mode d'agitation (ultrasons)

L'agitation assurée par le barreau aimanté permet une homogénéisation du milieu sans pour autant transmettre au fluide une énergie suffisante permettant d'exercer des contraintes hydrodynamiques élevées. L'expérience acquise avec les tests de décontamination particulière (ces travaux de thèse et ceux d'I. Stoychev<sup>81</sup>) amène à penser que le taux de décontamination pourrait être amélioré par l'utilisation d'ultrasons qui apporteraient plus d'énergie. L'énergie supplémentaire apportée au milieu pourrait permettre une meilleure interaction entre les additifs, la contamination et la matrice. Les ultrasons ont donc été employés dans le procédé de décontamination ionique afin d'en évaluer leur intérêt. Les résultats des expériences avec et sans ultrasons sont présentés Figure 5.6.

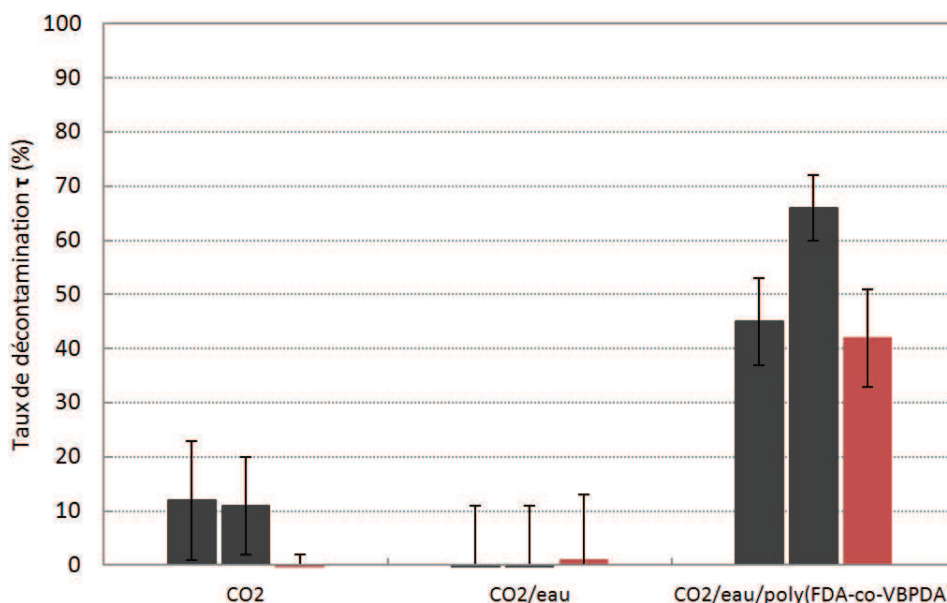


Figure 5.6: Taux de décontamination ionique en fonction du mode d'agitation, en noir agitation par barreau aimanté et en rouge agitation par barreau aimanté et ultrasons.

Un constat simple et clair peut être fait : il n'y a pas d'amélioration du taux de décontamination avec l'utilisation d'ultrasons. Néanmoins, les observations visuelles dans la cellule au cours du procédé nous permettent de dire que les ultrasons aident à une meilleure et plus rapide homogénéisation du milieu. Les ultrasons pourraient permettre de réduire le temps du procédé et ainsi de gagner en productivité, ce qui n'est pas négligeable pour l'industriel.

### 5.3.3.2 Rôle et influence de la quantité d'eau

Le rapport eau / copolymère a été étudié dans le procédé afin d'optimiser le taux de décontamination. La quantité de copolymère (poly(FDA-co-VBPDA)) a été maintenue constante (~ 40 mg) tandis que la quantité d'eau a varié de 0 à 49 µl (Tableau 5.4).

Tableau 5.4 : Conditions des expériences de décontamination ionique: influence de la quantité d'eau.

Copolymère	Copolymère (mg)	T (°C)	P (bar)	Eau (µL)	Eau soluble (µL)	Eau non soluble (µL)	$W_0'$
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	40	160	0	0	0	0
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	40	160	10	10	0	0
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	40	160	15	15	0	0
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	40	160	20	16	4	84
<b>Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>160</b>	<b>33</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>355</b>
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	40	160	49	16	33	690

$W_0' = \frac{n_{\text{eau}}^{\text{non soluble}}}{n_{\text{copolymère}}}$  par analogie avec  $W_0 = \frac{n_{\text{dans les micelles}}}{n_{\text{copolymère}}}$  qui caractérise les microémulsions.

L'eau a une certaine solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense. Dans les conditions des expériences (T = 40°C et P = 160 bar) sa solubilité est de 2,47 mg/g de CO<sub>2</sub> (cf. annexe). Le procédé employant environ 6,5 g de CO<sub>2</sub>, 16 µL d'eau sont donc solubles. Au-delà de cette valeur, le CO<sub>2</sub> est saturé en eau et l'eau en excès est insoluble.

La Figure 5.7 représente le taux de décontamination en fonction de la quantité d'eau introduite dans le procédé.

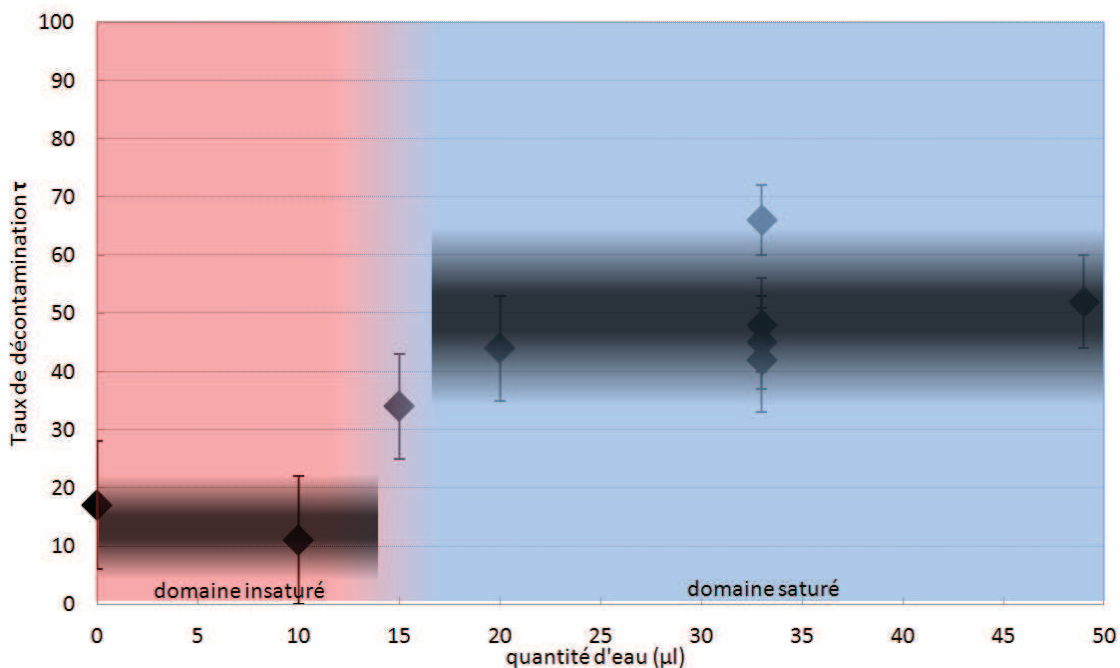


Figure 5.7 : Taux de décontamination ionique en fonction de la quantité d'eau introduite, poly(FDA-co-VBPDA) ( $M_n = 15\ 050$  g/mol,  $\gamma = 19,0\%$ , FVA1).

La zone rouge définit le domaine où la quantité d'eau ajoutée est entièrement soluble dans le milieu, tandis que la zone bleue correspond au domaine où la phase carbonique est saturée en eau. Il est remarquable que la valeur du taux de décontamination change radicalement lorsque de l'eau non soluble est présente dans le procédé. L'eau non soluble a donc un rôle clé dans le procédé de décontamination. Cependant, au-delà d'un ajout supérieur à 20 µL, le taux de décontamination n'évolue plus.

Dans la littérature, deux mécanismes sont proposés afin d'expliquer le rôle de l'eau dans le procédé. Le premier met en jeu l'interaction entre l'eau libre et le sel de cobalt, menant ainsi à une hydratation du sel et favorisant l'interaction entre le métal ionique et un additif complexant.<sup>28, 216, 217</sup> Le second mécanisme fait intervenir la formation d'une microémulsion d'eau dans le CO<sub>2</sub>.<sup>66, 69, 71, 92, 218</sup> La micelle de tensioactif ainsi gonflée par l'eau est capable de solubiliser et/ou de complexer (dans le cas d'un tensioactif portant des motifs complexants) le cobalt ionique.

Une microémulsion (*Remarque : une microémulsion est un système dispersé qui se forme spontanément et qui est thermodynamiquement stable*) a typiquement un rapport molaire eau / tensioactif ( $W_0$ ) faible compris entre 5 et 60.<sup>218</sup> Dans notre procédé, le taux de décontamination augmente dès l'ajout de 15-20  $\mu\text{L}$  d'eau, ce qui correspond à la quantité nécessaire à la formation éventuelle d'une microémulsion ( $W_0 = 5$  correspond à 15,3  $\mu\text{L}$  et  $W_0 = 60$  correspond à 17,8  $\mu\text{L}$ ). Cette constatation est donc en accord avec un mécanisme de décontamination par microémulsion. Il faut néanmoins s'assurer que le copolymère est bien capable de former une microémulsion d'eau dans le  $\text{CO}_2$  dense.

De manière générale, la condition requise pour qu'il y ait création d'une microémulsion est d'avoir  $\gamma_{\text{eau}/\text{CO}_2} < 2 \text{ mN/m}$ .<sup>219</sup> La possibilité de formation d'une microémulsion d'eau dans le  $\text{CO}_2$  dense en utilisant le poly(FDA-co-VBPDA) a été étudiée lors de précédents travaux.<sup>118</sup> La mesure de la tension interfaciale eau/ $\text{CO}_2$  dense par la méthode de la goutte pendante a été effectuée. Sans tensioactif, la valeur de la tension interfaciale est  $\gamma_{\text{eau}/\text{CO}_2} = 12 \text{ mN/m}$  à  $T = 40^\circ\text{C}$  et  $P = 160 \text{ bar}$ . L'ajout du tensioactif (copolymère poly(FDA-co-VBPDA),  $M_n = 11\,000 \text{ g/mol}$ ,  $\gamma = 23\%$ ) fait chuter la tension interfaciale à une valeur inférieure à 3 mN/m avec un minimum à 1 mN/m. Ce résultat inférieur à 2 mN/m respecte la condition ci-dessus. De plus, par diffusion de neutrons aux petits angles, il a été démontré qu'en présence d'eau, le copolymère poly(FDA-co-VBPDA) ( $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $P = 350 \text{ bar}$ ) formait une microémulsion avec  $W_0 = 13$ . La microémulsion formée était stable dans le temps et était composée d'objets bien distincts de taille  $< 100 \text{ \AA}$ .<sup>187</sup>

**La faible quantité d'eau non soluble nécessaire pour obtenir un taux notable de décontamination et la capacité du poly(FDA-co-VBPDA) à former un microémulsion d'eau dans  $\text{CO}_2$  nous orientent vers un mécanisme de décontamination par microémulsion (procédé 4).** Néanmoins, le rôle de l'eau peut être double, *i.e.* former une microémulsion et hydrater le sel de cobalt. En effet, entre 15  $\mu\text{L}$  et 20  $\mu\text{L}$  d'eau ajoutée, la quantité d'eau non soluble est largement suffisante pour hydrater le sel de cobalt (*Remarque : 1  $\mu\text{L}$  d'eau correspond à  $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Co}}} = 330$* ).

L'effet de la concentration du copolymère poly(FDA-co-VBPDA) et de l'eau a été étudié en doublant à la fois la quantité de copolymère et la quantité d'eau non soluble (à  $W_0'$  constant). Le taux de décontamination obtenu est de  $43 \pm 9\%$ . Une augmentation de la concentration en additifs ne permet donc pas d'atteindre des taux de décontamination plus élevés. La limitation du taux d'extraction n'est donc pas en relation avec la quantité d'additifs nécessaire à la décontamination.

Par ailleurs, nous avons réalisé une expérience de décontamination ionique avec un copolymère PEO-*bloc*-poly(FDA)<sup>89</sup> et de l'eau (le bloc PEO a une masse molaire d'environ 2 000 g.mol<sup>-1</sup> et le bloc PFDA a une masse molaire d'environ 20 000 g.mol<sup>-1</sup>) dans nos conditions dites standard. Ce type de copolymère est capable de disperser de l'eau dans le CO<sub>2</sub>.<sup>89, 220</sup> Le taux de décontamination obtenu était nul et le milieu était trouble. Il semblerait donc qu'une fonction complexante (plus forte que le PEO) soit requise.

### 5.3.3.3 Rôle et influence des conditions thermodynamiques

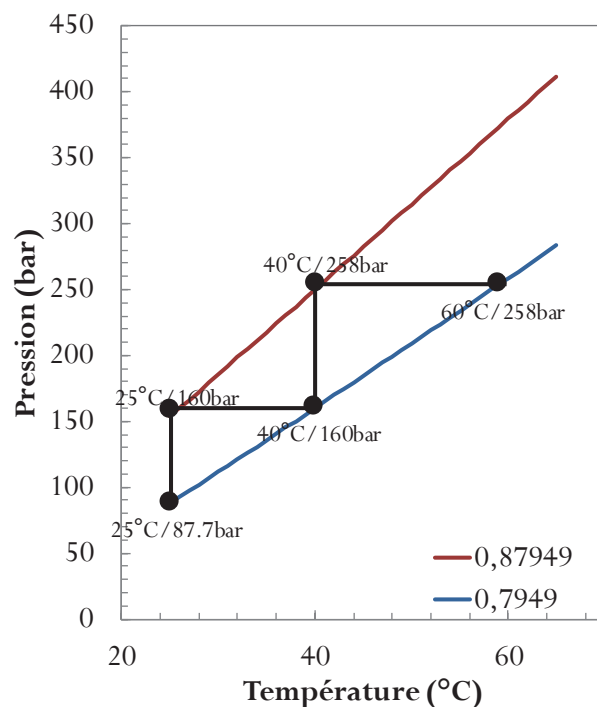
L'influence des conditions de température et de pression a été étudiée sur le procédé. Sachant que le pouvoir solvant du CO<sub>2</sub> est fonction de la densité de celui-ci, nous nous sommes placés soit à densité constante et nous avons fait varier la température ou soit à température constante et nous avons fait varier la densité (i.e. la pression). La température va avoir une influence sur les liaisons électrostatiques et les liaisons hydrogènes qui diminueront lorsque la température augmentera et sur l'expansion des fibres du textile qui pourra être favorisée dans ce cas. Une augmentation de la densité va quant à elle augmenter le pouvoir solvant du milieu.

Il a été décidé de garder les quantités de copolymère et d'eau constantes malgré la variation de la solubilité de l'eau dans le CO<sub>2</sub> dense en fonction des conditions. Le Tableau 5.5 reporte les conditions expérimentales des différentes expériences réalisées, il permet de noter que malgré les variations de solubilité de l'eau, la quantité d'eau non soluble dans chaque expérience est largement suffisante pour la formation d'une microémulsion.

**Tableau 5.5 : Conditions des expériences de décontamination : influence des conditions thermodynamiques.**

Copolymère	Copolymère (mg)	T (°C)	P (bar)	Eau (µL)	Eau soluble (µL)	Eau non soluble (µL)	W <sub>0</sub> '
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	25	88	33	8,6	24,4	510
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	25	160	33	9,8	23,2	485
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	40	160	33	16,0	17,0	355
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	40	258	33	18,5	14,5	303
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	60	258	33	22,8	10,2	213

La Figure 5.8 permet de visualiser plus simplement les différentes conditions thermodynamiques testées.



**Figure 5.8:** Représentation graphique des conditions thermodynamiques employées pour les expériences de décontamination, les lignes rouge (0,880 g/mL) et bleue (0,795 g/mL) sont des isodensités tandis que les lignes noires sont des isobares et isothermes.

La température peut avoir une influence sur la constante de formation des complexes (si un équilibre de complexation limitait l'extraction), chauffer ou refroidir pourrait permettre de modifier sa valeur ( $K(T) = e^{\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}}$  et  $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$ ).

De plus, effectuer la décontamination à plus haute température pourrait être bénéfique pour le procédé d'extraction dans le sens où à 60°C la flexibilité des fibres textiles est différente, le textile « s'ouvre », la contamination est donc plus accessible.

Augmenter la densité a pour objectif d'augmenter le pouvoir solvant du CO<sub>2</sub> et de le rendre ainsi meilleur solvant vis-à-vis du copolymère et du complexe copolymère-cobalt. Ceci joue aussi sur une augmentation de la solubilité de l'eau dans le CO<sub>2</sub> et sur une viscosité du milieu plus élevée entraînant des contraintes hydrodynamiques plus élevées.

Les résultats de ces expériences sont exposés dans la Figure 5.9.



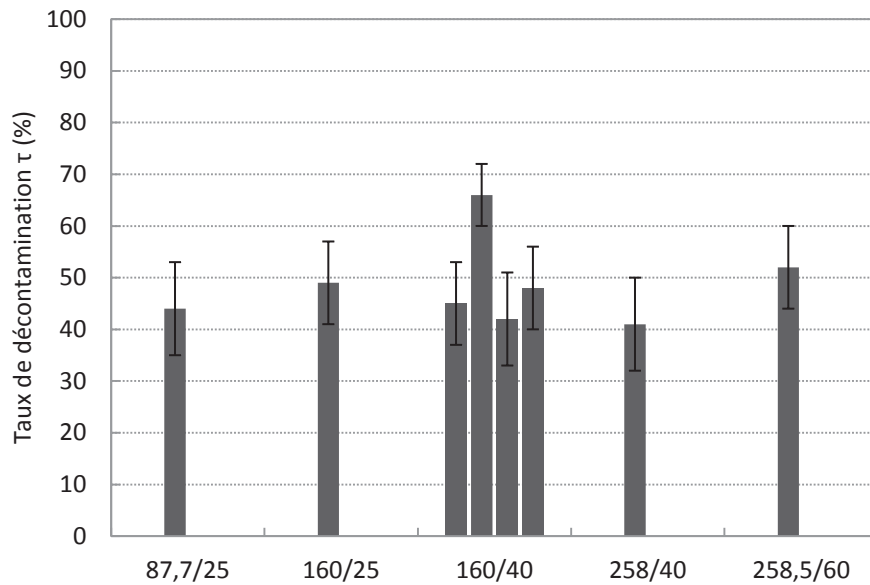


Figure 5.9 : Taux de décontamination en fonction des conditions thermodynamiques.

Les résultats obtenus montrent que le taux de décontamination ne varie pas de façon significative en fonction des conditions dans la gamme de température et de pression étudiée, c'est à dire qu'aucun des points évoqués précédemment ne favorisent ou ne limitent le procédé.

**Il est donc possible de travailler à température ambiante ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ) et à faible pression ( $P = 88 \text{ bar}$ ) sans perdre en efficacité d'extraction, ce qui est avantageux d'un point de vue économique et sécuritaire en cas d'application industrielle du procédé.**

#### 5.3.3.4 Influence de la nature du contre-ion

Les expériences de décontamination ont principalement été réalisées avec des échantillons contaminés à partir de nitrate de cobalt. Le contre-ion du cobalt a certainement un rôle dans le mécanisme de décontamination mais est-il un facteur limitant ? Pour répondre à cette question, des expériences ont été effectuées avec différents contre-ions tels que le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), le chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) ou l'acétate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) dans les conditions standards de procédure de décontamination et toujours avec le copolymère poly(FDA-co-VBPDA).

Les résultats des taux de décontamination sont présentés dans la Figure 5.10.

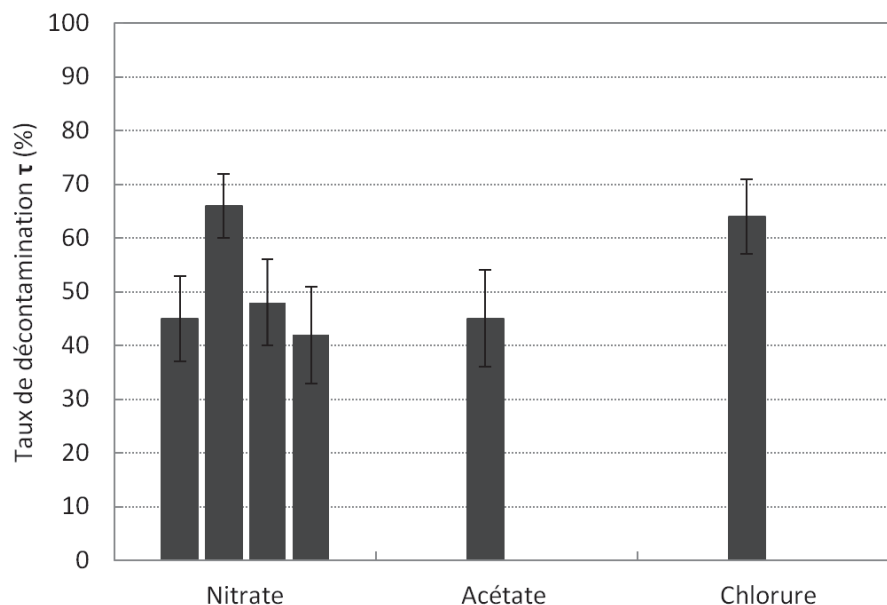


Figure 5.10 : Taux de décontamination en fonction de la nature du contre-ion.

Dans le chapitre 4 (section 4.3.3), les expériences de complexation en milieu solvant organique (F113) avec le poly(FDA-co-VBPDA) en présence d'eau ont montré une meilleure complexation à partir du nitrate de cobalt qu'à partir du chlorure et de l'acétate de cobalt. Il était donc attendu de plus faibles taux de décontamination avec les échantillons chlorure et acétate. Pourtant, les taux de décontamination ne présentent pas de différences significatives en fonction du contre-ion. **La nature du contre-ion n'est donc pas un caractère limitant dans le procédé, ce qui contribue donc à la robustesse du procédé.** L'absence de corrélation entre les expériences de complexation en milieu organique F113 (chapitre 4) et les expériences d'extraction en milieu CO<sub>2</sub> supercritique est peut être due à la différence du rapport motifs complexants / cobalt ionique (1 et 100 respectivement pour les expériences de complexation et les expériences de décontamination). Ainsi les expériences de complexation ne préfigurent pas forcément des performances des polymères dans le procédé d'extraction en milieu CO<sub>2</sub> supercritique.

### 5.3.3.5 Influence de la nature de la matrice

Après avoir fait varier plusieurs paramètres expérimentaux sans pour autant arriver à dépasser les 50-60% de taux de décontamination, un effet de matrice a été soupçonné. La matrice sélectionnée est composée pour moitié de fibres polyester qui sont plutôt hydrophobes et pour l'autre moitié de fibres de coton hydrophiles. Le coton est composé de cellulose comportant beaucoup de fonctions hydroxy (R-OH) qui peuvent interagir avec le nitrate de cobalt déposé (réduction de métaux en milieu CO<sub>2</sub> dense avec de la cellulose et de

l'eau).<sup>221</sup> Différentes matrices ont été utilisées afin d'étudier l'influence de la nature de la matrice sur le taux de décontamination : un textile en coton pur, un textile en polyester pur et un support papier filtre 100% cellulose.

La Figure 5.11 présente les résultats obtenus.

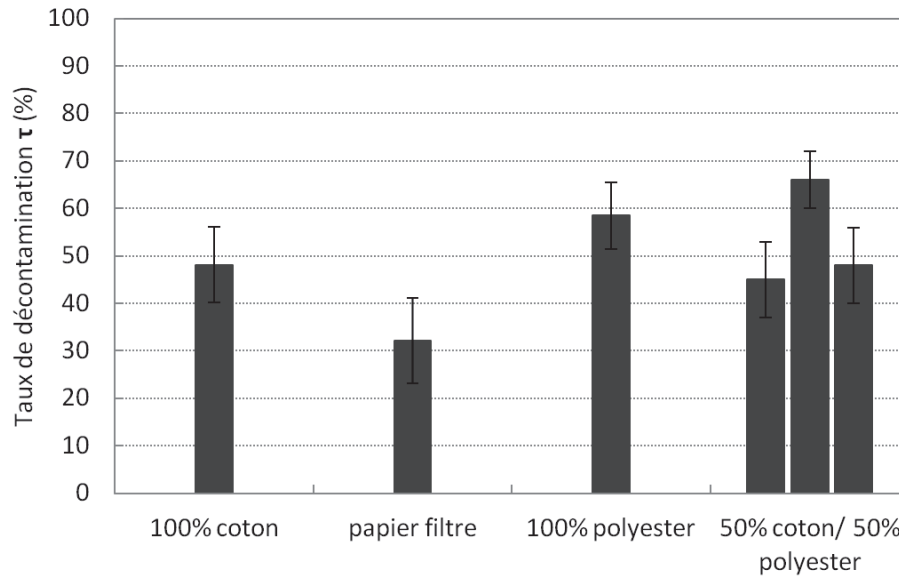


Figure 5.11: Taux de décontamination en fonction de la nature de la matrice.

Les résultats permettent d'exclure un effet de matrice notoire lié à la cellulose. En effet, le taux de décontamination avec la matrice polyester n'est pas supérieur aux taux de décontamination avec la matrice 50% coton / 50% polyester. De plus, les expériences réalisées avec des matrices 100% cellulose (100% coton et papier filtre) n'ont pas de taux de décontamination plus faibles qu'avec la matrice 50% coton / 50% polyester. **Il n'y a donc pas d'influence de la nature de la matrice dans le procédé de décontamination ionique (pas d'interaction spécifique entre la cellulose et le nitrate de cobalt qui serait suffisamment forte pour s'opposer à la décontamination).**

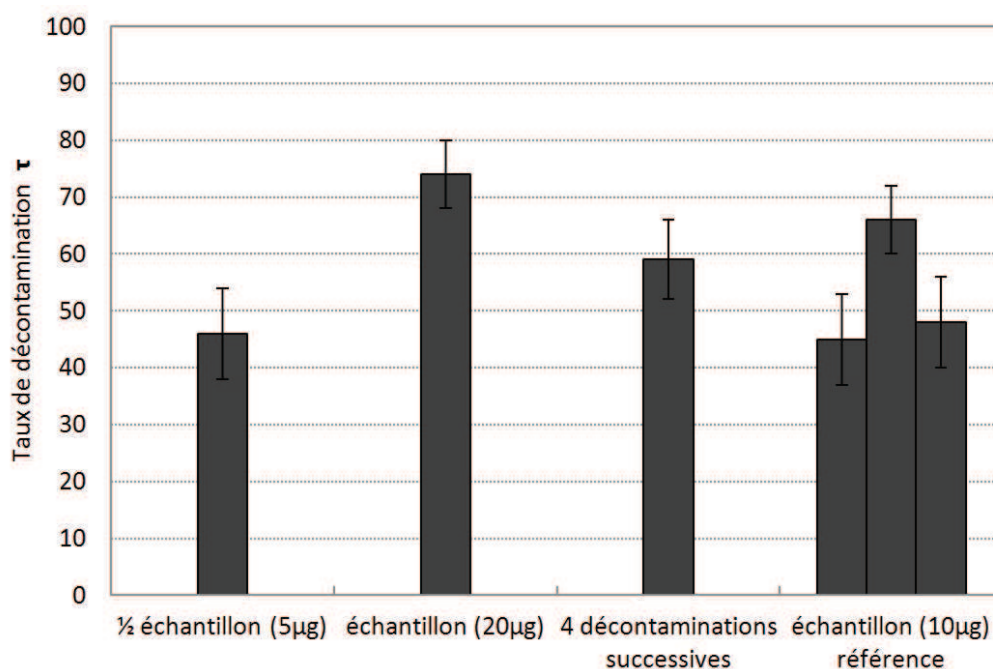
#### 5.3.3.6 Influence du taux de chargement de la cellule, du taux de contamination de la matrice et du nombre de cycles de décontamination

Dans le but d'une compréhension plus approfondie du mécanisme de décontamination, diverses expériences ont été réalisées (Tableau 5.6). Premièrement, une expérience a été réalisée avec un demi-échantillon (1,57 cm<sup>2</sup> et 5 µg de Co). D'autre part, une expérience a été réalisée avec un échantillon contenant deux fois plus de contaminant (20 µg de cobalt). Enfin, une dernière expérience a consisté à effectuer quatre fois de suite la procédure sur le même échantillon *i.e.* à chaque procédure, du copolymère et de l'eau sont ajoutés dans la cellule.

**Tableau 5.6 : Conditions des expériences de décontamination : influence des conditions thermodynamiques.**

Copolymère	Copolymère (mg)	Surface échantillon (cm <sup>2</sup> )	Quantité de cobalt (µg)	T (°C)	P (bar)	Eau (µL)
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	1,57	5	40	160	33
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	3,14	20	40	160	33
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	3,14	10	40	160	33
	40					33
	40					33
	40					33
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	3,14	10	40	160	33

Les résultats de ces expériences sont présentés en Figure 5.12.



**Figure 5.12: Taux de décontamination en fonction de divers paramètres.**

Les résultats des taux de décontamination pour le demi-échantillon ( $46 \pm 8\%$ ) et pour l'échantillon contenant  $20 \mu\text{g}$  de Co ( $74 \pm 6\%$ ) confortent l'idée selon laquelle la limitation du procédé n'est pas une question de rapport contaminant/additifs puisque les taux n'ont pas significativement évolués. Ceci est aussi confirmé par le résultat de l'expérience de quatre cycles successifs de décontamination sur le même échantillon : le taux de décontamination n'a pas significativement évolué. Une partie de la contamination est donc ancrée sur ou dans la matrice et n'est pas extractible dans les conditions de notre procédé.

### 5.3.3.7 Conclusion

A ce stade, l'optimisation du procédé de décontamination ionique avec le poly(FDA-co-VBPDA) n'a pas permis d'améliorer le taux de décontamination initial d'environ 50-70%. Cependant, cette étude a révélé que la quantité d'eau utilisée peut être diminuée jusqu'à environ 20  $\mu\text{L}$  sans pour autant affecter le taux de décontamination. Il en est de même pour les conditions de température et de pression qui peuvent être de 25°C et 88 bar. En effet, le procédé d'extraction est aussi efficace dans ces conditions qu'à 40°C et 160 bar, ce qui permet un gain énergétique et un gain en terme de sécurité. Un paramètre non identifié limite cependant le taux de décontamination : est-ce lié à une modification de la contamination déposée sur l'échantillon ?

### 5.3.4 Influence d'une modification de l'échantillon

Pour essayer d'expliquer la limitation du taux d'extraction, l'hypothèse d'une modification du sel de cobalt (nitrate, acétate ou chlorure de cobalt) soit durant l'étape de séchage de l'échantillon, soit durant le procédé de décontamination est avancée. En effet, une modification d'une partie du cobalt ionique en oxyde, en hydroxyde ou en métal au degré d'oxydation zéro aurait pour effet de limiter le taux de décontamination puisque ces espèces métalliques sont difficilement ou non solubles dans l'eau et plus difficilement extractibles par complexation.

Durant le procédé, le  $\text{CO}_2$  dense est *a priori* inerte vis-à-vis du nitrate de cobalt, le seul moment où une réaction peut intervenir est lorsque le nitrate de cobalt est en contact avec de l'eau (le pH de l'eau dans le  $\text{CO}_2$  est d'environ 2,8-2,9) ou le copolymère. Cependant, le cobalt II en présence d'eau à pH acide reste sous forme  $\text{Co}^{2+}$  (cf. diagramme de Pourbaix Figure 1.14). Le copolymère quant à lui ne possède pas de fonction chimique susceptible de réduire le cobalt (mise à part des fonctions thiols s'il y a dégradation du bout de chaîne). Un courant électrique créant des réactions électrochimiques dans la cellule durant le processus de décontamination est peu probable. Ainsi, si une modification du nitrate de cobalt a lieu, elle se produit certainement avant le procédé de décontamination.

Durant la préparation de l'échantillon, le nitrate de cobalt en solution est déposé sur les fibres textiles. L'eau est évaporée sous vide à 70°C pendant une nuit. Si une modification a lieu, elle intervient certainement pendant la partie à 70°C sous vide et n'est vraisemblablement pas totale puisqu'une partie du cobalt est extraite de la matrice lors du procédé de décontamination (60%-70%). Il ne s'agit pas non plus d'une réaction d'oxydoréduction avec la cellulose car aucun effet de la nature de la matrice n'a été observé.

Pour répondre à la question de la modification potentielle du cobalt durant la préparation de l'échantillon, nous nous sommes intéressés à la dégradation thermique du nitrate de cobalt dans les conditions de préparation de l'échantillon.

D'après les études menées sur une éventuelle modification du nitrate de cobalt durant la préparation de l'échantillon de blouse contaminée (plus de détails en annexe), seule une déshydratation partielle est possible. La déshydratation du produit n'empêche cependant en rien l'extraction du cobalt puisque celui-ci demeure sous forme ionique (soluble dans l'eau).

Une nouvelle série d'échantillons a été préparée en séchant l'échantillon à l'air libre à température ambiante. Ainsi, de nouvelles expériences ont été réalisées pour comprendre ce phénomène de limitation (Tableau 5.7). Tout d'abord, les échantillons préparés des deux façons différentes sont simplement lavés avec de l'eau déionisée dans un bécher (3 x 20 mL d'eau déionisée avec agitation par barreau aimanté). Ceci a pour but de vérifier si la contamination est toujours sous forme ionique et soluble dans l'eau. Ensuite, un échantillon ayant subi la procédure classique de décontamination dans le CO<sub>2</sub> dense (poly(FDA-co-VBPDA) + eau) est lavé avec de l'eau comme précédemment, afin de vérifier si le cobalt restant sur l'échantillon est soluble ou non dans l'eau. Enfin, une expérience de décontamination en CO<sub>2</sub> dense classique est réalisée avec un échantillon séché à l'air libre. Cette dernière expérience est réalisée dans le but d'évaluer l'influence de la méthode de préparation de l'échantillon sur le procédé de décontamination.

**Tableau 5.7 : Conditions des expériences de décontamination : influence de la préparation de l'échantillon.**

Exp.	Copolymère	Copolymère (mg)	T (°C)	P (bar)	Eau (µL)	Préparation de l'échantillon	Lavage à l'eau
A	-	-	-	-	-	70°C / vide / 12h	oui
B	-	-	-	-	-	A l'air libre	oui
C	Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	40	160	33	70°C / vide / 12h	oui
D	Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	40	160	33	A l'air libre	-

Les taux de cobalt résiduels présents sur les échantillons ayant subi le lavage à l'eau sont de 22% et 41% pour les expériences A et B respectivement. Ces résultats sont très surprenants car le nitrate de cobalt hexahydraté déposé sur les échantillons provient d'une solution aqueuse. On aurait donc pu s'attendre à une efficacité d'extraction de 100% puisque le nitrate de cobalt est soluble dans l'eau. **Il y a donc un paramètre limitant du procédé qui n'est ni lié à une modification chimique du nitrate de cobalt, ni à la composition chimique de**

la matrice. Une des explications plausibles est qu'une partie du dépôt de nitrate de cobalt est en interaction forte avec la surface du textile (cellulose ou polyester) et que cette fraction de cobalt ne peut être extraite dans les conditions expérimentales que nous avons explorées jusqu'ici.

Les expériences C et D ont des taux de décontamination inférieurs à 60%, ce qui est un argument de plus en faveur d'une limitation non liée à la procédure de séchage de l'échantillon.

### 5.3.5 Effet de la pyridine

Une partie du cobalt étant difficilement accessible par l'eau et par une microémulsion d'eau dans le CO<sub>2</sub>, nous avons donc ajouté un tiers additif dans le procédé : la pyridine. La pyridine a potentiellement deux rôles. Premièrement, elle permet d'augmenter le pH de la phase aqueuse dans le but de favoriser la formation de la fonction phosphonate. En effet, le pH de la phase aqueuse est tamponnée à 2,8-2,9 dans CO<sub>2</sub> dense<sup>19</sup> et le pK<sub>a1</sub> du motif VBPDA est d'environ 2,3,<sup>207</sup> ce qui fait une différence de l'ordre de 0,5-0,6. L'équilibre acido-basique n'est donc pas totalement déplacé vers la forme phosphonate. La pyridine, d'un pK<sub>a</sub> de 5,23, suffit pour déplacer l'équilibre. De plus, l'efficacité de l'extraction en milieu CO<sub>2</sub> supercritique de métaux de solution aqueuse est parfois fonction du pH de cette dernière.<sup>60, 222</sup> Le second point intéressant est que la pyridine peut se comporter comme un ligand L et participer au procédé de décontamination en jouant le rôle de co-ligand. Cette approche se base sur l'étude de Murzin et al.<sup>47, 48</sup> qui ont réalisé l'extraction d'ions métalliques avec l'hexafluoroacétylacétone (pK<sub>a</sub> = 4,46) en présence d'eau et de pyridine en milieu CO<sub>2</sub> dense.

Nous avons donc réalisé deux nouvelles expériences en rajoutant, aux conditions dites de références, de la pyridine (10 µL et 33 µL) (Tableau 5.8).

Tableau 5.8 : Conditions des expériences de décontamination : influence de la pyridine.

Copolymère	Copolymère (mg)	T (°C)	P (bar)	Eau (µL) (mol)	Co (µg) (mol)	VBPDA (mol)	Pyridine (µL) (mol)
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1	40	40	160	33 (1,83.10 <sup>-3</sup> )	10 (1,70.10 <sup>-7</sup> )	1,68.10 <sup>-5</sup>	0
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1							10 1,24.10 <sup>-4</sup>
Poly(FDA-co-VBPDA) FVA1							33 4,08.10 <sup>-4</sup>

Les résultats de ces tests sont présentés sur la Figure 5.13.

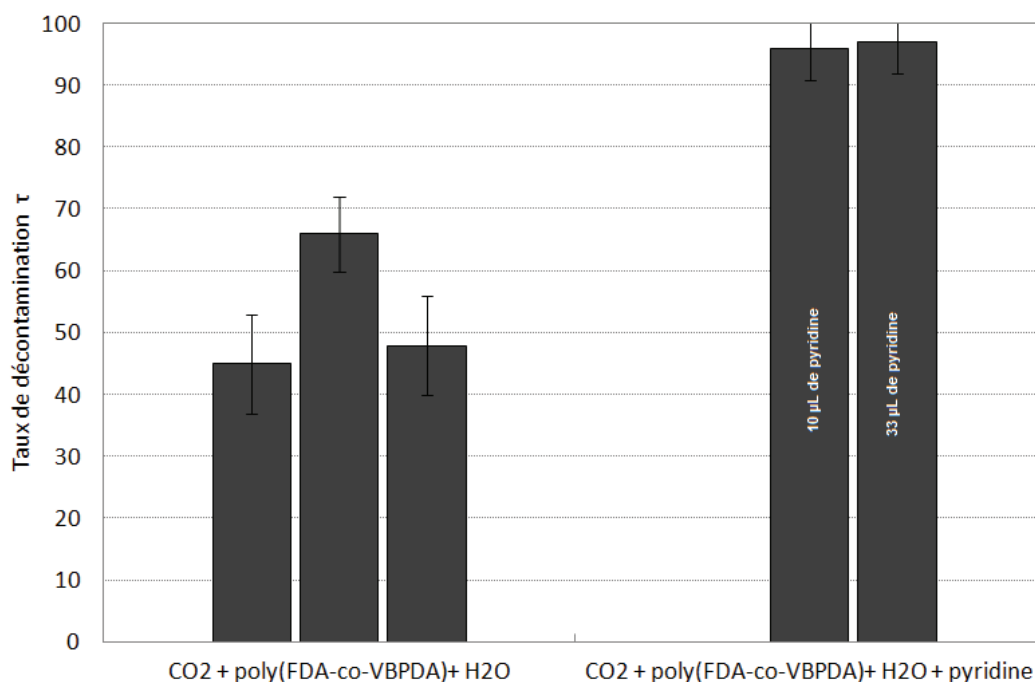


Figure 5.13 : Taux de décontamination en fonction de la présence de pyridine.

Les résultats sont sans appel, l'ajout de pyridine permet donc de réaliser une décontamination de l'échantillon quasi-totale. Le taux d'extraction est de  $96\% \pm 5\%$  et  $97\% \pm 5\%$  pour les expériences avec 10 et 33  $\mu\text{L}$  de pyridine respectivement.

Le mode d'action de la pyridine n'a pas précisément été identifié. Néanmoins, le pH de la solution aqueuse ne doit *a priori* pas être le facteur clé. En effet, nous avons réalisé des expériences de décontamination ionique en substituant l'eau par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1 mol/L et 3 mol/L. Les taux de décontamination obtenus sont respectivement de 13% et 58%. D'après Ziegler et al. le pH de solutions initialement à 1 mol/L et 3 mol/L en NaOH est respectivement d'environ 6 et 8 lorsqu'elles sont en contact avec du CO<sub>2</sub> dense.<sup>200</sup> Ainsi, une augmentation du pH de la phase aqueuse ne permet pas l'obtention d'une décontamination efficace. Cependant, la concentration en cations Na<sup>+</sup> dans ce cas est élevée et une compétition entre Na<sup>+</sup> et Co<sup>2+</sup> pourrait avoir lieu (s'il y a une complexation avec les motifs VBPDA et non simple solubilisation des ions dans l'eau des micelles). La régulation du pH avec une base organique et non minérale est donc peut être une explication à envisager.

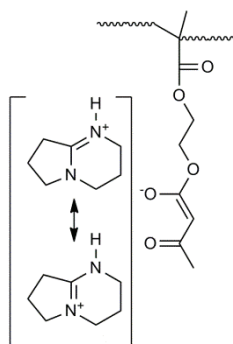
Finalement, des expériences supplémentaires sont requises pour mieux comprendre le rôle de la pyridine dans le procédé de décontamination ionique. La pyridine est-elle un co-ligand du système et/ou s'agit-il d'un effet de modification du pH de la phase aqueuse ?



### 5.3.6 Influence du caractère hydrophile du motif CO<sub>2</sub>-phobe complexant.

Le poly(FDA-co-VBPDA) en présence d'eau a démontré des aptitudes en décontamination très intéressantes, ce qui peut s'expliquer par le motif CO<sub>2</sub>-phobe VBPDA qui est hydrophile en raison du groupement diacide phosphonique. Il nous a ainsi semblé logique de tester les performances du poly(FDA-co-AAEM/base) dans le procédé de décontamination en raison du caractère ionique et hydrophile du motif AAEM/base.

En effet, le motif AAEM peut subir une modification (réaction acido-basique) pour mener à une forme énolate plus hydrophile que le groupement acétoacétoxy (cf. chapitre 4). Ainsi, le poly(FDA-co-AAEM) (0,2510 g ;  $7,8 \cdot 10^{-5}$  mol d'AAEM) a été mis en présence de DBN (10  $\mu$ L ;  $8,1 \cdot 10^{-5}$  mol) en quantité équimolaire par rapport aux unités AAEM dans le F113 (2 mL) pendant 30 min. La solution est devenue jaune et est restée limpide (cf. Chap. 4). Le F113 est éliminé par évaporation et le produit obtenu est séché sous vide à température ambiante. Le produit ainsi obtenu est dénommé poly(FDA-co-AAEM/DBN). Le motif CO<sub>2</sub>-phobe formé (Figure 5.14) est composé d'une paire d'ion énolate/amidinium.



**Figure 5.14 : Formule semi-développée de la paire d'ions formée, produit de la réaction du motif AAEM avec la DBN.**

Le motif a un caractère hydrophile comme le prouve le test de solubilité dans l'eau de l'homopolymère poly(AAEM/DBN) que nous avons synthétisé. L'homopolymère poly(AAEM) soluble dans l'acétone et insoluble dans l'eau devient insoluble dans l'acétone et soluble dans l'eau après formation de l'énolate d'amidinium. Il était intéressant de tester le poly(FDA-co-AAEM/DBN) dans le procédé de décontamination en présence ou non d'eau, ce qui a été effectué avec une contamination d'origine nitrate de cobalt et d'origine acétate de cobalt.

Les résultats de ces expériences sont reportés dans la Figure 5.15.

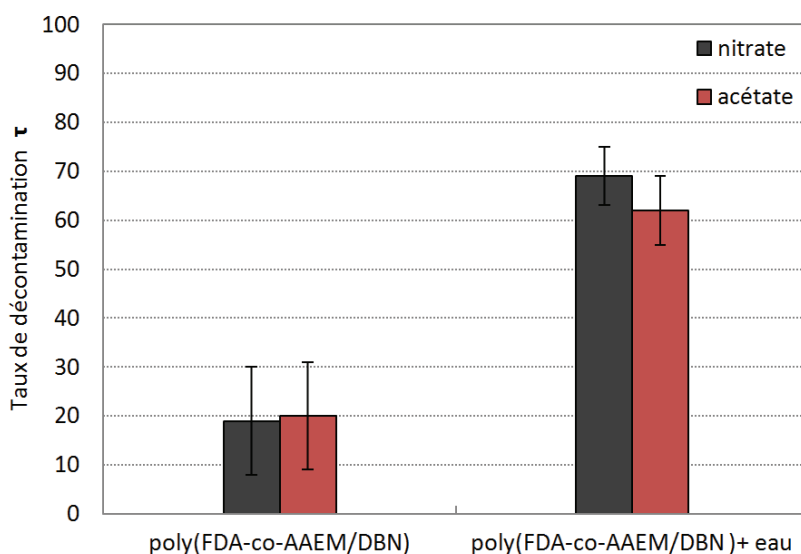


Figure 5.15: Taux de décontamination ionique obtenus avec le copolymère poly(FDA-co-AAEM/DBN).

Le taux de décontamination obtenu avec le poly(FDA-co-AAEM/DBN) sans eau est proche de 20%, ce qui est comparable à la valeur obtenue avec le poly(FDA-co-VBPDA) (17%) et supérieur à celle obtenue avec le poly(FDA-co-AAEM) (2%). Il y a donc un effet très notable dû à la modification du motif AAEM en énoate d'amidinium qui constitue un ligand plus complexant (énoate : ligand X) que le motif dicétone (dicétone : ligand L). Les résultats en présence d'eau dans le procédé sont très intéressants et ne sont pas fonction de la contamination (nitrate ou acétate). Ils se situent entre 60% et 70% avec le poly(FDA-co-AAEM/DBN), valeurs atteintes aussi par le poly(FDA-co-VBPDA) en présence d'eau, tandis que le copolymère poly(FDA-co-AAEM) en présence d'eau atteignait à peine 10% de décontamination en présence d'eau. **D'un point de vue mécanistique, la décontamination ionique semble requérir l'utilisation d'eau et de copolymères avec des motifs CO<sub>2</sub>-phobes hydrophiles.**

**D'un point de vue industriel, l'efficacité du copolymère poly(FDA-co-AAEM/DBN) ( $\tau$  = 60-70% en présence d'eau) dans la décontamination de cobalt est un résultat très important. En effet, le poly(FDA-co-AAEM/DBN) est synthétisé à partir de produits essentiellement commercialement disponibles (FDA, AAEM, DBN) alors que pour le poly(FDA-co-VBPDA), le monomère VBPDE doit être synthétisé. Pour une industrialisation du procédé, le produit poly(FDA-co-AAEM/DBN) sera donc plus sécurisant.**

De plus, ceci offre des perspectives quant à l'utilisation des copolymères siliciés poly(PDMS-MA-co-AAEM). Ces derniers permettraient de réduire le coût de l'additif en passant d'un produit fluoré à un produit silicié. Enfin, cela résoudrait le problème d'utilisation

de molécules fluorées dans un procédé de décontamination nucléaire (gestion des déchets). En perspective, il conviendrait donc de faire des tests de décontamination avec le copolymère silicié poly(PDMS-MA-co-AAEM/DBN) en présence d'eau et, si besoin, de pyridine.

### 5.3.7 Conclusion

Les copolymères portant des groupements VBPDA et AAEM/DBN ont démontré leur intérêt dans un procédé de décontamination ionique en milieu CO<sub>2</sub> dense. L'usage d'eau en tant que co-additif dans le procédé s'est avéré indispensable. Le mécanisme de décontamination ionique fait *a priori* intervenir une microémulsion d'eau dans le CO<sub>2</sub> mais la coexistence d'une étape d'hydratation du sel de cobalt n'est pas non plus exclue.

L'association du poly(FDA-co-VBPDA) avec de l'eau entraîne des taux de décontamination compris entre 50% et 70%. Dans ce cas, il est possible de travailler dans des conditions de température et de pression raisonnables de 25°C et 88 bar en employant une faible quantité d'eau (20 µL) par rapport au volume de l'extracteur (8,2 mL).

L'ajout de pyridine dans le système poly(FDA-co-VBPDA) + eau permet d'atteindre un taux de décontamination de 97%. La pyridine a donc un rôle déterminant dans le procédé d'extraction pour atteindre un taux quantitatif de décontamination. Cependant, son mode d'action n'a pas encore été clairement identifié et ce qui limite le taux de décontamination ionique dans le système poly(FDA-co-VBPDA) + eau n'est pas encore connu.

Dans la littérature, l'extraction de cobalt ionique de matrice textile a déjà été effectuée avec des taux d'extraction de l'ordre de 90% (Tableau 5.9). Dans notre cas, le meilleur taux de décontamination est de 97%, ce qui est comparable à la littérature. En revanche, les quantités massiques d'eau et d'additif utilisées dans notre procédé sont inférieures dans certains cas de plus de 10 fois par rapport à celles utilisées dans les autres procédés. En extrapolant les résultats de l'optimisation obtenus avec l'association du poly(FDA-co-VBPDA) et de l'eau au procédé avec la pyridine, les conditions de température et pression pourront aussi être beaucoup plus modérées sans pour autant avoir d'impact négatif sur le taux d'extraction. Enfin, d'un point de vue de la quantité molaire d'unités complexantes par rapport au contaminant, notre procédé est beaucoup plus économique (~100 (ou ~800 avec pyridine) contre plusieurs milliers).

En ce qui concerne les travaux précédents de T. Ribaut qui avaient permis d'atteindre un taux d'extraction d'environ 36% en employant le système poly(FDA-co-VBPDA) + eau, nous avons pu augmenter le taux de décontamination de façon significative tout en réduisant la

quantité d'eau utilisée et en travaillant dans des conditions de température et de pression plus douces. La diminution de la quantité de copolymère dans le procédé est certainement possible mais cela n'a pas pu être optimisé lors de notre étude en raison de la limitation du nombre d'échantillons que nous pouvions analyser par ICP-MS.

**Tableau 5.9 : Comparatif des résultats d'extraction de cobalt à partir de textile.**

Additifs	Rapport eau (g)/Co (g)	Rapport additif (g)/Co (g)	Rapport Unité complexant (mol)/Co (mol)	T (°C)	P (bar)	Taux d'extraction (%)	Réf.
F-AOT	14 200	34 500	3 137 (-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	40	200	89 ± 4%	<sup>66</sup>
AOT/PFPE-PO <sub>4</sub>	14 200	115 500	9 411 (-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> et -PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	40	200	96 ± 4%	<sup>66</sup>
Cyanex 302 + NaDDC	3 000	20 700	4 200 (-P(OH)S et CS <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	40	200	93 ± 5%	<sup>54</sup>
Cyanex272 + NaDDC	3 000	31 000	6 400 (-P(OH)S et CS <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	40	200	95 ± 3%	<sup>54</sup>
Poly(FDA-co-VBPDA)	3 300	1 230	30 -PO(OH) <sub>2</sub>	40	160	36 ± 6%	<sup>67</sup> (T. Ribaut)
Poly(FDA-co-VBDPA)	2 000	4 000	99 -PO(OH) <sub>2</sub>	25	88	50-70%	nos travaux
Poly(FDA-co-VBDPA) + pyridine	2 000	7 200	99 ou 830 -PO(OH) <sub>2</sub> et pyridine	40	160	96 ± 5%	nos travaux

## 5.4 Conclusion

Le positionnement de nos travaux par rapport à l'étude précédente est résumé dans la Figure 5.16 :

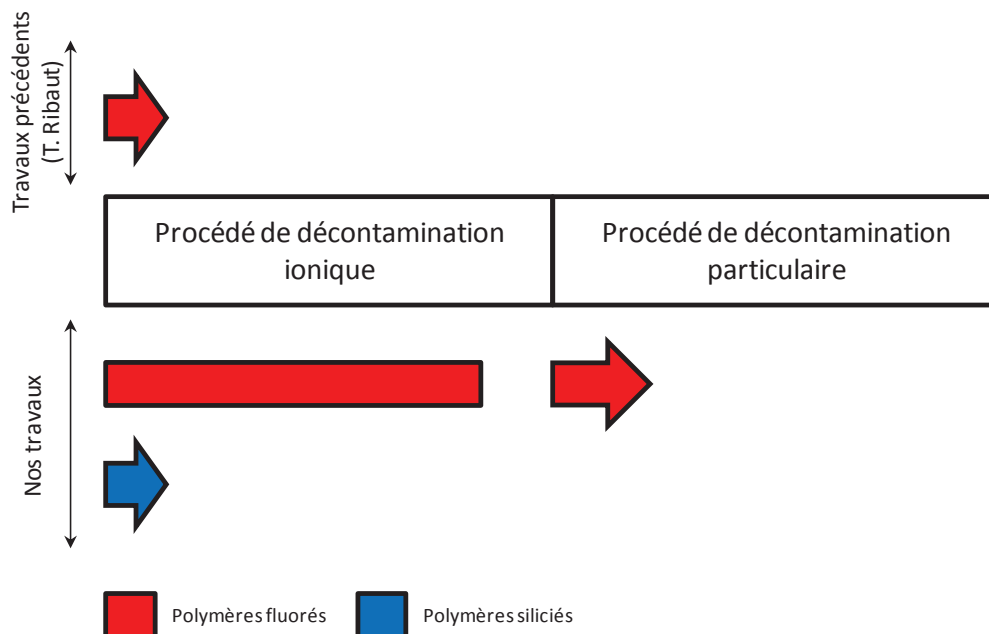


Figure 5.16 : Représentation schématique du positionnement de nos travaux sur les procédés de décontamination par rapport aux précédents.

Les résultats préliminaires du procédé de décontamination particulaire confirment que les phénomènes hydrodynamiques (type d'agitation : magnétique, ultrasons) constituent le paramètre clé du procédé. De plus, dans notre cas, l'interaction matrice-particule nécessite l'utilisation d'un additif qui doit assurer une stabilisation suffisante de la suspension afin d'éviter la redéposition des particules sur la matrice. Le poly(FDA-co-AAEM) n'est pas capable de remplir pleinement ce rôle dans les conditions étudiées : la redéposition des particules sur la matrice est prépondérante. En perspective, un effort supplémentaire sur le contrôle des interactions particule-copolymère est nécessaire. Par exemple, l'utilisation d'un motif CO<sub>2</sub>-phobe comme l'AAEM/DBN dans un copolymère poly(FDA-co-AAEM/DBN) pourrait permettre d'établir des interactions plus fortes avec la particule contaminante.

Dans le procédé de décontamination ionique, le copolymère poly(FDA-co-VBPDA) a démontré son aptitude à décontaminer la matrice textile. La valorisation des copolymères à base d'AAEM par l'intermédiaire du poly(FDA-co-AAEM/DBN) a été une avancée majeure et offre donc une perspective de valorisation des copolymères siliciés de type poly(PDMS-MA-co-AAEM) en employant la version modifiée poly(PDMS-MA-co-AAEM/DBN). De plus, la nécessité d'eau dans le procédé, à une concentration juste supérieure à sa limite de solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense, a été démontrée. Le mécanisme de décontamination est sans doute lié à la

formation d'une microémulsion d'eau dans le CO<sub>2</sub> dense, ce qui reste cependant à être clairement confirmé. L'obtention de taux de décontamination proches de 70% est une amélioration significative par rapport aux précédents travaux pour lesquels le taux de décontamination était de l'ordre de 30-40%. Malgré une recherche d'optimisation du procédé, il demeure une limitation du taux d'extraction (vers 70%) dont la raison n'a pas encore été identifiée. Néanmoins, cette barrière a été levée par l'ajout de pyridine dans le procédé qui permet d'atteindre un taux de décontamination ionique très élevé ( $\tau = 97 \pm 5\%$ ). Par comparaison à la littérature qui rapporte aussi d'excellents résultats d'extraction du cobalt ionique, notre procédé est plus économe en termes d'eau et d'additif (limitation des intrants chimiques) et opère dans des conditions plus douces de température et de pression (gain énergétique et gain en sécurité).

Ce chapitre a donc permis de valider l'efficacité des copolymères synthétisés en tant qu'additifs dans un procédé de décontamination de textile en milieu CO<sub>2</sub> dense. L'objectif de l'additif unique, copolymère amphiphile fonctionnel complexant, pour la décontamination ionique et particulaire est partiellement atteint. En effet, les tensioactifs macromoléculaires complexants (en l'occurrence poly(FDA-co-VBPDA) et poly(FDA-co-AAEM/DBN)) sont efficaces pour le procédé de décontamination ionique mais restent encore à être optimisés pour la décontamination particulaire. S'il s'avérait que les groupements CO<sub>2</sub>-phobes nécessaires pour les deux types de contamination (ionique et particulaire) sont différents, il serait envisageable d'utiliser un mélange de tensioactifs macromoléculaires complexants pour le procédé industriel (formulation).

La possibilité de faire varier la fonction CO<sub>2</sub>-phobe (VBPDA ou AAEM/DBN pour la décontamination ionique) confirme l'intérêt d'une stratégie basée sur des additifs de type copolymères. La fonction CO<sub>2</sub>-phobe peut ainsi être choisie à façon sans pour autant avoir à modifier *a priori* les conditions du procédé (Figure 5.17). Ceci peut avoir un intérêt pour l'extraction sélective de métaux où le motif CO<sub>2</sub>-phobe complexant pourra être sélectionné en fonction d'un cation métallique désiré.

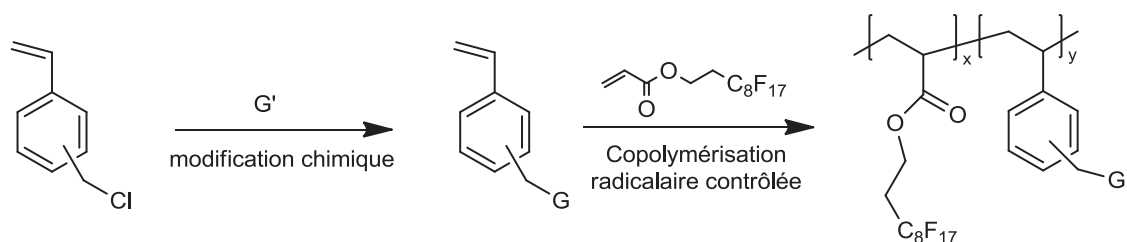


Figure 5.17 : Schéma de principe de la synthèse de copolymères amphiphiles avec un groupement CO<sub>2</sub>-phobe modulable.

## Chapitre 5 : Étude de l'efficacité des copolymères complexants dans un procédé de décontamination

L'expérience acquise dans ces travaux et les travaux antérieurs permet de tirer les enseignements suivants :

- L'efficacité du procédé de décontamination particulaire est majoritairement fonction des phénomènes hydrodynamiques. L'apport de tensioactifs est nécessaire dans le cas de fortes interactions matrice-particule.

- L'efficacité du procédé de décontamination ionique est majoritairement régie par la physico-chimie du milieu. Les tensioactifs macromoléculaires complexants jouent un rôle primordial. L'amélioration de l'hydrodynamique du milieu extractant est secondaire dans ce cas, mais elle pourrait apporter un gain en termes de productivité.





# Conclusion générale



## Conclusion générale

### Conclusions

Ce travail de thèse portait sur le développement d'un procédé de décontamination nucléaire de matrices textiles en milieu CO<sub>2</sub> dense. Plus précisément, l'objectif principal était la mise au point d'un additif, efficace à la fois en décontamination ionique et particulaire du cobalt. Cet objectif a été atteint avec un taux de décontamination proche de 100% en présence de contamination ionique. Néanmoins, il reste à vérifier et optimiser l'efficacité de l'additif en décontamination particulaire.

Pour en arriver à ce résultat, après étude de la littérature, nous avons déterminé les caractéristiques nécessaires à l'additif pour qu'il soit efficace en décontamination ionique et particulaire. Un additif de type tensioactif macromoléculaire complexant a été sélectionné. En effet, cette catégorie d'additif est de taille macromoléculaire pour permettre la stabilisation stérique de la contamination particulaire et comporte des groupements complexants pour l'extraction de la contamination ionique ou hydrophile pour la formation d'une microémulsion d'eau dans le CO<sub>2</sub> dense. Ce type d'additif n'étant pas commercialement disponible, il a donc été synthétisé par nos soins.

Une stratégie de synthèse mettant en œuvre la copolymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT de monomères comportant des motifs CO<sub>2</sub>-philes et des CO<sub>2</sub>-phobes a été employée. Le choix de l'architecture à gradient des copolymères a permis de les synthétiser en une seule étape. Aussi, le suivi cinétique de copolymérisation par RMN<sup>1</sup>H a permis de vérifier et caractériser précisément l'enchaînement des unités au sein du copolymère. Des familles de polymères fluorés, siliciés et oxyhydrocarbonés ont été obtenues. Premièrement, des copolymères siliciés (poly(PDMS-MA-co-AAEM), poly(PDMS-MA-co-VBPDE) et poly(PDMS-MA-co-VBPDNa)) ont été synthétisés à partir d'un macromonomère méthacrylate contenant une chaîne pendante PDMS (PDMS-MA) et de monomères CO<sub>2</sub>-phobes complexants (AAEM ou VBPDE) en faisant varier la masse molaire ( $M_n$ ) et la composition molaire ( $y$ ). Ces copolymères siliciés offrent donc une alternative aux copolymères fluorés pouvant être gênants pour l'application nucléaire du procédé. De plus, les copolymères fluorés développés dans les travaux précédents (T. Ribaut) (poly(FDA-co-AAEM) et poly(FDA-co-VBPDA)) ont à nouveau été synthétisés pour permettre la poursuite de l'investigation du procédé avec ces derniers. Enfin, une série d'homopolymères poly(VAc) a été synthétisée avec une distribution étroite des

## Conclusion générale :

masses molaires dans le but d'acquérir des données précises (diagrammes de phases copolymère-CO<sub>2</sub>) en vue de la modélisation thermodynamique PC-SAFT.

Les additifs synthétisés pour le procédé (copolymères) ont ensuite été caractérisés dans le CO<sub>2</sub> dense. Tout d'abord, l'étude de la littérature et la détermination des diagrammes de phases ont permis de classer les copolymères en trois familles suivant leurs solubilités dans le CO<sub>2</sub> dense : copolymères fluorés > copolymères siliciés > copolymères oxyhydrocarbonés. Plus précisément, les copolymères poly(FDA-co-AAEM), poly(FDA-co-VBPDA), poly(PDMS-MA-co-AAEM) et poly(PDMS-MA-co-VBPDE) répondent aux critères de solubilités du procédé à savoir  $P_{\text{trouble}} < 350$  bar. À noter que les copolymères siliciés ont des limitations en matière de masse molaire ( $M_n$ ) et concentration dans le milieu ( $w$ ). Le poly(PDMS-MA-co-VBPDA) quant à lui reste insoluble jusqu'aux pressions testées (450 bar) en raison des motifs VBPDNA fortement CO<sub>2</sub>-phobes et de possibles réticulations physiques voire chimiques. L'auto-organisation des copolymères siliciés a été étudiée et a révélé un faible niveau d'agrégation des chaînes polymères ( $N_{\text{agg}} < 2$ ), comme dans le cas des copolymères fluorés. Enfin, la modélisation thermodynamique PC-SAFT des diagrammes de phases pour le poly(VAc) et le poly(FDA-co-VBPDE) est une avancée majeure pour l'aide à la conception de futurs copolymères.

Après l'étude des copolymères dans le CO<sub>2</sub> dense, l'interaction de ces derniers avec le cobalt a été étudiée. Cela a permis de démontrer que les copolymères synthétisés de type siliciés ou fluorés sont capables de complexer le cobalt issu de différents précurseurs. En particulier, les copolymères comportant les motifs AAEM sont capables à la fois de complexer le cobalt issu du nitrate de cobalt (en absence de base) ou de l'acétate de cobalt (en présence de base TMG ou DBN). Le poly(FDA-co-VBPDA) qui a été employé dans le procédé de décontamination ionique est capable, en présence d'eau, d'incorporer le cobalt provenant du nitrate de cobalt. De plus, les complexes copolymères-cobalt formés sont toujours solubles dans le CO<sub>2</sub> dense (faible augmentation des pressions de trouble), ce qui est un paramètre essentiel pour l'utilisation des copolymères dans le procédé de décontamination. Enfin, il a été constaté par SANS que la complexation du cobalt au sein des copolymères poly(FDA-co-AAEM/TMG) augmente légèrement l'agrégation des chaînes polymères dans le CO<sub>2</sub> dense.

Pour finir, ces travaux de thèse se sont consacrés à l'étude des procédés de décontamination en milieu CO<sub>2</sub> dense. Les résultats préliminaires du procédé de décontamination particulière confirment que les phénomènes hydrodynamiques du milieu constituent le paramètre clé du procédé. Cependant, dans notre cas, en raison d'interactions matrice-particules élevées, le procédé nécessite en plus un additif adéquat pour permettre

une bonne stabilisation de la suspension et éviter la redéposition des particules sur la matrice. Le poly(FDA-co-AAEM) n'est pas capable de remplir pleinement ce rôle dans les conditions étudiées. Dans le procédé de décontamination ionique, le copolymère poly(FDA-co-VBPDA) en combinaison avec de l'eau a démontré son aptitude à décontaminer la matrice textile (taux de décontamination  $\tau = 70\%$ ). Le mécanisme de décontamination est sans doute lié à la formation d'une microémulsion d'eau dans le CO<sub>2</sub> dense, ce qu'il reste à confirmer. L'emploi d'un tiers additif (pyridine) dans le procédé permet une décontamination plus quantitative ( $\tau = 97\%$ ). Par comparaison avec la littérature qui rapporte d'excellents résultats d'extraction du cobalt ionique, notre procédé est plus économe en termes d'eau et d'additif utilisés (jusqu'à 10 fois moins) et opère dans des conditions plus douces de température et de pression (T = 25°C et P = 88 bar) (gain énergétique et gain en sécurité).

L'objectif de l'additif unique pour la décontamination ionique et particulaire n'est cependant que partiellement atteint. Les tensioactifs macromoléculaires complexants (en l'occurrence poly(FDA-co-VBPDA) et poly(FDA-co-AAEM/DBN)) sont efficaces pour le procédé de décontamination ionique mais ils restent encore à être optimisés pour la décontamination particulaire.

Une formulation d'additifs composée de copolymères employés dans ces travaux (décontamination ionique  $\tau = 97\%$ ) et de copolymères employés par I. Stoychev<sup>81</sup> (PEO-PDMS-PEO,  $\tau > 95\%$ ) pourrait permettre d'obtenir une décontamination quantitative quelle que soit la forme du cobalt. On peut aussi envisager un traitement du textile en deux étapes, premièrement une décontamination particulaire « à sec » (CO<sub>2</sub> seul) puis une décontamination ionique en milieu « humide » (microémulsion d'eau dans le CO<sub>2</sub> dense).

La figure ci-dessous récapitule de manière synthétique l'ensemble des travaux menés aux laboratoires ICG-IAM (École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier) et LPSD (CEA Marcoule) durant ces dix dernières années sur la décontamination de matrices solides en milieu CO<sub>2</sub> dense. Plus précisément, les travaux de J. GALY (2006) et I. STOYCHEV (2009) portaient sur la décontamination particulaire de l'oxyde de cérium (simulant de l'oxyde de plutonium) en milieu CO<sub>2</sub> dense. Le premier a employé des copolymères PEO-PPO-PEO (Pluronic), le second des copolymères PEO-PDMS-PEO. Les travaux de T. RIBAUT (2009), quant à eux, se positionnent dans la même problématique que la nôtre.

## Conclusion générale :

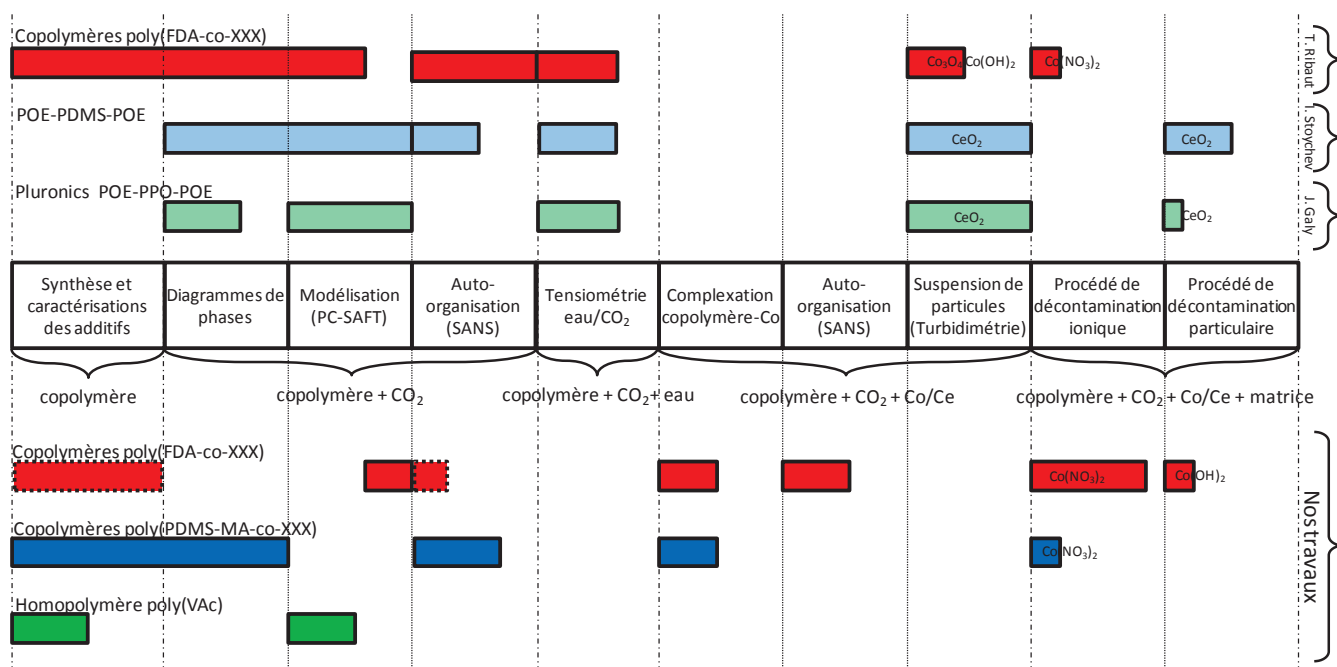


Figure 0.1 : Diagramme récapitulatif des études menées dans nos laboratoires sur la décontamination nucléaire en milieu  $\text{CO}_2$  dense.

Les travaux de ce manuscrit ont donc permis de poursuivre l'étude entreprise avec les copolymères fluorés et d'atteindre des taux de décontamination ionique très élevés (97%). De plus, des copolymères siliciés ont été développés et pourront dans un futur proche, grâce à l'expertise acquise avec les copolymères fluorés, prétendre à de bons résultats en matière d'efficacité dans le procédé de décontamination.

## Perspectives

### Synthèse des copolymères :

- La synthèse de copolymères oxyhydrocarbonés de type poly(VAc-co-AAEM) et poly(VAc-co-VBPDE) est envisageable. À noter que les masses molaires de ces produits devront rester faibles pour ne pas rencontrer trop de problèmes de solubilité dans le  $\text{CO}_2$  dense. Il faut bien entendu noter que le VAc est un monomère peu activé (LAM) et que l'AAEM et le VBPDE sont des monomères activés (MAMs). Leur copolymérisation par RAFT est donc difficile, néanmoins dans la littérature plusieurs copolymères poly(LAM-co-MAM) ont été synthétisés.<sup>222 223</sup> Il est aussi possible de faire des poly(LAM)-*bloc*-poly(MAM) en utilisant un agent de transfert RAFT « universel » ou « modulable » (modulation de la réactivité de l'agent RAFT en fonction de sa forme acide ou basique).<sup>153, 154</sup> La méthode de polymérisation radicalaire contrôlée RITP, inventée par P. Lacroix-Desmazes, peut aussi être utilisée pour préparer des copolymères poly(VAc-co-AAEM), comme décrit dans les travaux précédents du laboratoire.<sup>67</sup>

Modélisation PC-SAFT :

- En modélisation PC-SAFT, la détermination des paramètres d'interactions binaires  $k_{ij}^{poly(VAc)-poly(AAEM)}$ ,  $k_{ij}^{poly(VAc)-poly(VBPDE)}$  et  $k_{ij}^{poly(VAc)-poly(VBPDA)}$  pourrait être une étape importante en vue de l'utilisation de copolymères oxyhydrocarbonés dans le procédé de décontamination. Il faut cependant synthétiser les copolymères pour pouvoir les déterminer.

Diffusion de neutrons aux petits angles :

- Les études de SANS des complexes copolymère-Co ont fait état de résultats originaux mais le manque de données limite la compréhension des phénomènes d'agrégation en présence de cobalt. La poursuite de cette étude est donc un sujet particulièrement intéressant d'un point de vue académique.

Procédé de décontamination :

- Le poly(FDA-co-AAEM/DBN) en combinaison avec de l'eau s'est avéré efficace ( $\tau = 70\%$ ) dans le procédé de décontamination ionique. Des expériences avec de la pyridine en tiers additif sont envisageables pour confirmer notre intérêt pour ces copolymères à base d'AAEM. De plus, l'utilisation de poly(PDMS-MA-co-AAEM/DBN) semble aussi être pertinente.
- L'étude de la décontamination particulière est à approfondir en étudiant par exemple l'effet du copolymère (FDA-co-AAEM/DBN). Il serait aussi intéressant de quantifier ou qualifier les interactions « motif CO<sub>2</sub>-phobe du copolymère – particules ».
- Les tests de décontamination ionique ont été réalisés à l'échelle du laboratoire, sur des cellules de petits volumes (typiquement,  $V \approx 10$  mL). Il semblerait justifié, en raison du taux de décontamination élevé, d'effectuer des expériences sur des volumes plus importants pour évaluer le comportement du procédé à plus grande échelle (scale-up).
- Des essais avec des échantillons réels (cobalt radioactif) seraient également à envisager pour évaluer l'efficacité du procédé de décontamination en condition réelle, *i.e.* avec une quantité de cobalt présent sur le textile 10 000 fois inférieure à celle de cette étude et avec la présence d'autres métaux et espèces.





# ANNEXES



## Chapitre 6 : Annexes

### 6.1 Annexe du chapitre 2

#### 6.1.1 Réactifs et produits

##### 6.1.1.1 Amorceur : Azobis(isobutyronitrile) (AIBN)

L'azobis(isobutyronitrile) (AIBN) ( $M = 164,21$  g/mol) fourni par Akzo Nobel (Perkadox AIBN 96%) a été recristallisé dans le méthanol à froid et séché sous vide à  $30^{\circ}\text{C}$  pendant 30 min afin d'éliminer les impuretés.

##### 6.1.1.2 Solvant : $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène (TFT)

Le  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène (TFT) ( $M = 146,08$  g/mol) fourni par Sigma-Aldrich (anhydrous >99%) a été distillé sous vide.

##### 6.1.1.3 Monomère : Acétate de vinyle

L'acétate de vinyle (Aldrich, >99%) ( $MW = 86.09$  g/mol) a été purifié par distillation (élimination des inhibiteurs et élimination d'impuretés éventuelles).

##### 6.1.1.4 Monomère : Monométhacryloxypropyl poly(diméthylsiloxane) PDMS-MA

Le monomère PDMS-MA  $M = 600-800$  g/mol (Gelest :MCR-M07) (CAS 146632-07-7) (Figure 6.1) est pur à >95% et contient un inhibiteur de polymérisation 2,6-di-*t*-butyl-4-méthylphenol (CAS128-37-0) <1%.

Données physico-chimiques : Température d'ébullition :  $>205^{\circ}\text{C}$ ;  $P_f$  :  $<-60^{\circ}\text{C}$ ;  $\rho = 0.96$  g/mL; insoluble dans l'eau; % volatile : <3%, viscosité : 6-9 cSt; liquide de couleur transparente à jaunâtre. Stocker dans un environnement frais et à l'abri de la lumière (pour éviter la polymérisation).

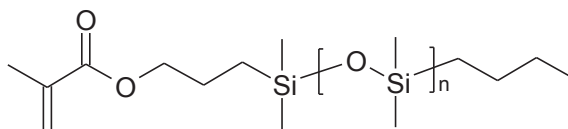


Figure 6.1 : Monométhacryloxypropyl poly(diméthylsiloxane) PDMS-MA

Les différents lots de macromonomères employés ont été analysés par RMN<sup>1</sup>H.

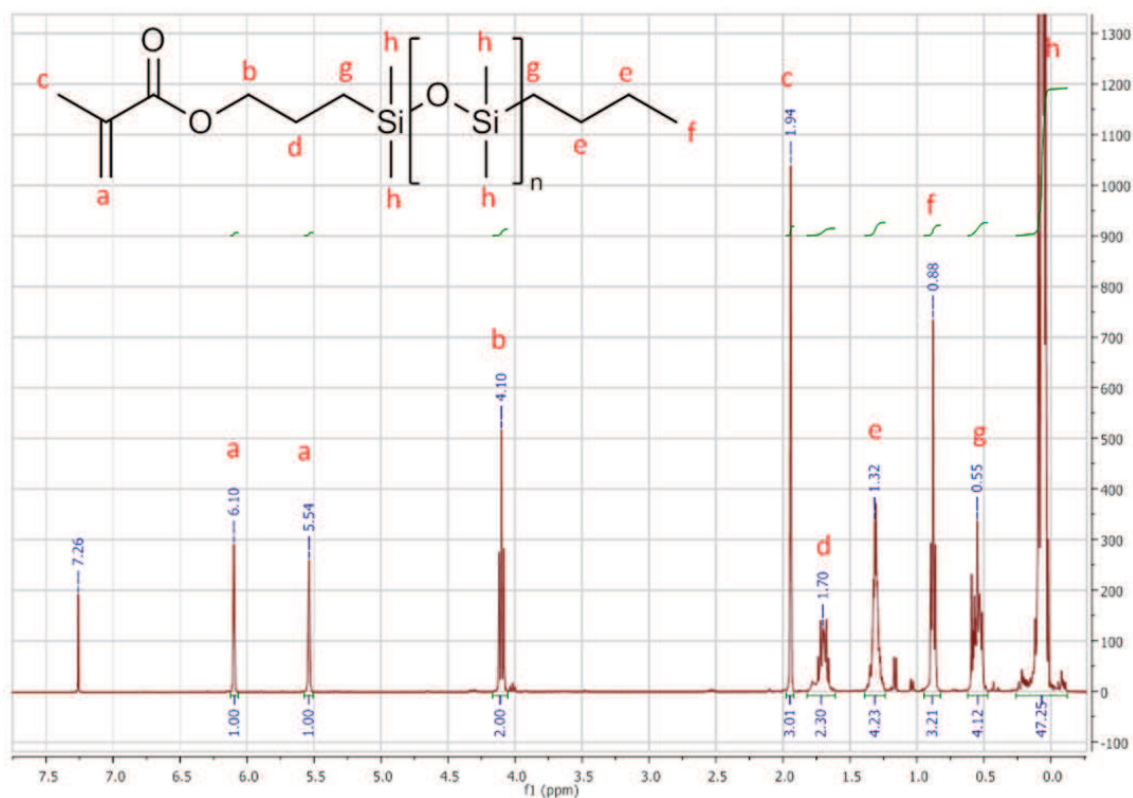


Figure 6.2 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du PDMS-MA commercial

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du macromonomère permet la détermination de la masse molaire moyenne en nombre du macromonomère, c'est-à-dire de déterminer la valeur de « n ».

Les intégrales annotées « a » et « b » sont bien définies et correspondent à des signaux quantifiant la quantité de matière de macromonomère. L'utilisation de l'intégrale « h » qui correspond aux méthyles portés par les siliciums permet de calculer le rapport « n ».

$$n = \frac{\frac{h}{6}}{a + b} - 1$$

$$M_{PDMS-MA} = M_{C_{13}O_2H_{26}Si} + nM_{C_2OH_6Si} = 242,5 + 74,2n$$

Tableau 6.1 : Caractéristiques de lots de macromonomères utilisés

Bouteille	Lot	n	M (g/mol)
1 <sup>ère</sup>	1098618	6,67	737,4
2 <sup>ème</sup>	1123179	5,95	684,0
3 <sup>ème</sup>	1153180	6,72	741,1
4 <sup>ème</sup>	1153180	6,88	753,0
5 <sup>ème</sup>	1153180	6,88	753,0
6 <sup>ème</sup>	1153180	6,88	753,0

Le monomère subit un passage sur colonne d'alumine basique et filtration sur filtre PTFE (0,2 µm). La concentration en inhibiteur (BHT) diminue faiblement mais il en reste plus de

80% par rapport à la valeur initiale. Même si l'inhibiteur n'est pas totalement éliminé il est toutefois utile de réaliser le passage sur alumine pour en diminuer la concentration et éliminer les impuretés éventuelles.

#### 6.1.1.5 Monomère : 2-acetoacétoxyéthylméthacrylate (AAEM)

Le monomère AAEM (Figure 6.3) est disponible commercialement et a été gracieusement fourni par Eastman. L'étude et la caractérisation détaillée du monomère a déjà été effectuée par S. Clerc (rapport interne) (sous la direction de P. Lacroix-Desmazes), les informations intéressantes sont reportées ci-dessous.

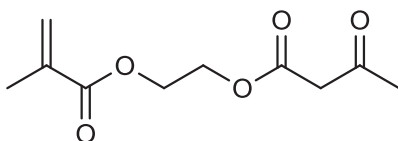


Figure 6.3 : Formule semi-développée de l'AAEM

EASTMAN<sup>132</sup> : pureté 97% ; M = 214,22 g/mol ; liquide jaune clair ; température d'ébullition non définie (polymérisation spontanée); stabilisé par 300 ppm de 3,5-ditert-4-butylhydroxytoluene BHT (CAS [128-37-0] ; M = 220,35 g/mol ; T<sub>f</sub> = 69°C ; T<sub>e</sub> = 265°C) ; impuretés présentes : 2-hydroxyéthylméthacrylate HEMA 2% (CAS [868-77-9] ; M = 130,14 g/mol ; T<sub>e</sub> = 67°C/ 3,5mm Hg), acide méthacrylique MAA 0,2% (CAS [79-41-4] ; M = 86,09g/mol ; T<sub>f</sub> = 12°C ; T<sub>e</sub> = 163°C), éthylène glycol diméthacrylate EGDMA 0,1% (CAS [97-90-5] ; M = 198,22g/mol ; T<sub>e</sub> = 98°C/ 5mm Hg).

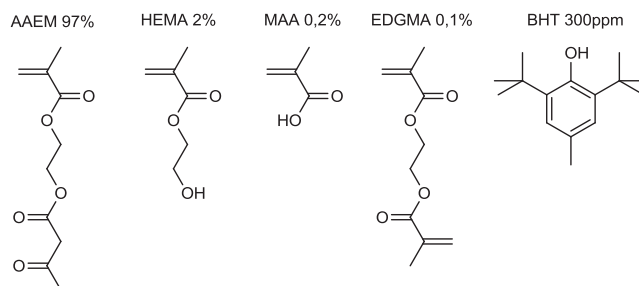


Figure 6.4 : Composition chimique du monomère AAEM commercial

Les données fournisseurs donnent pour le poly(AAEM) une T<sub>g</sub> égale à 18°C et des constantes de copolymérisation de Q = 0,68 et e = 0,13 .

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du produit a été réalisé et est présenté Figure 6.5

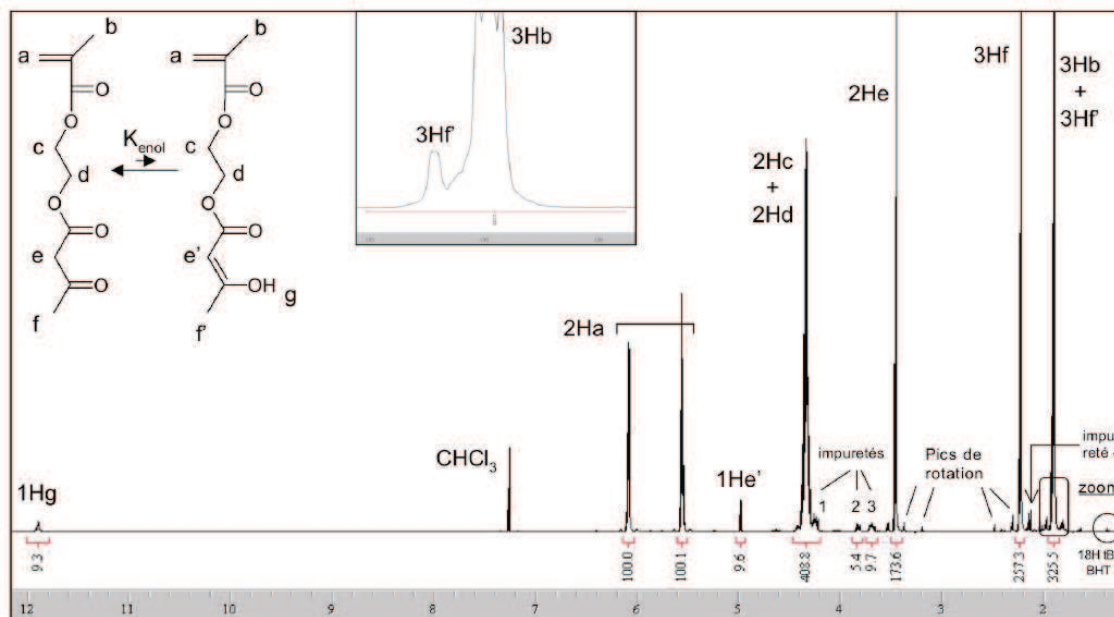


Figure 6.5 : Spectre RMN<sup>1</sup>H de l'AAEM commercial. (250 MHz CDCl<sub>3</sub>)

L'analyse montre clairement la présence de l'équilibre céto-énolique :



Remarque : les protons a, b, c et d ne permettent pas de distinguer les deux formes, contrairement aux protons e, e', f, f' et g. Un proton « forme énol » s'intègre à 9,6 et un proton « forme cétone » s'intègre à 100-9,6 = 90,4. Ainsi, à T ambiante,  $K_{AAEM} = (\text{énol})/(\text{cétone}) = 9,6/90,4 = 0,11$ . L'équilibre est déplacé vers la forme cétone (l'analyse dans le Fréon F113 (1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroéthane) avec capillaires C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> donne  $K_{AAEM} = 0,39$ ).

Le monomère est purifié par passage sur alumine basique puis filtré sur filtre PTFE (0,2 µm) pour éliminer l'inhibiteur BHT (18 H tBu à 1,6 ppm) cependant son élimination n'est pas totale. Les impuretés numérotées de 1 à 4 ne sont pas identifiables par rapport aux structures de HEMA, MAA et EDGMA.

## 6.1.2 Synthèse de réactifs

### 6.1.2.1 Synthèse du VBPDE

La synthèse du VBPDE a déjà été effectuée suivant le schéma réactionnel suivant :<sup>118, 136</sup>

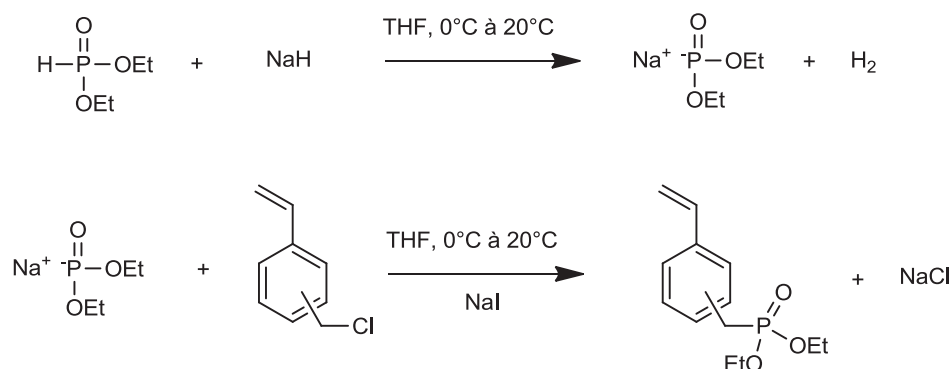


Figure 6.6 : Schéma réactionnel de la synthèse du VBPDE

#### Réactifs :

Chlorométhylestyryène, ACROS ORGANICS ref. 422531000 lot utilisé A261831 ; CAS [57458-41-0] ; mélange méta + para ; pureté 96% ; M = 152,62 g/mol ; d = 1,070 ; Diéthylphosphite : ALDRICH ref. 36,592-0 lot 12404LA-432 ; CAS [762-04-9] ; M = 138,1 g/mol ; 94% ; d = 1,072 ;  $T_{\text{eb}} = 51^\circ / 2 \text{ mmHg}$ . Hydrure de sodium : ALDRICH ref. 45,291-2 lot S53753-248 ; CAS non défini ; M = 24,0 g/mol ; stabilisé à 60% massique dans de l'huile minérale. Iodure de sodium : ALDRICH ref. 409286 lot 04829JD ; CAS [7681-82-5] ; M = 149,9 g/mol ; d = 3,67 ;  $T_f = 651^\circ\text{C}$  ; très partiellement soluble dans le THF

#### Protocole :

Classiquement, dans un tricol de 500 mL muni d'une ampoule d'addition, d'un septum et d'un bulleur (pour permettre à l'hydrogène de s'évacuer), est introduit l'hydrure de sodium (6,52 g, 272 mmol, 1 eq) dans du THF anhydre (séché sur tamis moléculaire : SDS 4Å, activé à 150°C pendant 24h). Le mélange est refroidi à 0°C et placé sous balayage d'argon. Le diéthylphosphite (38,7 mL, 300 mmol, 1,1 eq) est ajouté grâce à une seringue au goutte-à-goutte : dégagement important d'hydrogène, évacué par l'argon. Une fois l'addition terminée, la solution est laissée afin de la réchauffer progressivement jusqu'à température ambiante. Puis la solution est de nouveau refroidie à 0 °C. Lorsque le dégagement d'hydrogène est terminé. Une solution contenant l'iodure de sodium (4,08 g, 27,2 mmol, 0.1 eq) et le chlorométhylvinylbenzène (41,5 g, 272 mmol, 1 eq) dans du THF anhydre est ajoutée au goutte à goutte grâce à l'ampoule d'addition. Une fois l'addition terminée, la solution est laissée pour revenir progressivement à température ambiante et agitée magnétiquement sous atmosphère d'argon durant la nuit, à l'abri des UV. 300 mL d'acétate d'éthyle sont alors ajoutés à la solution blanche obtenue afin de compléter la précipitation des sels NaCl et NaI. Le précipité est filtré sur fritté de catégorie 4. Le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif à 25 °C puis séché sous vide de pompe à palette ( $10^{-1}$  mbar) à 25°C pendant 45 minutes. Le produit brut est obtenu sous forme d'une huile transparente (75,1 g), jaunissant à la lumière. Le monomère VBPDE est purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice 60 C.C 35-70 µm,  $m_{\text{silice}} = 475$  g,  $V_{\text{brut}} = 35$  mL, éluant : acétate d'éthyle).  $R_f : 0,4$ ). Le diéthylphosphite restant est éliminé par évaporation sous vide de pompe à palette ( $10^{-2}$  mbar). Le produit obtenu est un liquide transparent légèrement visqueux. Le produit final est analysé par RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>31</sup>P.

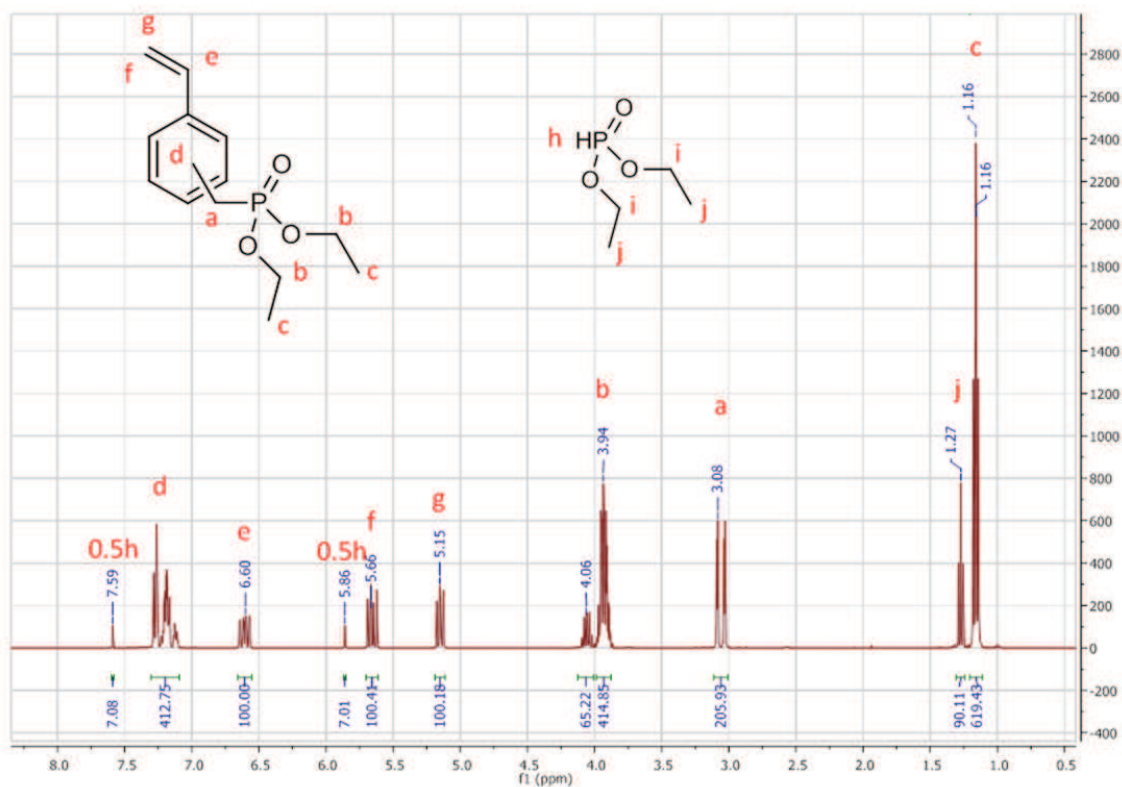


Figure 6.7 : Spectre RMN $^1\text{H}$  du produit VBPDE1 après purification sur colonne et évaporation des traces de solvant à la pompe à palette (diethyle phosphite 50-51°C/2mmHg)

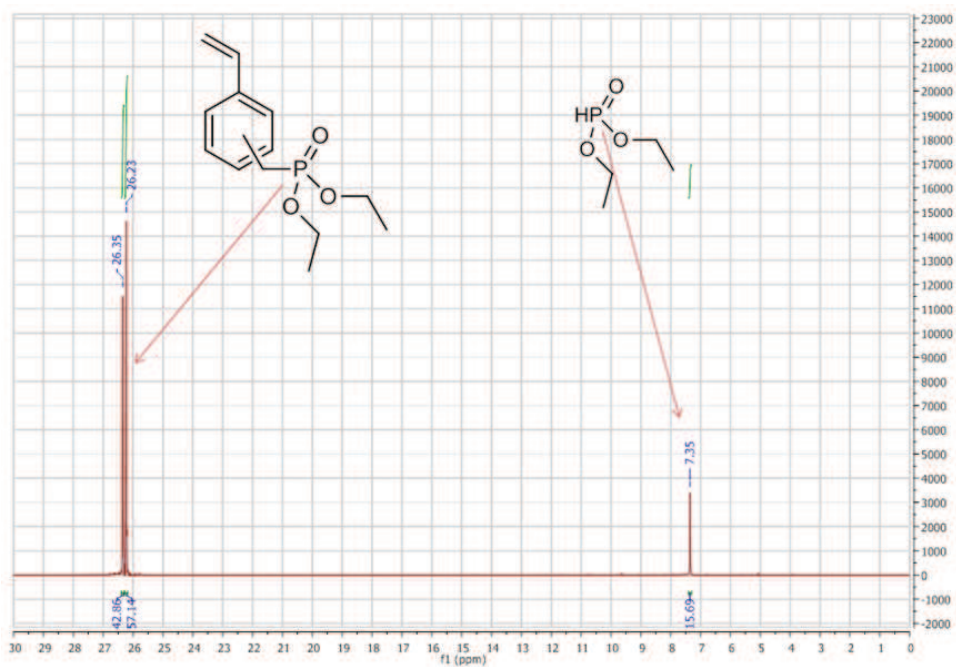


Figure 6.8 : Spectre RMN $^{31}\text{P}$  découplé du produit VBPDE1



La présence de diéthyle phosphite dans le produit final n'est pas négligeable, %mol : 13,1% et %mass : 7,6%, déterminé par RMN<sup>1</sup>H. On obtient le même ordre de grandeur en utilisant le spectre de RMN<sup>31</sup>P. Le monomère VBPDE est obtenu avec un pureté de 92,4% wt.

### 6.1.2.2 Le *O*-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethylthiocarbonate (RDX)

Le RDX de masse molaire 208,25 g/mol a été précédemment synthétisé au laboratoire par Romain Severac (sous la direction de P. Lacroix-Desmazes) : référence RS-S018.<sup>149</sup> Le spectre RMN<sup>1</sup>H confirme bien la structure et la stabilité dans le temps du produit.

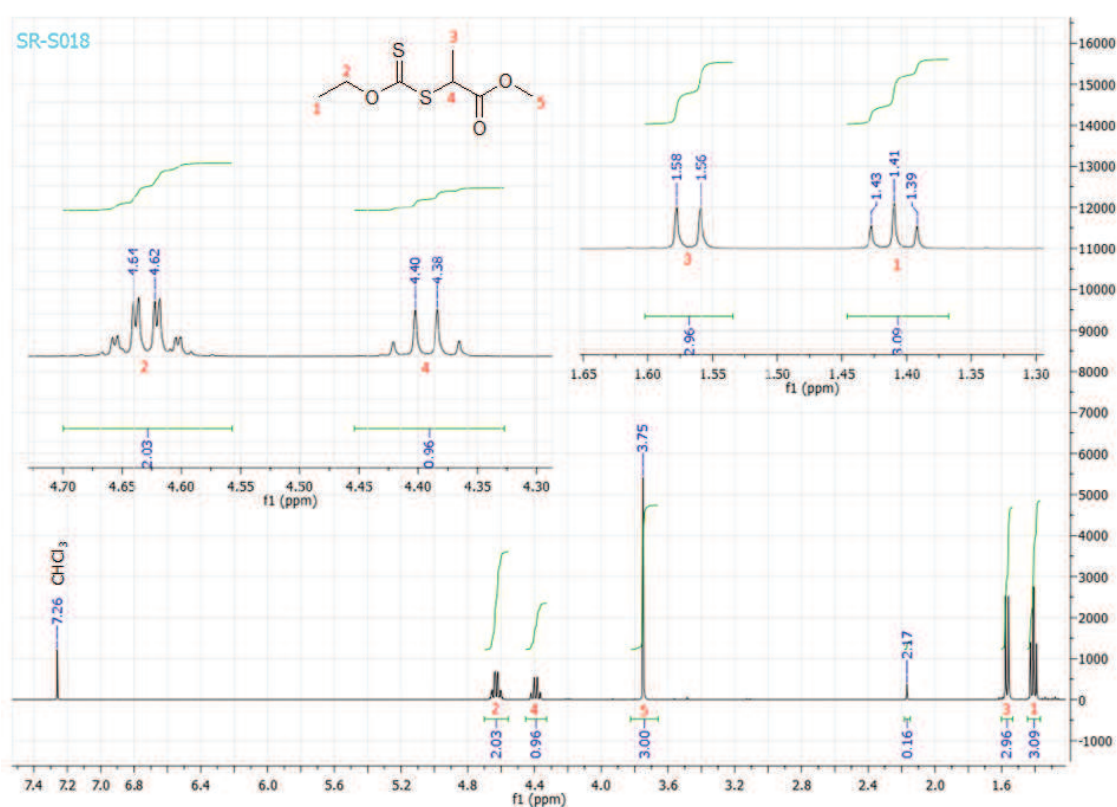


Figure 6.9 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du produit RDX RS-S018, 400MHz

### 6.1.2.3 Le 1-(éthoxycarbonyl)-éthylthiobenzoate (EEDB)

Le EEDB de masse molaire 254,37 g/mol a été précédemment synthétisé au laboratoire par S. Clerc (sous la direction de P. Lacroix-Desmazes) : référence SC168P2.<sup>223</sup> Le spectre RMN<sup>1</sup>H confirme bien la structure et la stabilité dans le temps du produit.

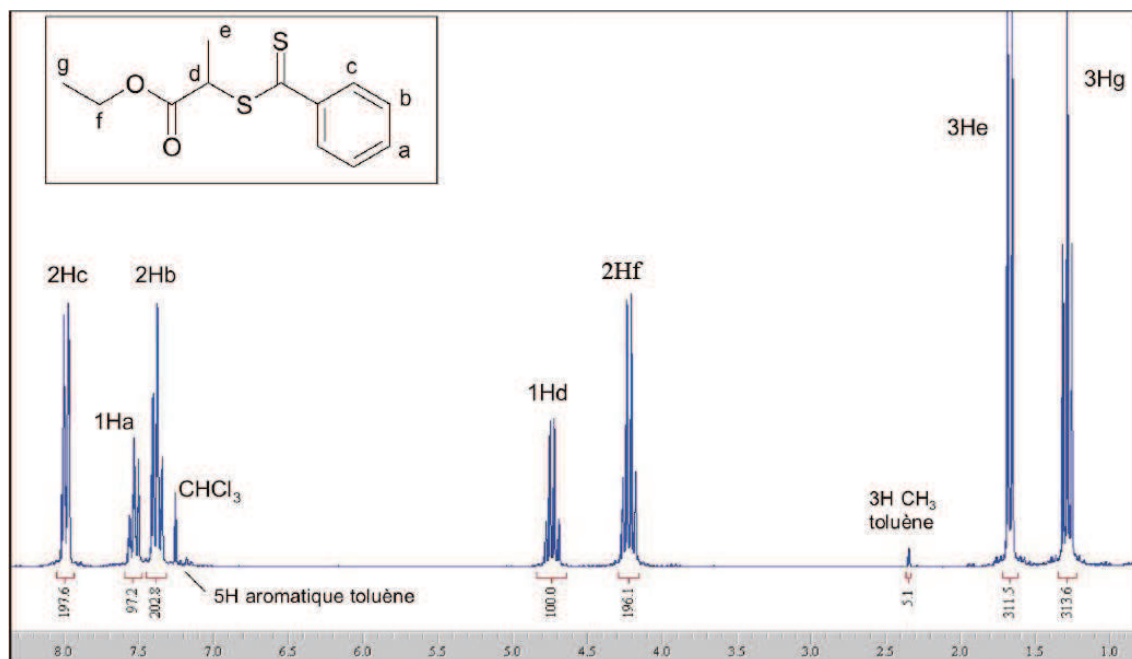


Figure 6.10 : Spectre RMN1H, 250MHz, CDCl3 du produit SC168P2

#### 6.1.2.4 Synthèse du 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate (CPDB)

La synthèse du CPDB a été effectuée suivant le schéma réactionnel suivant :<sup>67, 150</sup>

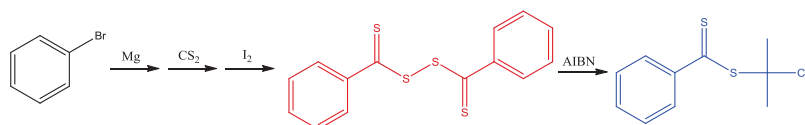


Figure 6.11 : schéma réactionnel de la synthèse du 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate (CPDB)

#### Réactifs :

Disulfure de carbone CS<sub>2</sub>, Fluka 84714 lot:133142941007144 pureté ≥ 99,9%(GC) (MW = 76,15 g/mol, d = 1,263) ; Magnésium Mg, Sigma Aldrich Lot : 557723-299, Cat :20090-5 98% reagent grade (MW = 24,31 g/mol); Bromobenzène C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, Aldrich Cat :B57770-2 lot : 20698PJ459 Preagent plus 99% (MW = 157,01 g/mol); Diode I<sub>2</sub>, Aldrich Cat :26642-6 lot :09920PR, bead 1-3mm 99,7% (MW = 253,81 g/mol); Iodure de sodium NaI, SDS 1410505, lot :081200 99% (MW = 149,89 g/mol); Azobis(isobutyronitrile) (par Akzo Nobel (Perkadox AIBN 96% )) (MW = 164,21 g/mol); Tétrahydrofurane (THF) C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, 99,9%, Riedel-de Haen; Acétate d'éthyle C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, Aldrich 99.5%; Pentane C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, SDS 95%; Sodium thiosulfate (99,5%, Prolabo).

#### Protocole expérimental (expérience CPBD1) :

Dans un ballon tricol de 500 mL équipé d'un condenseur, d'une ampoule de coulée isobare, d'un bouchon et d'une agitation magnétique, est introduit le magnésium (2,45g). Une procédure de vide puis remplissage d'Argon tout en chauffant au pistolet (élimination des traces d'humidité) est effectuée 3 fois. 15 mL de THF sont introduits (ajout sous Argon à partir d'une bouteille neuve de THF). Une solution composée de 150mL de THF et du bromobenzène (15,76g) est introduite dans l'ampoule de coulée. Environ 2 à 3% du bromobenzène est ajouté pour initier la réaction, un échauffement du mélange réactionnel est observé. Le reste du bromobenzène est ajouté pendant 1 heure. Le mélange est à un faible reflux. Le milieu qui est

initialement translucide devient noir/gris translucide. Le mélange est maintenu sous reflux après l'addition pendant 1 heure. Le bromure de phényle magnésien est prêt.

Une solution de 50mL de THF et le CS<sub>2</sub> (9mL) est placée dans l'ampoule de coulée. L'addition s'effectue goutte à goutte pendant une heure. Le mélange est refroidi avec un bain de glace (échauffement thermique). Le mélange passe du noir/gris translucide au marron translucide. Après addition du CS<sub>2</sub>, le mélange réactionnel est laissé à agiter pendant 1 heure. Le mélange est acidifié avec un ajout goutte à goutte d'une solution d'acide chlorhydrique (150mL) à 20% v/v (80% d'eau + 20% acide chlorhydrique à 37% m/m) en présence d'un bain de glace. A cette étape, le mélange est homogène et violet. Plusieurs étapes d'extraction liquide/liquide sont nécessaires pour obtenir le C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sub>2</sub><sup>-</sup>. Le mélange réactionnel violet est extrait 3 fois (50mL) avec de l'éther diéthylique (phase organique : violet, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sub>2</sub>H, CS<sub>2</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br phase aqueuse : incolore Mg<sup>2+</sup>, Br<sup>-</sup>). La phase organique violette est extraite en 3 fois avec 100mL de soude à 1mol/L (phase organique : marron de plus en plus clair, CS<sub>2</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, phase aqueuse : marron, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sub>2</sub><sup>-</sup>). La phase aqueuse marron est relavée avec 3 fois 50mL d'éther diéthylique (phase organique : marron translucide). La phase aqueuse a un pH >11 et a un volume de 400mL (au lieu de 300mL). La solution aqueuse est passée au rotavapor pour éliminer l'éventuel THF dissous dans l'eau. Le produit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sub>2</sub><sup>-</sup> est prêt.

Dans un ballon de 1 litre, on introduit la solution aqueuse de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sub>2</sub><sup>-</sup>. Une solution d'iode est préparée avec 150mL d'eau déionisée, 25g de I<sub>2</sub> et une quantité suffisante de NaI pour atteindre une parfaite dissolution du diiode. Cette solution est ajoutée goutte à goutte pendant 1 heure à température ambiante. Lorsque la goutte de la solution de diiode tombe dans le mélange réactionnel, il y a la création éphémère d'une couleur blanche à la surface. Le mélange passe du marron au rouge sang dès les premières gouttes puis, après l'addition, le mélange est composé d'un solide violet et d'une solution marron/orange (excès de I<sub>2</sub>). Des cristaux de thiosulfate de sodium sont ajoutés (pour éliminer l'excès de I<sub>2</sub>) jusqu'à disparition de la couleur marron de la solution (solution incolore). Le solide violet est filtré sur Büchner avec un papier filtre et lavé à l'eau jusqu'à obtention d'eau mère claire. Le produit est lavé avec un peu d'éthanol pour éliminer l'eau et faciliter le séchage (l'éthanol dissout le produit). Le solide rouge/violet est séché sous vide de pompe à palette (5.10<sup>-2</sup> mbar) à température ambiante pendant 1 heure. Le bis(thiobenzoyl) disulfide (BTBDS) est prêt.

Dans un ballon de 500mL équipé d'un condenseur, d'une arrivée d'argon plongeant dans le mélange réactionnel et d'un bulleur en sortie de condenseur, 9,7g de BTBDS sont introduits avec 200mL d'acétate d'éthyle et 11,61g d'AIBN. Le mélange réactionnel est violet. Le mélange est porté à reflux sous balayage très faible d'argon pendant 16 heures. Le mélange est rouge. L'acétate d'éthyle est évaporé au rotavapor (T=40°C pas plus, dégradation du produit sinon). Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant 98:2 pentane/acétate d'éthyle) (300g de silice et 5L de pentane et 200mL d'acétate d'éthyle)

**Tableau 6.2 Masses des réactifs et produits de l'expérience CPDTB1**

Expérience	Bromobenzène (g)	Disulfure de carbone (g)	Magnésium (g)	Diiode (g)	BTBDS (g)	AIBN (g)	CPDB (g)
CPDB1	15,76	11,37	2,45	25	9,71	11,61	7,38

Le rendement de la synthèse du produit BTBDS est de 63% et celui du produit CPDB est de 53% soit un rendement global de 33%. Le produit CPDB1 a été repurifié sur colonne chromatographique. Le produit obtenu est le CPDB2, la RMN de ce produit est présenté ci-dessous (Figure 6.12)

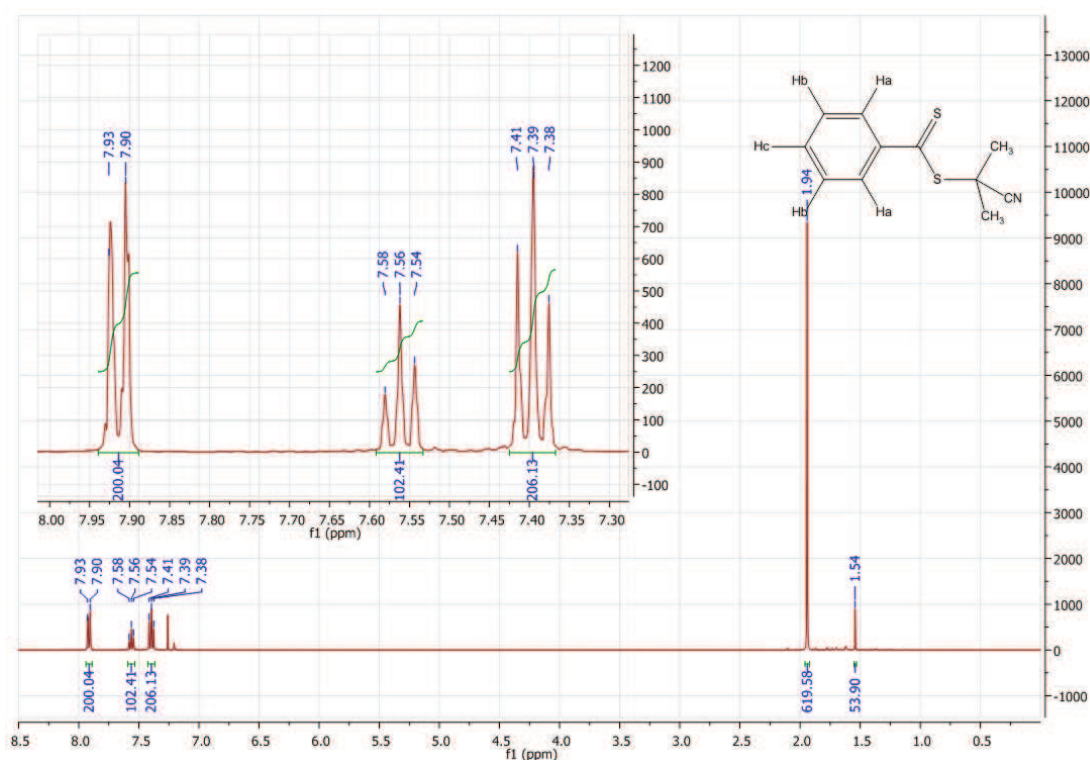


Figure 6.12 : Spectre  $\text{RMN}^1\text{H}$  du 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate (CPDB2)

$\text{RMN}^1\text{H}$  : 1.94ppm (s, 6H,  $2^*\text{CH}_3$ ); 7.39ppm (t, 2H, meta-ArH); 7.56ppm (t, 1H, para-ArH) ; 7.92ppm (dd, 2H, ortho-ArH)

Les déplacements chimiques des signaux sont similaires à ceux de la littérature (Moad *et al.*<sup>224</sup>). On peut remarquer la présence d'un signal à 1.54 ppm qui correspond à une impureté de la synthèse dont la formule chimique est :



Ainsi, le produit CPDB2 a une pureté de 95.8% molaire et 96.5% massique. Un autre lot non présenté a été synthétisé et est nommé CPDB3.

### 6.1.3 $\text{RMN}^1\text{H}$ des poly(méthacrylate)s, poly(styrénique)s et de leurs copolymères

Une partie des copolymères synthétisés sont des polymères de type méthacrylate et de type styrénique. Leur caractérisation ainsi que le suivi cinétique des polymérisations s'effectuent par  $\text{RMN}^1\text{H}$ , il est donc important d'avoir une interprétation correcte des spectres.

#### 6.1.3.1 Poly(méthacrylate de méthyle) ou poly(MMA)

Le poly(MMA) a été largement étudié par les scientifiques avec la plupart des techniques de caractérisation. Cependant, il est bon de rappeler le spectre  $\text{RMN}^1\text{H}$  du monomère méthacrylate de méthyle (MMA) et de son polymère.

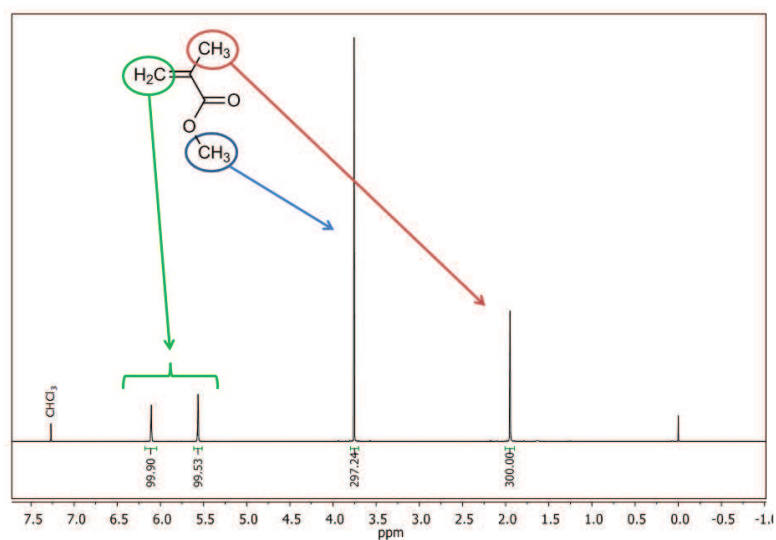


Figure 6.13 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du MMA (400MHZ, CDCl<sub>3</sub>)

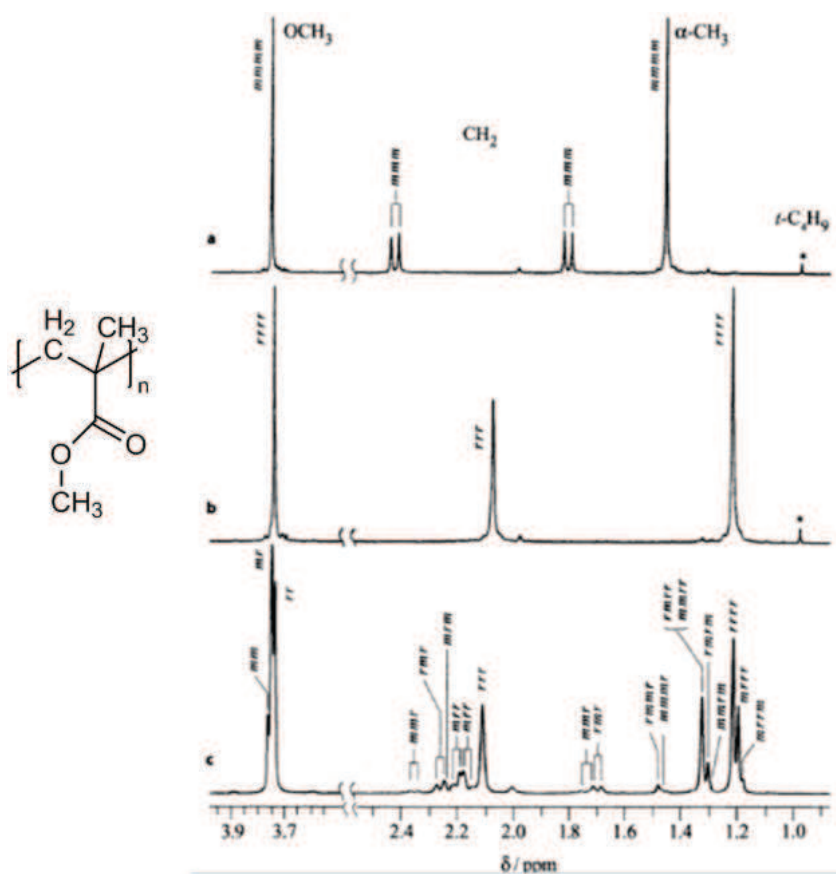


Figure 6.14 : Spectres RMN<sup>1</sup>H de a) isotactique, b) syndiotactique et c) atactique PMMA (nitrobenzene-d<sub>5</sub>, 110°C, 500MHz)<sup>225</sup>

Rappel : la tacticité fait référence à l'enchaînement de la configuration des carbones asymétriques du squelette du polymère.

### 6.1.3.2 Poly(styrène) ou poly(St)

Le poly(St) est lui aussi un polymère de grande diffusion, les spectres RMN<sup>1</sup>H du monomère et du polymère sont présentés ci-dessous.

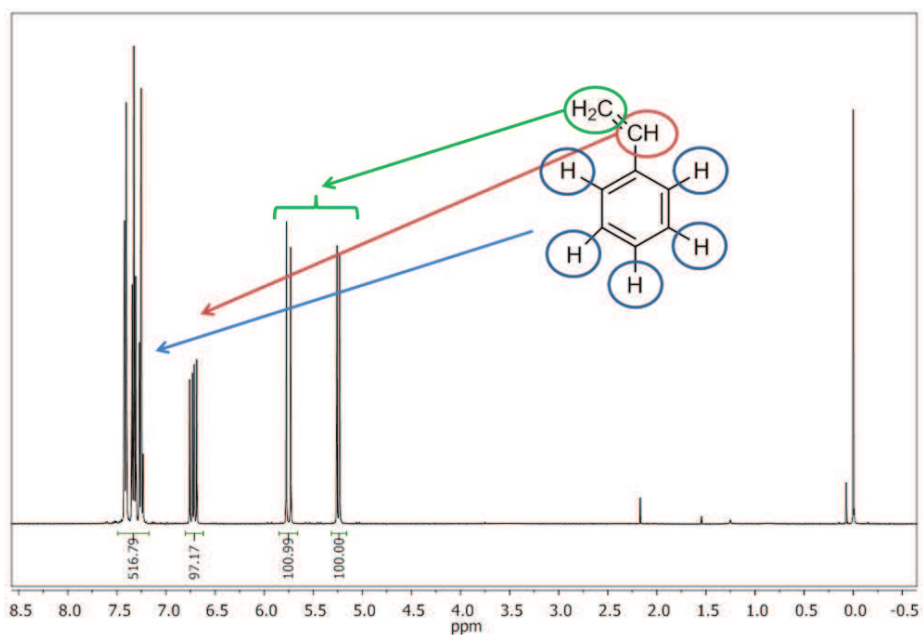


Figure 6.15 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du styrène (400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

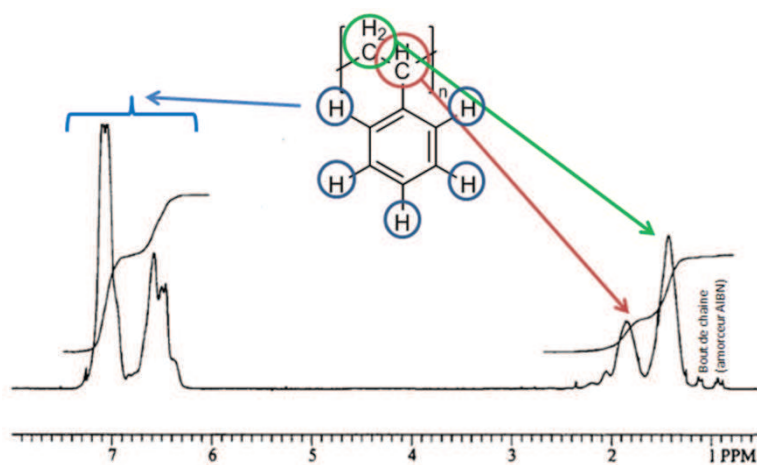


Figure 6.16 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du poly(styrène) (par polymérisation radicalaire conventionnelle, amorceur AIBN), (400MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>226</sup>

### 6.1.3.3 Poly(méthacrylate de méthyle-co-styrène) ou poly(MMA-co-St)

Des copolymères à gradient/statistiques de VBPDE et PDMS-MA ont été synthétisés. L'étude des spectres RMN<sup>1</sup>H de la littérature du copolymère poly(MMA-co-St) peut permettre de mieux comprendre les spectres des copolymères poly(PDMS-MA-co-VBDPE) synthétisés.

La copolymérisation du MMA avec le styrène donne lieu à différents types d'enchaînements d'unités. De plus, l'enchaînement de deux unités peut être soit de type

isotactique soit de type syndiotactique. Les signaux RMN<sup>1</sup>H d'un motif varient légèrement en fonction de la nature et de la configuration des unités voisines.

Il a été constaté (dans les années 1960) que la bande de résonance associée aux protons du méthoxy des unités méthacrylate (-O-CH<sub>3</sub>), située dans la région 2.2-2.7 ppm se décompose en trois bandes qui sont communément appelées X, Y et Z<sup>227-231</sup>. Ces bandes sont représentées sur la Figure 6.17 pour un copolymère poly(MMA-co-St) synthétisé par NMP<sup>232</sup>.

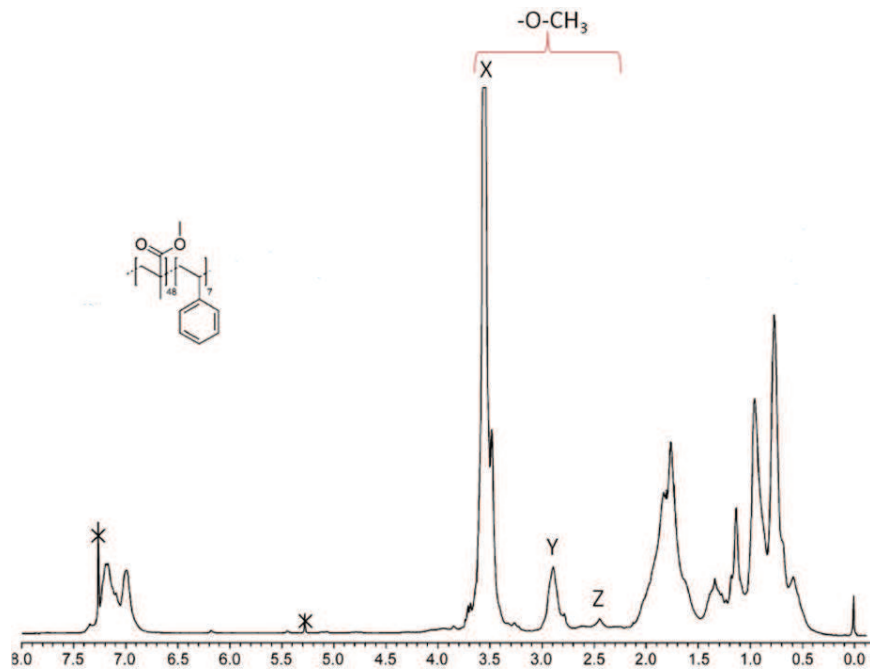


Figure 6.17 : Spectre RMN<sup>1</sup>H d'un copolymère poly(MMA-co-St) synthétisé par NMP<sup>232</sup>

Pour attribuer ces bandes aux différents enchaînements et configurations, il est intéressant de déterminer toutes les possibilités pour un motif MMA au centre d'une triade (Figure 6.18) comme l'ont fait Kato<sup>230</sup> et Ito<sup>231</sup>. La bande X : 3.3-3.7 ppm correspond aux systèmes 1, 2, 3, 4, 6, 8 et 12 de la Figure 6.18, la bande Y : 2.9 ppm correspond aux systèmes 5, 7, 10 et 11 de la Figure 6.18 et la bande Z : 2.4-2.5 ppm correspond au système 9 de la Figure 6.18. Les trois bandes X, Y et Z correspondent donc à des situations où l'unité MMA est respectivement au centre d'une triade avec soit 0, 1 ou 2 unité(s) styrénique en configuration méso par rapport au MMA. Une interaction entre le groupe méthoxy du MMA et le cycle aromatique du St est à l'origine du déplacement du signal. En effet, les cycles aromatiques blindent (i.e. diminuent le déplacement chimique) les protons environnants à cause de la circulation des électrons  $\pi$ .

MMM :	1 M M M	2 M M M	3 M M	4 M M M
MMS :	5 M M S	6 M M S	7 M S	8 M S
SMM :	5 S M M	6 S M M	7 S M M	8 S M M
SMS :	9 S M S	10 S M S	11 S M S	12 S M S

Figure 6.18 : Ensemble des configurations des triades MMA/St pour un MMA au centre de la triade avec M = MMA et S = St

#### 6.1.4 Synthèse d'homopolymères poly(VAc)

##### Protocole :

L'AIBN, le RDX et le VAc ont été introduits dans un ballon de type Schlenk composé d'un robinet et de deux rodages. Les rodages ont été fermés avec des septums en caoutchouc. Le mélange réactionnel a été dégazé par une procédure de gel-dégel sous vide répété 3 ou 4 fois. Le mélange a été porté à la température de 65°C avec un bain d'huile. L'agitation a été assurée par un barreau aimanté. La réaction est arrêtée dès la prise en masse du mélange réactionnel. Le mélange réactionnel est repris avec du THF ou acétone pour obtenir une solution limpide, cette solution est ensuite précipitée dans le n-pentane à température ambiante. Le polymère est sous une forme de pâte gluante (reste de THF ou acétone) qui est séché grossièrement sous vide de trompe à eau dans un ballon à température ambiante puis le polymère est placé sous vide de pompe à palette ( $10^{-2}$  mbar).

Le Tableau 6.3 reprend les quantités de réactifs pesées pour les expériences de polymérisation du VAc.

Tableau 6.3 : Expériences d'homopolymérisations PVAc

Expérience	$m_{VAc}$ (g) $n_{VAc}$ (mol)	$m_{AIBN}$ (g) $n_{AIBN}$ (mol)	$m_{RDX}$ (g) $n_{RDX}$ (mol)	$n_{AIBN}/n_{RDX}$	$M_n$ visée <sup>#</sup> (g/mol)	Température (°C)	Temps de réaction (h)
PVAc1	10,13 0,117	0,0346 $2,11 \cdot 10^{-4}$	0,2193 $1,05 \cdot 10^{-3}$	0,20	9 860	65	17*
PVAc2	7,5661 0,088	0,0504 $3,07 \cdot 10^{-4}$	0,2033 $9,76 \cdot 10^{-4}$	0,31	7 960	65	3,75
PVAc3	5,0085 0,058	0,0573 $3,49 \cdot 10^{-4}$	0,2329 $1,12 \cdot 10^{-3}$	0,31	4 680	65	2,75
PVAc4	5,0510 0,059	0,1364 $8,31 \cdot 10^{-4}$	0,5999 $2,88 \cdot 10^{-3}$	0,29	1 960	65	2,5

<sup>#</sup>La masse molaire visée est calculée à partir des masses de CTA et monomère pesées.  $M_n$  visée =  $m_{VAc}/n_{CTA} + M_{RDX}$

\*Le mélange réactionnel était toujours liquide au bout de 2h (le temps de prise en masse est inconnu).



### 6.1.5 Synthèse d'homopolymères poly(PDMS-MA)

#### Protocole :

Dans un schlenk à deux rodages muni de deux septums, sont introduits l'AIBN, le CPDB (CTA), le macromonomère (PDMS-MA) et le TFT. La concentration du macromonomère est de 0.8 g par mL de TFT. Le rapport molaire AIBN/CTA est de 0.3. Trois cycles de gel à l'azote liquide et dégel, sont effectués sous vide de trompe à eau. Le schlenk est ensuite rempli d'argon et placé dans un bain d'huile à 65°C. Après 5 minutes une décompression est effectuée en ouvrant le robinet du schlenk lié à la rampe d'argon « en balayage ». La solution est agitée magnétiquement durant une période comprise entre 15 et 24 heures. Le mélange réactionnel est ensuite précipité dans le méthanol à température ambiante (récupération du polymère par décantation) puis lavé deux fois avec du méthanol (récupération du polymère par décantation). Le polymère est ensuite séché sous vide de pompe à palette ( $5.10^{-1}$  mbar) à température ambiante pour éliminer toute trace de méthanol restant. Le produit obtenu est stocké au congélateur.

Le Tableau 6.4 reprend les quantités de réactifs pesées pour les expériences de polymérisation du PDMS-MA.

**Tableau 6.4 : Expériences d'homopolymérisations du PDMS-MA**

Lot	$M_n^{visée*}$ (g/mol)	AIBN (g) [mol]	CPDB (g) [mol]	PDMS-MA (g) [mol]	TFT (mL)	T (°C)	t (h)
Si1	5 550	0,0286 [ $1,74.10^{-4}$ ]	0,1269 [ $5,74.10^{-4}$ ] (CBPD3)	3,0592 [ $4,16.10^{-3}$ ] (bottle n°1)	3,75	65	23
Si2	10 454 ° 14 373	0.0530 [ $3,23.10^{-4}$ ]	0,2183 [ $9,88.10^{-4}$ ] (Aldrich)	10.1069 [ $1,34.10^{-2}$ ] (bottle n°4)	12,5	65	24
Si3	18 645 ° 22 556	0,0120 [ $7,31.10^{-5}$ ]	0,0361 [ $1,63.10^{-4}$ ] (CBPD3)	3,0031 [ $4,08.10^{-3}$ ] (bottle n°1)	3,75	65	17.3

$$*M_n^{visée} = M_{CPDB} + \frac{n_{PDMS-MA}}{n_{CPDB}} * M_{PDMS-MA}$$

°en utilisant le rapport  $\frac{n_{PDMS-MA}}{n_{CPDB}}$  obtenu par RMN<sup>1</sup>H du mélange réactionnel au temps t = 0

### 6.1.6 Synthèse de copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM)

#### Protocole :

Dans un schlenk à deux rodages muni de deux septums, sont introduits l'AIBN, le CPDB (CTA), le macromonomère, l'AAEM et le TFT. La concentration des monomères est de 0.8 g par mL de TFT. Le rapport molaire AIBN/CTA est de 0.3. Trois cycles de gel à l'azote liquide et dégel sont effectués sous vide de trompe à eau. Le schlenk est ensuite rempli d'argon et placé dans un bain d'huile à 65°C. Après 5 minutes, une décompression est effectuée en ouvrant le robinet du schlenk lié à la rampe d'argon « en balayage ». La solution est agitée magnétiquement durant une période comprise entre 10 et 24 heures. Le mélange réactionnel est ensuite précipité dans le méthanol à température ambiante (récupération du polymère par décantation) puis lavé deux fois avec du méthanol (récupération du polymère par décantation). Le copolymère est séché sous vide de pompe à palette ( $5.10^{-1}$  mbar) à température ambiante pour éliminer toute trace de méthanol restant.

Le Tableau 6.5 reprend les quantités de réactifs pesées pour les expériences de copolymérisation du PDMS-MA avec l'AAEM.

**Tableau 6.5 : Expériences de synthèse de copolymères à gradient poly(PDMS-MA-co-AAEM)**

Lot	Visé		AIBN (g) [mol]	CPDB (g) [mol]	AAEM (g) [mol]	PDMS-MA (g) [mol]	TFT (mL)	T (°C)	t (h)
	M <sub>n</sub>	$\frac{Y_{AAEM}}{Y_{AAEM}}$							
SiA1	5930	21,4 7,3	0,0881 [5,37.10 <sup>-4</sup> ]	0,4710 [2,13.10 <sup>-3</sup> ] (CPDB2)	0,7977 [3,72.10 <sup>-3</sup> ]	10,1159 [1,37.10 <sup>-2</sup> ] 1 <sup>ière</sup> bouteille	13,4	65	15
SiA2	9130 9390°	20,7 7,1	0,0110 [6,70.10 <sup>-5</sup> ]	0,0599 [2,71.10 <sup>-4</sup> ] (CPDB3)	0,1529 [7,14.10 <sup>-4</sup> ]	2,0142 [2,74.10 <sup>-3</sup> ] 1 <sup>ière</sup> bouteille	2,5	65	24
SiA3	10590 11010°	23,2 8,1	0,0110 [6,70.10 <sup>-5</sup> ]	0,0525 [2,37.10 <sup>-4</sup> ] (CPDB2)	0,1758 [8,21.10 <sup>-4</sup> ]	1,9995 [2,72.10 <sup>-3</sup> ] 1 <sup>ière</sup> bouteille	2,5	65	15.17
SiA4	11260 12160°	20,1 6,8	0,0545 [3,32.10 <sup>-4</sup> ]	0,2397 [1,08.10 <sup>-3</sup> ] (CPDB2)	0,7317 [3,42.10 <sup>-3</sup> ]	10,0452 [1,36.10 <sup>-2</sup> ] 1 <sup>ière</sup> bouteille	13,4	65	15
SiA5	12030 14980°	20,0 6,6	0,0466 [2,84.10 <sup>-4</sup> ]	0,2037 [9,22.10 <sup>-4</sup> ] (CPDB2)	0,7135 [3,33.10 <sup>-3</sup> ]	10,0090 [1,329.10 <sup>-2</sup> ] 5 <sup>ème</sup> bouteille	13,4	65	20
SiA6	22060 24530°	20,9 7,2	0,0053 [3,23.10 <sup>-5</sup> ]	0,0244 [1,10.10 <sup>-4</sup> ] (CPDB2)	0,1541 [7,19.10 <sup>-4</sup> ]	1,9985 [2,72.10 <sup>-3</sup> ] 1 <sup>ière</sup> bouteille	2,5	65	15.17
SiA7	18920 35910°	19,6 7,1	0,0255 [1,55.10 <sup>-4</sup> ]	0,1225 [5,54.10 <sup>-3</sup> ] (CPDB2)	0,7395 [3,45.10 <sup>-3</sup> ]	9,6315 [1,41.10 <sup>-2</sup> ] 2 <sup>ème</sup> bouteille	13	65	19,6
SiA8	40600 122320°	19,1 6,9	0,0138 [8,40.10 <sup>-5</sup> ]	0,0587 [2,66.10 <sup>-4</sup> ] (CPDB2)	0,7407 [3,46.10 <sup>-3</sup> ]	9,9769 [1,46.10 <sup>-2</sup> ] 2 <sup>ème</sup> bouteille	13	65	19.6
SiA9	10190 15700°	9,8 3,3	0,0672 [4,09.10 <sup>-4</sup> ]	0,2275 [1,03.10 <sup>-3</sup> ] (CPDB2)	0,3373 [1,58.10 <sup>-3</sup> ]	9,9686 [1,46.10 <sup>-2</sup> ] 2 <sup>ème</sup> bouteille	12,5	65	15,5
SiA10	10280 14300°	30,1 11,9	0,0631 [3,84.10 <sup>-4</sup> ]	0,2393 [1,08.10 <sup>-3</sup> ] (CPDB2)	1,2983 [6,06.10 <sup>-3</sup> ]	9,5888 [1,41.10 <sup>-2</sup> ] 2 <sup>ème</sup> bouteille	12,5	65	15,5

°en utilisant le rapport  $\frac{n_{PDMS-MA} + n_{AAEM}}{n_{CPDB}}$  et  $\frac{n_{PDMS-MA}}{n_{AAEM}}$  du rapport obtenu par RMN<sup>1</sup>H du mélange réactionnel au temps t = 0

L'attribution des signaux du poly(PDMS-MA-co-AAEM) a été effectuée (Figure 6.19).

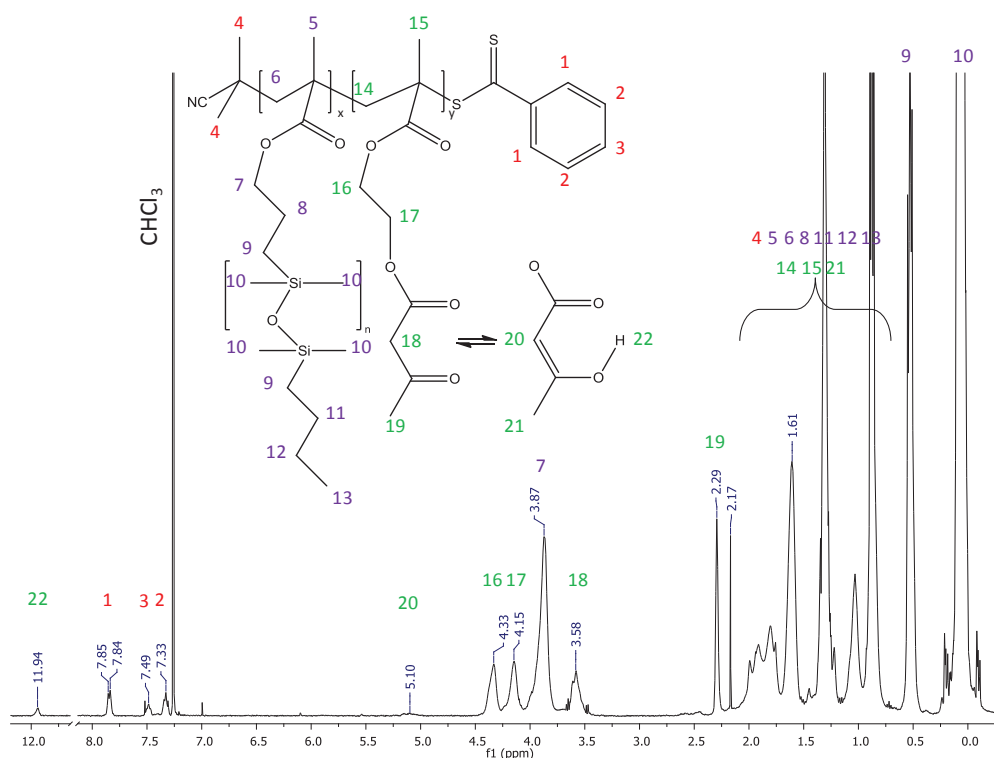


Figure 6.19 : Spectre RMN<sup>1</sup>H, 400MHz, du produit SiA4 poly(PDMS-MA-co-AAEM)

### 6.1.7 Synthèse de copolymères poly(PDMS-MA-co-VBPDE)

#### Protocole :

Dans un schlenk à deux rodages muni de deux septums, sont introduits l'AIBN, le CPDB (CTA), le macromonomère, le VBPDE et le TFT. La concentration des monomères est de 0,8 g par mL de TFT. Le rapport molaire AIBN/CTA est de 0,3. Trois cycles de gel à l'azote liquide et dégel sont effectués sous vide de trompe à eau. Le schlenk est ensuite rempli d'argon et placé dans un bain d'huile à 65°C. Après 5 minutes, une décompression est effectuée en ouvrant le robinet du schlenk lié à la rampe d'argon « en balayage ». La solution est agitée magnétiquement durant une période comprise entre 10 et 24 heures. Le mélange réactionnel est ensuite précipité dans le méthanol à température ambiante (récupération du polymère par décantation) puis lavé deux fois avec du méthanol (récupération du polymère par décantation). Le copolymère est séché sous vide de pompe à palette ( $5 \cdot 10^{-1}$  mbar) à température ambiante pour éliminer toute trace de méthanol restant.

Le Tableau 6.6 reprend les quantités de réactifs pesées pour les expériences de copolymérisation du PDMS-MA avec le VBPDE.

Tableau 6.6 : Expériences de synthèse de copolymères à gradient poly(PDMS-MA-co-VBPDE)

Lot	Visé		AIBN (g) [mol]	CPDB (g) [mol]	VBPDE (g) [mol]	PDMS-MA (g) [mol]	TFT (mL)	T (°C)	t (h)
	M <sub>n</sub>	$\frac{Y_{VBPDE}}{Y_{PDMS-MA}}$							
SiV2	5010 °	10,1 3,7	0,1284 [ $7,82 \cdot 10^{-4}$ ]	0,6164 [ $2,79 \cdot 10^{-3}$ ] (aldrich)	0,4878 [ $1,92 \cdot 10^{-3}$ ]	12,8740 [ $1,71 \cdot 10^{-2}$ ] 5 <sup>ième</sup> bouteille	17	65	21.3
SiV3	10270 14180°	10,1 3,7	0,1387 [ $8,45 \cdot 10^{-4}$ ]	0,5784 [ $2,62 \cdot 10^{-3}$ ] (aldrich)	0,9599 [ $3,78 \cdot 10^{-3}$ ]	25,2532 [ $3,35 \cdot 10^{-2}$ ] 4 <sup>ième</sup> bouteille	32.5	65	24
SiV4	11870	18,6	0,0742	0,3400	1,2400	13,45	18,4	65	18

	11840°	7,2	$[4,52.10^{-4}]$	$[1,56.10^{-3}]$ (CPDB2)	$[4,51.10^{-3}]$	$[1,97.10^{-2}]$ 2 <sup>ième</sup> bouteille			
<b>SiV5</b>	10040 12190°	19,5 7,7	0,0553 $[3,37.10^{-4}]$	0,2443 $[1,11.10^{-3}]$ (aldrich)	0,8374 $[3,29.10^{-3}]$	10,0287 $[1,36.10^{-2}]$ 3 <sup>ième</sup> bouteille	14	65	36.66
<b>SiV6</b>	9920 12250°	20,3 8,0	0,0485 $[2,95.10^{-4}]$	0,2475 $[1,12.10^{-3}]$ (aldrich)	0,8735 $[3,44.10^{-3}]$	10,0063 $[1,35.10^{-2}]$ 3 <sup>ième</sup> bouteille	14	65	19,75
<b>SiV7</b>	12470 16390°	21,0 8,2	0,0460 $[2,80.10^{-4}]$	0,2028 $[9,18.10^{-4}]$ (CPDB2)	0,9667 $[3,68.10^{-3}]$	10,4595 $[1,39.10^{-2}]$ 5 <sup>ième</sup> bouteille	13,5	65	20
<b>SiV8</b>	12370 16610°	17,9 6,9	0,1413 $[8,61.10^{-4}]$	0,5930 $[2,68.10^{-3}]$ (aldrich)	2,2375 $[8,80.10^{-3}]$	30,3363 $[4,03.10^{-2}]$ 4 <sup>ième</sup> bouteille	40	65	25,75
<b>SiV9</b>	18470 25250°	19,8 7,8	0,0285 $[1,74.10^{-4}]$	0,1322 $[5,98.10^{-4}]$ (aldrich)	0,8520 $[3,35.10^{-3}]$	10,0283 $[1,35.10^{-2}]$ 3 <sup>ième</sup> bouteille	14	65	36.66
<b>SiV10</b>	10040 7580°	30,1 13,8	0,0598 $[3,64.10^{-4}]$	0,2608 $[1,18.10^{-3}]$ (CPDB2)	1,6005 $[6,29.10^{-3}]$	10,0000 $[1,46.10^{-2}]$ 2 <sup>ième</sup> bouteille	14,5	65	22,5

°en utilisant le rapport  $\frac{n_{PDMS-MA} + n_{VBPDE}}{n_{CPDB}}$  et  $\frac{n_{PDMS-MA}}{n_{VBPDE}}$  du rapport obtenu par RMN<sup>1</sup>H du mélange réactionnel au temps t = 0

L'attribution des signaux du poly(PDMS-MA-co-VBPDE) a été effectuée (Figure 6.20).

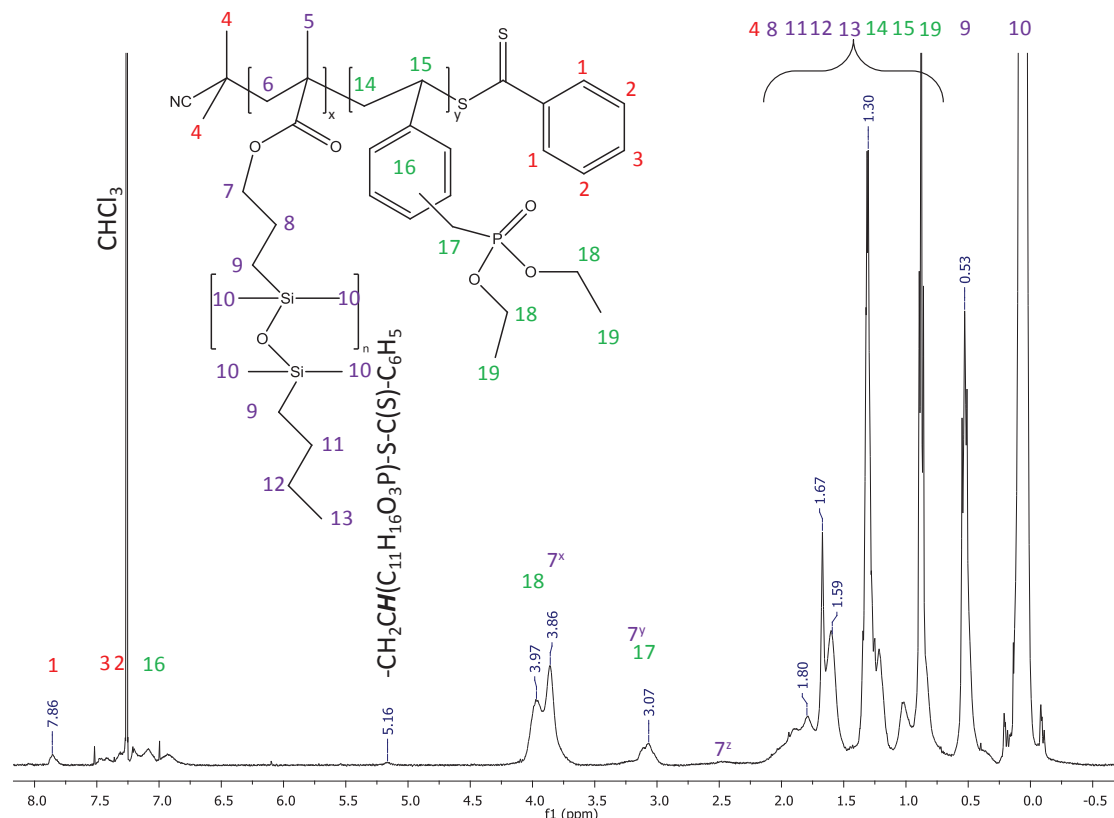


Figure 6.20 : Spectre RMN<sup>1</sup>H, 400MHz, du produit (10MCT047) poly(PDMS-MA-co-VBPDE)

### 6.1.8 Chromatographie d'exclusion stérique : triple détection

La chromatographie d'exclusion stérique avec un système de triple détection a été utilisée afin de déterminer les masses réelles de polymères greffés. Trois échantillons ont été analysés par CES triple détection : un homopolymère poly(PDMS-MA) (Si2) et deux

copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM) (SiA5) ( $y^{\text{RMN}} = 20,9\%$ ) et poly(PDMS-MA-co-VBPDE) ( $y^{\text{RMN}} = 19,3\%$ ) (SiV7).

#### Equipement :

Viscotek TDA 300 triple détection avec deux colonnes : TSKgel grade GMHHR-H (7.8mm ID x 30cm) n°G0030 et H0007 et une pré-colonne (séparation effective entre  $2 \times 10^2$  et  $2 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>). Le tout est thermostaté à 35°C. Le solvant utilisé est le THF à un débit de 1mL/min

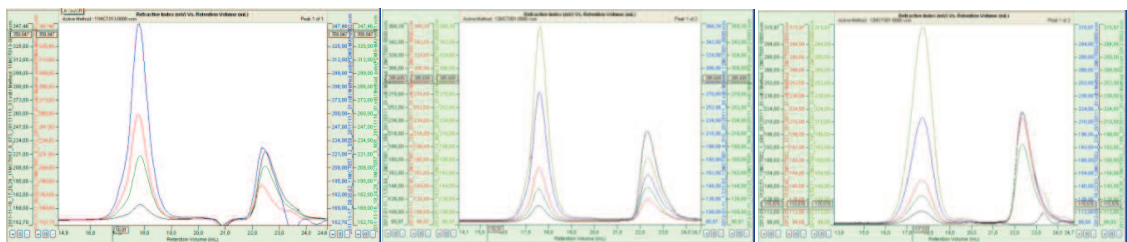
#### 6.1.8.1 Détermination des $\frac{dn}{dc}$ des échantillons :

La détermination de  $\frac{dn}{dc}$  a été effectuée avec le détecteur RI de la CES (on aurait aussi pu utiliser un réfractomètre classique mais la longueur d'onde n'aurait pas été forcément la même que le détecteur). Nous avons préparé pour chaque échantillon plusieurs solutions dans le THF à des concentrations allant d'environ  $c = 1$  à 20 mg/mL. Ces solutions ont été injectées dans la CES. Le signal RI a été analysé et la valeur de l'aire (RI area (mV/mL)) a été déterminée.

En traçant  $RI\ area = f(c)$ , on peut observer une certaine linéarité. En déterminant la pente de la droite issue des points expérimentaux, on peut en déduire  $\frac{dn}{dc}$  grâce à la relation suivante :

$$RI\ area = \frac{RI\ cal}{n_0} \cdot \frac{dn}{dc} \cdot V_{inj} \cdot c$$

Où  $n_0$  est l'indice de réfraction du solvant (THF : 1,405) ;  $V_{inj}$  est le volume d'injection (100  $\mu$ L) et  $RI\ cal$  est la constante de calibration du détecteur RI.



**Figure 6.21 : Chromatographes (RI) des échantillons Si2, SiA5 et SiV7 à différentes concentrations**

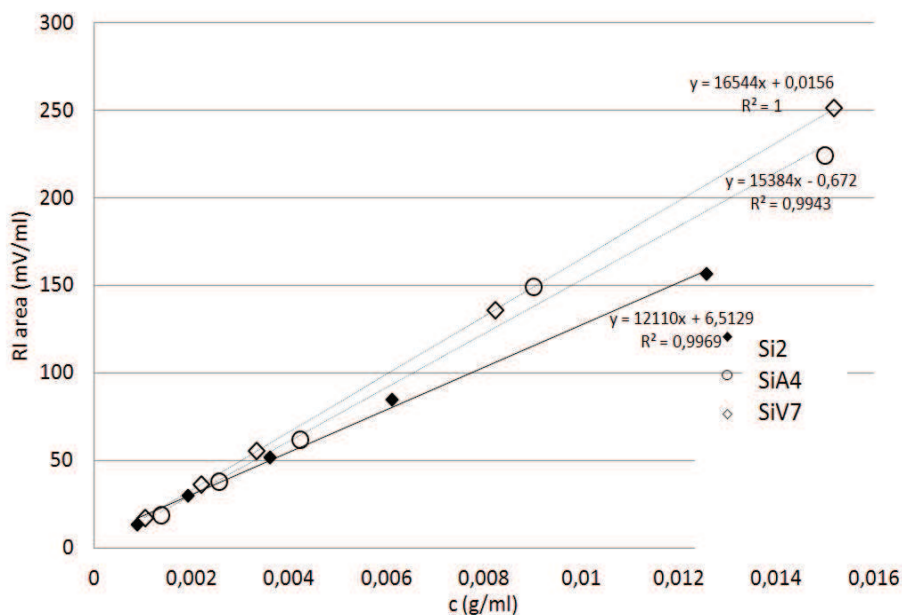


Figure 6.22 : Réponse du détecteur RI en fonction de la concentration

On peut remarquer l'existence d'une ordonnée à l'origine qui est non nulle (mais très faible). Ceci n'est pas très gênant car il est important de connaître le  $\frac{dn}{dc}$  dans l'intervalle de mesure de la SEC qui est généralement entre 10 et 15 mg/mL. Le  $\frac{dn}{dc}$  est déterminé à 35°C dans le THF avec une longueur d'onde de 670nm.

Lot	$\frac{dn}{dc}$ (mL/g)
Si2	0,02834
SiA5	0,03558
SiV7	0,03827

Neugebauer et al.<sup>122</sup> ont des valeurs de  $\frac{dn}{dc}$  de l'ordre de 0,022 à 0,025 mL/g pour des homopolymères poly(PDMS-MA) de 90 000 à 250 000 g/mol avec ( $M_{PDMS-MA} = 1000$  g/mol).

#### 6.1.8.2 Calibration des détecteurs :

Les détecteurs ont besoin d'être calibrés à l'aide d'un échantillon de poly(styrène) linéaire de masse moléculaire étroite. La viscosité intrinsèque, la concentration, la  $M_n$  et la  $M_w$  doivent être connues. Nous avons utilisé un étalon :

Le PolyCAL de chez Malvern Instruments,  $M_n = 5870$ , PDI = 1,060, IV (intrinsic viscosity) = 0,0698 (30°C, THF) et  $c = 3,071$  mg/mL

L'étalon a été injecté 3 fois et la moyenne des valeurs de  $RI_{cal}$  est de  $6,004 \cdot 10^6$  mV/mL<sup>2</sup> pour la campagne de l'échantillon Si2. L'étalon a été injecté 2 fois et la moyenne des valeurs de  $RI_{cal}$  est de  $6,074 \cdot 10^6$  mV/mL<sup>2</sup> pour la campagne de l'échantillon SiA5 et celle de l'échantillon SiV7.

6.1.8.3 Détermination des masses molaires absolues

Grâce à la réponse des trois détecteurs (RI, Viscosimètre et diffusion de la lumière), il est possible avec le logiciel de traitement de la SEC d'obtenir la courbe de distribution des masses molaires en connaissant le  $\frac{dn}{dc}$  et la concentration de l'échantillon.

Echantillon	c (mg/mL)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	PDI	M <sub>p</sub> (g/mol)
Si2	9,685	17 830	20 730	1,16	17 960
SiA5	14,987	13 620	17 020	1.25	14 720
SiV7	8,234	15 890	20 750	1.31	15 930

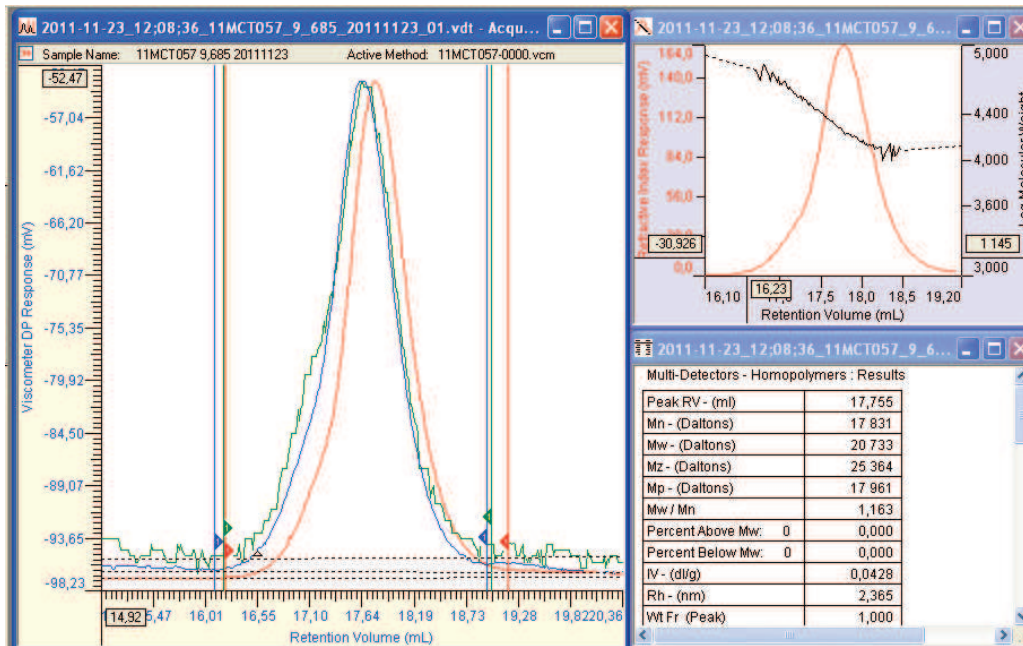


Figure 6.23 : Chromatographe de l'échantillon Si2

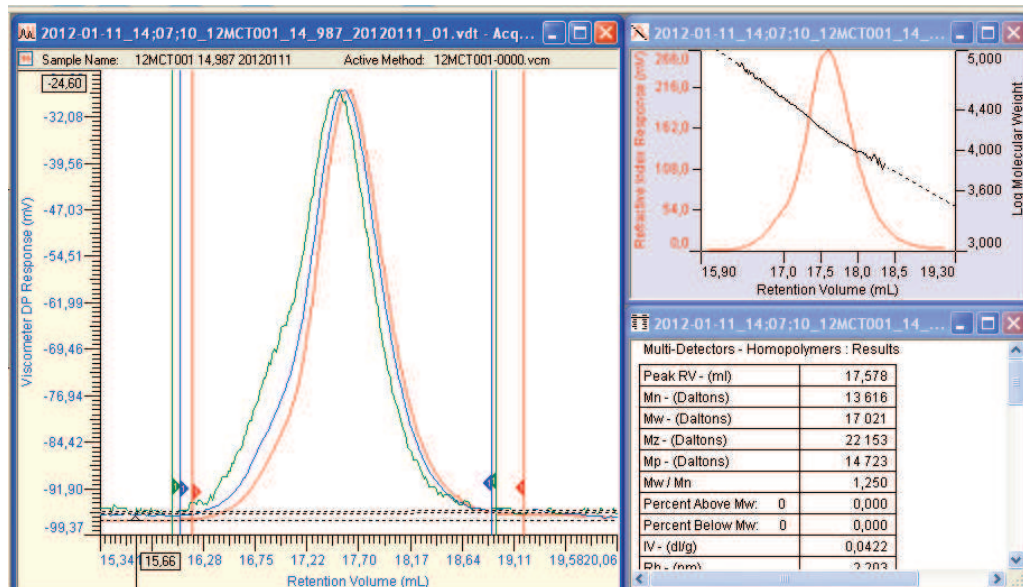


Figure 6.24 : Chromatographe de l'échantillon SiA5

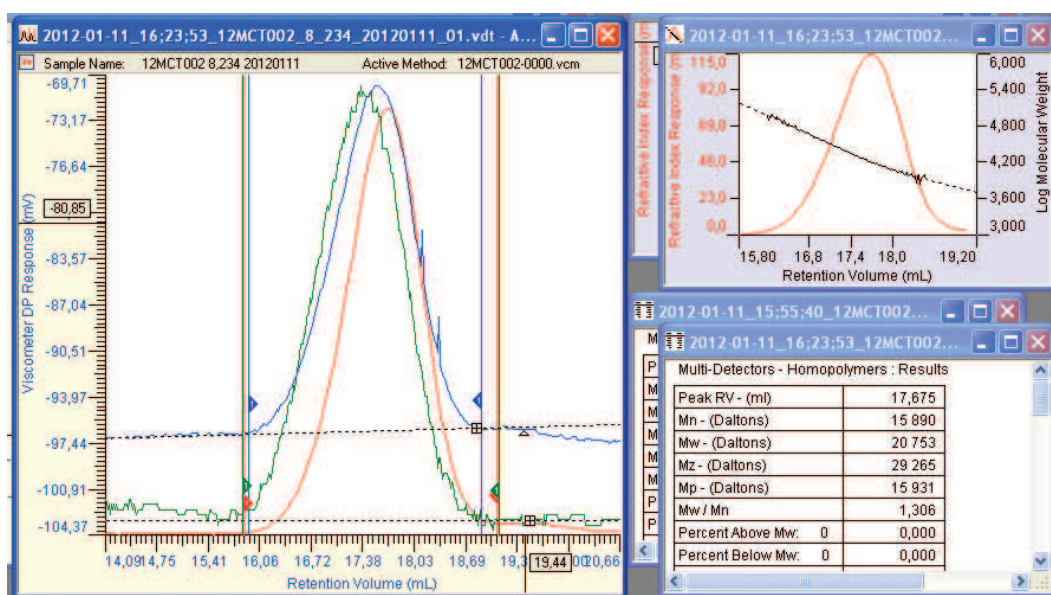


Figure 6.25 : Chromatographe de l'échantillon SiV7

#### 6.1.8.4 Détermination des masses molaires équivalentes poly(styrène) linéaire

En utilisant le même équipement que précédemment, des étalons de poly(styrène) linéaire de distribution des masses molaires étroite (masses molaires : 580, 1 180, 2 360, 4 490, 9 920, 19 720, 46 500, 96 000, 188 700 et 377 400 g/mol) ont été utilisés pour réaliser une calibration conventionnelle.

Tableau 6.7 : Masses molaires des échantillons en équivalent poly(styrène) linéaire

Echantillon	c (mg/mL)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	PDI	M <sub>p</sub> (g/mol)
Si2	9,685	9 840	11 780	1,20	11 110
SiA5	9,010	10 050	11 780	1.17	10 810
SiV7	8,234	9 940	12 560	1.26	9 420

De plus, ces échantillons ont été analysés avec une autre SEC calibrée avec les mêmes étalons de PS linéaire (SEC THF laboratoire IAM RdC).

*Equipement : (SEC THF laboratory IAM RdC) Size Exclusion Chromatography (SEC) with THF as eluent at a flow rate of 1.0 mL.min<sup>-1</sup>, calibrated with poly(styrene) standards from Polymer Laboratories, was done on a PL-GPC 50 plus equipped with a PL-AS RT autosampler from Polymer Laboratories. The SEC apparatus is fitted with two 300 mm Long columns thermostated at 35°C (mixed-C PL-gel 5 μm columns from Polymer Laboratories : 2 × 10<sup>2</sup> – 2 × 10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup> molecular weight range) and comprises an integrated chromatography system : a micro-volume double piston pump, and a deflection type refractometer detector.*



**Tableau 6.8 : Masses molaires des échantillons en équivalent poly(styrène) linéaire avec SEC Rdc**

Echantillon	c (mg/mL)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	PDI	M <sub>p</sub> (g/mol)
Si2	9,685	9 230	10 830	1,17	9 730
SiA5	9,010	10 820	12 960	1,20	12 310
SiV7	8,234	10 360	13 520	1.31	11 080

### 6.1.8.5 Discussion

Les masses molaires déterminées par la calibration triple détection sont considérées comme les masses molaires absolues. En contre partie, les masses molaires déterminées par la calibration conventionnelle (poly(styrène linéaire)) sont en équivalent polystyrène, c'est-à-dire que la masse correspond à la masse d'un poly(styrène) linéaire qui a le même volume hydrodynamique que l'échantillon (et donc pas forcément la même masse molaire).

Neugebauer et al.<sup>122</sup> ont démontré sur des mêmes types d'homopolymères poly(PDMS-MA) que les valeurs par calibration conventionnelle (PS linéaire) sont sous-estimées. Ils complètent également que le PS linéaire a un volume hydrodynamique plus grand que le poly(PDMS-MA) qui est fortement greffé (pour une même masse molaire).

Pour les trois types de polymères, nous observons la même tendance : pour une même masse molaire le volume hydrodynamique des polymères obtenus est plus faible que celui d'un polystyrène linéaire. On a donc la relation suivante :

$$M_n^{SEC\ absolue} > M_n^{SEC\ PS}$$

**Tableau 6.9 : Récapitulatif des caractéristiques des copolymères caractérisés par SEC triple détection**

Echantillon	M <sub>n</sub> <sup>théo</sup>	M <sub>n</sub> <sup>théo 2</sup>	M <sub>n</sub> <sup>RMN</sup>	M <sub>n</sub> <sup>SEC absolue</sup> (IP)	M <sub>n</sub> <sup>SEC PS</sup> (IP)	γ <sup>RMN</sup> <sub>CO2-phobe</sub>
Si2	14 010°	15 830°	16 280	17 830 (1,16)	9 840 / 9 230 (1,20) / (1,17)	0
SiA5	14 440°	17 050°	18 010	13 610 (1,25)	10 050 / 10 820 (1,17) / (1,20)	19,3
SiV7	14 260°	14 260°	17 160	15 890 (1,31)	9 940 / 10 360 (1,26) / (1,31)	20,9

Pour nos trois échantillons, on observe que la masse molaire absolue est proche des masses molaires M<sub>n</sub><sup>théo 2</sup> et M<sub>n</sub><sup>RMN1H</sup>. Il existe un petit écart en ce qui concerne M<sub>n</sub><sup>théo 2</sup> dans certains cas, car M<sub>n</sub><sup>théo 2</sup> est une masse molaire déterminée avant précipitation tandis que M<sub>n</sub><sup>SEC</sup> est déterminée après précipitation.

### 6.1.9 Polymères fluorés en chaînes perfluorés C6

L'acide perfluorooctanoïque (PFOA) est très persistant dans l'environnement. Il est trouvé à des très faibles niveaux dans l'environnement et le sang des populations, il reste dans le corps humain pour une période longue et a des effets négatifs sur le développement des animaux de laboratoire. Ainsi, les autorités américaines ont mis en place un programme (2010/2015 PFOA Stewardship Program, <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html>) pour diminuer la quantité de PFOA, de précurseurs chimiques pouvant se décomposer en PFOA et les homologues supérieurs (chaîne carbonée perfluorée > 7) émise par les manufacturiers de fluoropolymères et télomères. L'objectif est une diminution de 95% en 2010 et totale en 2015.

Le monomère FDA ainsi que les copolymères issus de ce monomère rentrent dans cette catégorie. En effet, ils ont composés de chaînes perfluorés en C8. Pour continuer à commercialiser leurs produits, les industriels les font donc évoluer pour ne contenir que des chaînes perfluorés plus courtes  $\leq 6$  carbones. Dupont de Nemours nous a gracieusement fourni les monomères analogues au FDA, en série C6 et en série méthacrylate et acrylate (Figure 6.26).

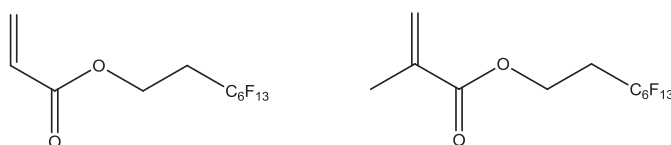


Figure 6.26 : Formules semi-développées du 1,1,2,2-tetrahydroperfluorooctylacrylate (62AC) (à gauche) et du 1,1,2,2-tetrahydroperfluorooctylméthacrylate (62MA) (à droite)

Les monomères ont été analysés par RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>19</sup>F pour confirmer leurs structures (Figure 6.27).

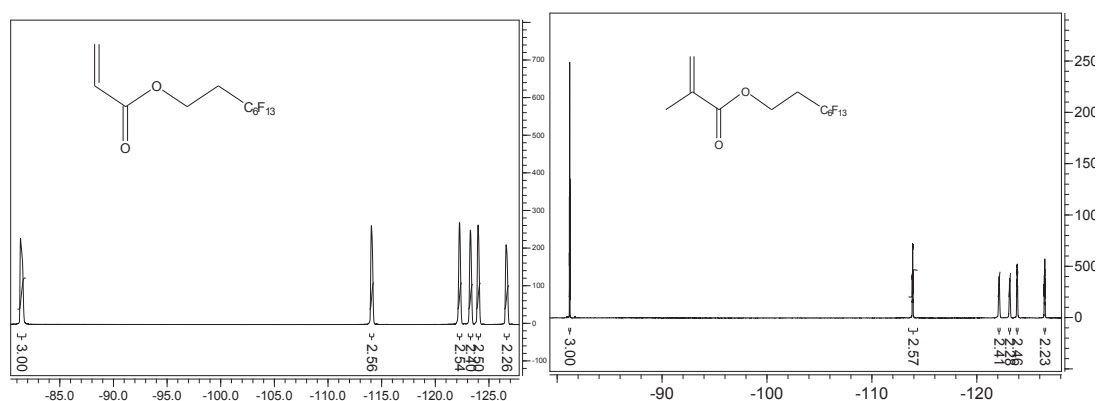


Figure 6.27 : Spectre RMN<sup>19</sup>F du 62AC (à gauche) et 62MA (à droite)

L'homopolymérisation des monomères a été effectuée par polymérisation RAFT en utilisant comme agent de transfert le EEDB et CPDB pour l'acrylate et le méthacrylate respectivement.

Protocole :

Dans un schlenk sont introduits le monomère 62AC (M = 418, 12 g/mol) ou 62MA (M = 432,18 g/mol), le CTA (EEDB ou CPDB), l'AIBN et le TFT. La solution est dégazée par une procédure de gel-dégel. Le mélange réactionnel, sous agitation magnétique, est mis à chauffer dans un bain d'huile à 65°C durant 25 heures. Le taux de conversion est suivi par RMN <sup>1</sup>H. Une fois la réaction terminée, le mélange réactionnel est précipité dans le n-pentane et le polymère est lavé 3 fois au n-pentane, puis séché sous vide. Le polymère est sous forme d'une pâte visqueuse orange (poly(62AC)) ou d'une poudre rose (poly(62MA)).

**Tableau 6.10 : Synthèse des homopolymères poly(62AC) et poly(62MA) par polymérisation RAFT.**

	Monomère (g)	CTA (mg)	AIBN (mg)	TFT (mL)
Synthèse du poly(62AC)	62AC 5,00	EEDB 66,0	12,0	6,1
Synthèse du poly(62MA)	62MA 4,96	CPDB2 72,0	11,7	6,2

La RMN<sup>1</sup>H a été utilisée pour déterminer, à t=0 le rapport monomère/CTA, en fin de réaction la conversion et après précipitation la masse molaire. La chromatographie d'exclusion dans le TFT (T = 40°C) a été utilisée pour caractériser les polymères. Une calibration poly(styrène linéaire) et la méthode de détermination des masses molaires réelles par triple détection ont été employées ( $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{poly(62AC)} = -0,0283$  mL/g et  $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{poly(62MA)} = -0,0225$  mL/g). Les résultats des expériences sont présentés dans le Tableau 6.11.

**Tableau 6.11 : Masses molaires des homopolymères poly(62AC) et poly(62MA) par polymérisation RAFT.**

Expérience	$M_n^{visée}^{\#}$ (g/mol)	$\alpha$ (%)	$M_n^{théorique}^{\circ}$ (g/mol)	$M_n^{RMN}$ (g/mol)	$M_n^{CES\ réelle}$ (g/mol) (I <sub>p</sub> )	$M_n^{CES\ PS}$ (g/mol) (I <sub>p</sub> )
poly(62AC)	19 450	75,1	25 800	23 300	17 200 1,13	99 800 1,04
poly(62MA)	18 550	99,0	18 750	33 000	18 300 1,23	116 500 1,06

<sup>#</sup> $M_n^{visée}$  calculée d'après :  $M_n^{visée} = \frac{n_{monomère}}{n_{CTA}} + M_{CTA}$ , d'après le rapport  $\frac{n_{monomère}}{n_{CTA}}$  issu du spectre RMN<sup>1</sup>H t=0

<sup>°</sup> $M_n^{théorique}$  calculée d'après :  $M_n^{théorique} = \frac{n_{motif}}{n_{CTA}} * \alpha_{monomère} + M_{CTA}$

Pour des expériences préliminaires, les conversions sont plutôt bonnes. On note que la conversion du méthacrylate est supérieure à celle de l'acrylate. Les masses molaires théoriques et réelles sont proches, indiquant un contrôle de la polymérisation correct. Pour le poly(62MA), la masse molaire par RMN est surestimée en raison d'une dégradation du bout de chaîne favorisée par un maintien à haute température après avoir atteint une conversion

élevée. L'usage de la triple détection est indispensable, la calibration PS est trop éloignée de la réalité (différence entre  $M_n^{CES\ réelle}$  et  $M_n^{CES\ PS}$ ).

Le poly(62AC) est un liquide très visqueux en raison d'une  $T_g$  faible des poly(acrylate)s (ex :  $T_g$  du poly(acrylate de n-butyle) :  $-54^\circ\text{C}$ ). Le poly(62MA) est une poudre et a donc une  $T_g$  supérieure à l'ambiante (rem :  $T_g$  poly(méthacrylate de n-butyle) :  $20^\circ\text{C}$ ). Le poly(FDA) est une poudre en raison de sa cristallinité élevée ( $T_m = 76^\circ\text{C}$ ).<sup>88</sup>

Les diagrammes de phases du poly(62AC) et le poly(62MA) dans le  $\text{CO}_2$  (cf. chapitre 3) ont été déterminés afin de les comparer au poly(FDA) (Figure 6.28). Pour les copolymères poly(FDA), la  $M_n$  n'a pas une influence significative sur la solubilité, il pourrait en être de même pour le poly(62AC) et poly(62MA) (reste encore à le vérifier). De manière très intéressante, malgré une diminution de la longueur de la chaîne fluorée, la solubilité dans le  $\text{CO}_2$  dense n'est pas affectée. Le remplacement des produits à base de poly(FDA) pourra donc se faire par le poly(62MA) ou le poly(62AC).

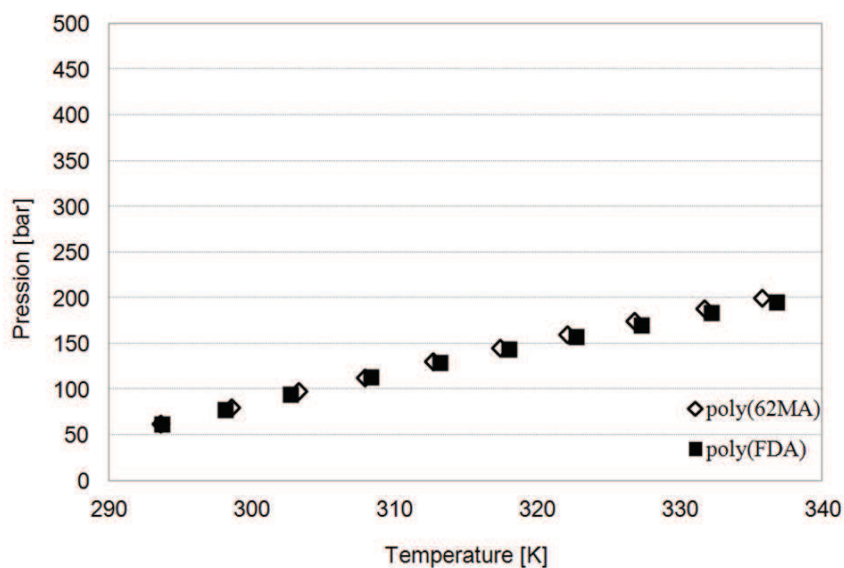


Figure 6.28 : Diagramme de phase du mélange binaire poly(FDA)<sup>118</sup> 14300 g/mol/ $\text{CO}_2$  (■) et poly(62MA)/ $\text{CO}_2$  (◇) à  $w = 4\%$ .

## 6.2 Annexe du chapitre 3

### 6.2.1 Modélisation PC-SAFT

Un modèle thermodynamique nommé Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) a été développé par Gross and Sadowski pour les polymères.<sup>233, 234</sup> La théorie est très bien décrite dans la littérature et nous ne décrivons que quelques éléments essentiels.

Tout d'abord, la modélisation PC-SAFT est une approche thermodynamique basée sur l'énergie d'Helmoltz permettant de modéliser la solubilité d'un copolymère dans un solvant donné connaissant quelques données physico-chimiques. Les molécules (polymères) sont considérées comme une chaîne composée de segments sphériques. Un homopolymère est considéré comme un collier de perle (un segment ne représente pas forcément une unité monomère du polymère). Le modèle est transposable aux copolymères : par exemple le copolymère poly(AB) est composé de l'association des segments qui composent les deux homopolymères poly(A) et poly(B) cependant l'architecture du copolymère est difficilement prise en compte.<sup>235</sup>

Pour chaque composé non-associatif du système, le modèle PC-SAFT requiert trois paramètres du composé pur : le nombre de segment ( $m$ ), le diamètre du segment ( $\sigma$ ) et l'énergie de dispersion entre deux segments ( $\epsilon/k$ ). Il faut ajouter ensuite des paramètres d'interactions binaires entre les composés du système ( $k_{ij}$ ).

La modélisation des diagrammes de phases binaires polymère/CO<sub>2</sub> a été réalisée en étroite collaboration avec le laboratoire de thermodynamique de l'université de Dortmund (Allemagne), dirigé par Pr. Gabriele Sadowski, où j'ai été accueilli à deux reprises (missions).

Le CO<sub>2</sub> a été étudié dans la littérature comme solvant de nombreux polymères. Les paramètres du composé pur sont donc disponibles (Tableau 6.12).<sup>233</sup>

**Tableau 6.12 : Paramètres du composé pur pour le CO<sub>2</sub>.**<sup>233</sup>

Paramètres	$m/M$ [mol/g]	$\sigma$ [Å]	$\epsilon/k$ [K]
CO <sub>2</sub>	0,0471	2,7852	169,207

### 6.2.2 Modélisation PC-SAFT du PVAc

Tumakaka<sup>236</sup> a travaillé sur la modélisation PC-SAFT des diagrammes de phases du poly(VAc) dans différents solvants tels que le cyclopentane, le cyclopentène ou le CO<sub>2</sub>. Les paramètres du poly(VAc) pur sont donc connus ainsi que le paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}^{\text{poly(VAc)-CO}_2}$  (Tableau 6.13).

**Tableau 6.13 : Paramètres du composé pur pour le poly(VAc).**<sup>236</sup>

Paramètres	$m/M$ [mol/g]	$\sigma$ [Å]	$\epsilon/k$ [K]
poly(VAc)	0,032111	3,39715	204,6451

Paramètre d'interaction binaire poly(VAc)-CO<sub>2</sub> :  $k_{ij}^{\text{poly(VAc)-CO}_2} = 0,04$

La modélisation PC-SAFT a ainsi été utilisée pour calculer les diagrammes de phases des homopolymères PVAc1, PVAc2, PVAc3 et PVAc4. Les données calculées et expérimentales sont comparées pour évaluer la qualité de la modélisation (Figure 6.29 et Figure 6.30). Un écart de quelques dizaines de bar est présent entre les données issues de la modélisation PC-SAFT et celles déterminées expérimentalement. Les tendances des évolutions des pressions de trouble en fonction de la masse molaire ( $M_n$ ) et de la concentration ( $w$ ) sont bien modélisées.

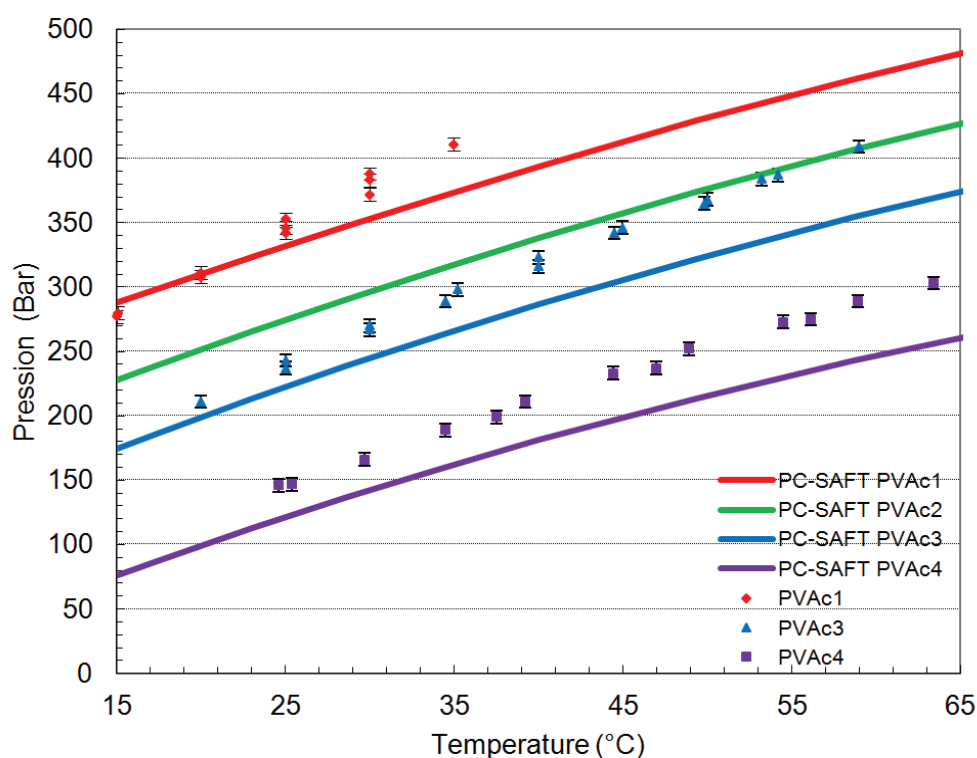


Figure 6.29 : Diagrammes de phases poly(VAc)/CO<sub>2</sub> pour le PVAc1 ( $M_n = 10520$  g/mol,  $I_p = 1,39$ ), PVAc2 ( $M_n = 6950$  g/mol,  $I_p = 1,29$ ), PVAc3 ( $M_n = 4710$  g/mol,  $I_p = 1,37$ ) et PVAc4 ( $M_n = 2010$  g/mol,  $I_p = 1,19$ ) à  $w \approx 0,3\%$ , les lignes représentent les données calculées et les points représentent les valeurs expérimentales.

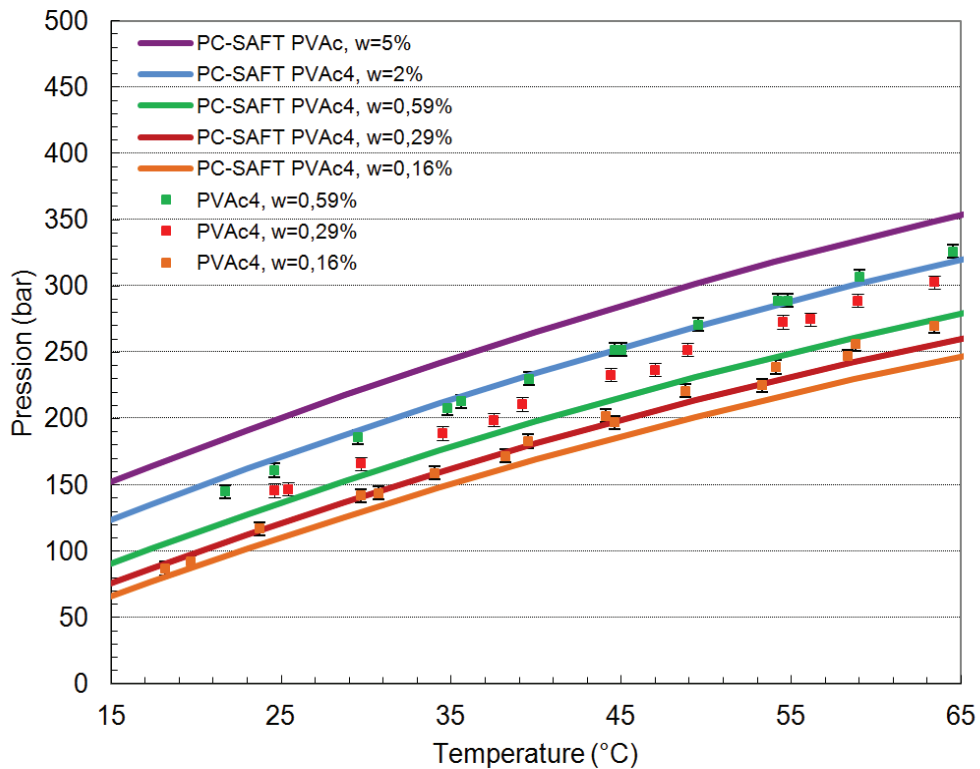


Figure 6.30 : Diagrammes de phases poly(VAc)/CO<sub>2</sub> pour le PVAc ( $M_n = 2010$  g/mol,  $I_p = 1,19$ ) à différentes concentrations, les lignes représentent les données calculées et les points représentent les valeurs expérimentales.

Le modèle PC-SAFT est donc validé pour les homopolymères poly(VAc) en vue de la modélisation de copolymères à base de motifs CO<sub>2</sub>-philes VAc et de motifs complexants.

### 6.2.3 Modélisation PC-SAFT des copolymères poly(FDA-co-VBPDE)

Le but de cette partie est de modéliser les diagrammes de phases poly(FDA-co-VBPDE)/CO<sub>2</sub>. La détermination des différents paramètres a déjà été abordée dans les travaux précédents réalisés par T. Ribaut.<sup>67</sup> La caractérisation des polymères utilisés pour déterminer les paramètres a été affinée récemment. Il était donc nécessaire de réajuster certains paramètres d'interactions binaires et de recalculer les données. La Figure 6.31 représente les paramètres qui ont été nécessaires pour modéliser le mélange binaire poly(FDA-co-VBPDE) / CO<sub>2</sub>.

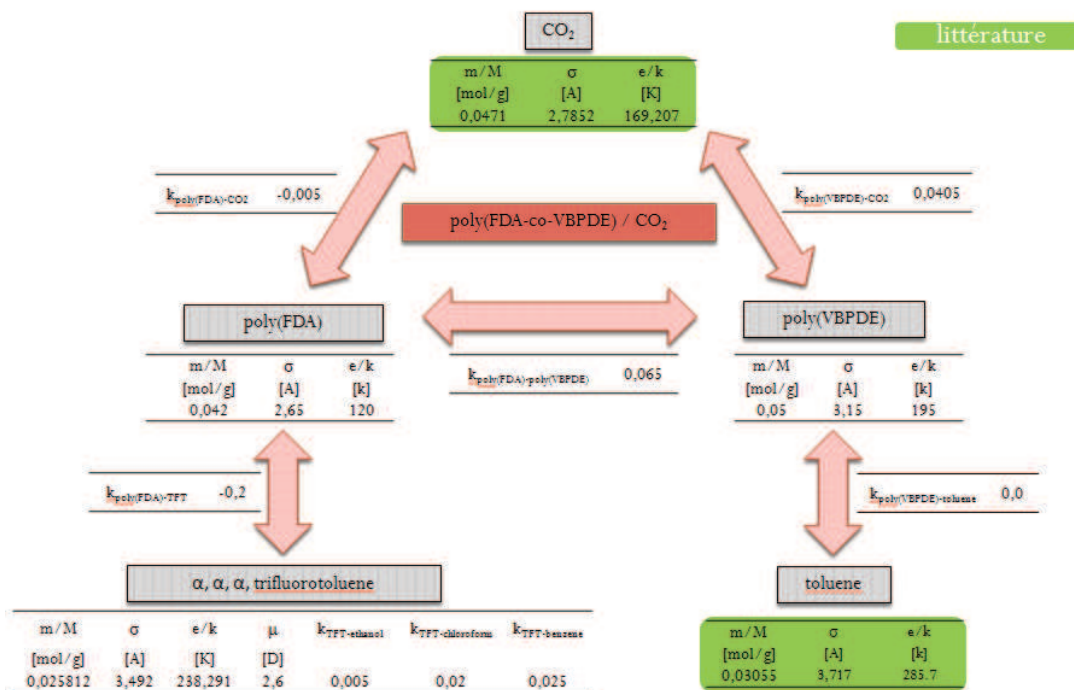


Figure 6.31 : Ensemble des paramètres qui ont été nécessaires à la molélisation PC-SAFT du diagramme de phases poly(FDA-co-VBPDE)/CO<sub>2</sub>, en vert les paramètres issus de la littérature sont indiqués en vert.<sup>233</sup>

En utilisant les paramètres ci-dessus, il est maintenant possible de calculer le diagramme de phases du mélange poly(FDA-co-VBPDE) / CO<sub>2</sub>. La Figure 6.32 permet de se rendre compte que la modélisation PC-SAFT décrit le comportement du poly(FDA-co-VBPDE) dans le CO<sub>2</sub> d'une façon tout à fait correcte. Nous avons ensuite calculé les diagrammes de phases en faisant varier une à une les valeurs de concentration (w), de M<sub>n</sub> ou de y, en prenant comme référence un copolymère poly(FDA-co-VBPDE) de M<sub>n</sub> = 20 000 g/mol, y = 10% et w = 0,5%. Les Figure 6.33, Figure 6.34 et Figure 6.35 ont été calculées.



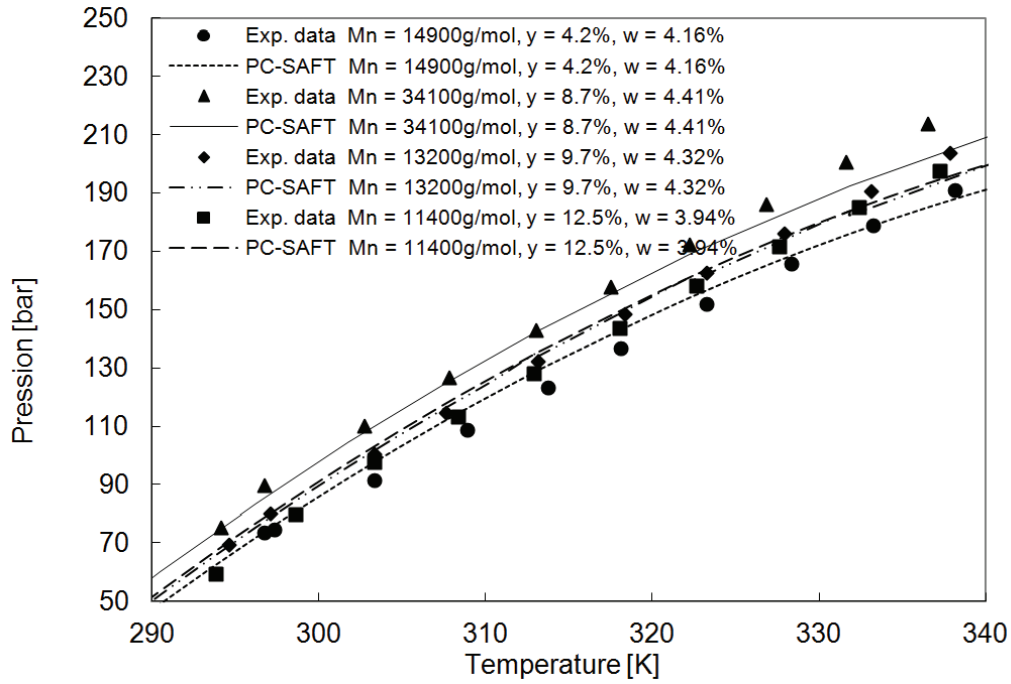


Figure 6.32 : Diagrammes de phases poly(FDA-co-VBPDE) / CO<sub>2</sub>, les points correspondent aux données expérimentales et les lignes aux valeurs calculées par la modélisation PC-SAFT.

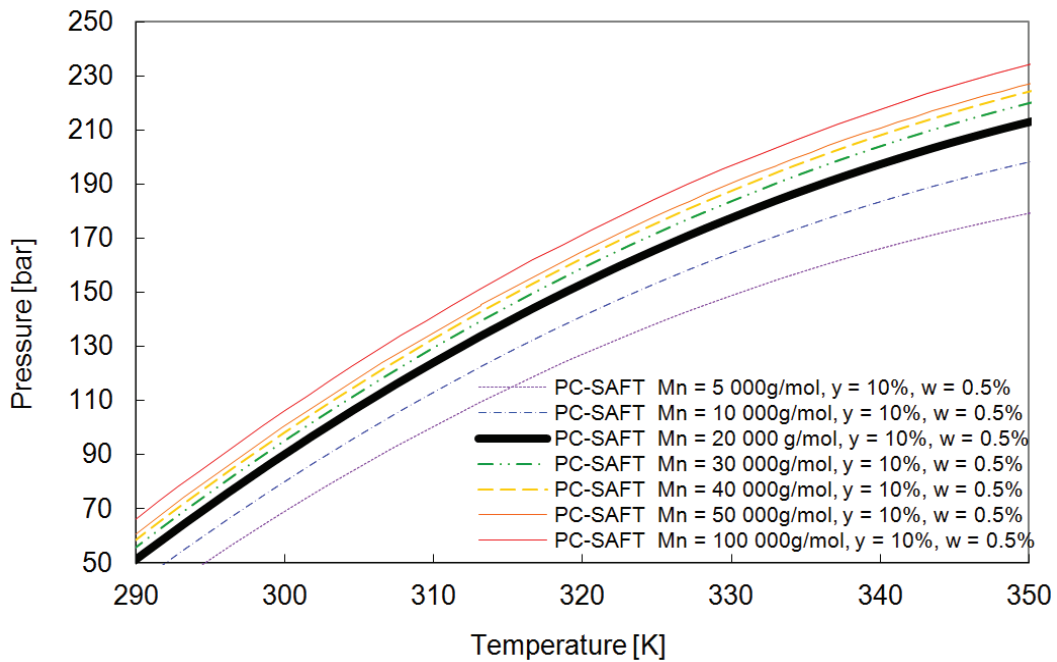


Figure 6.33 : Diagrammes de phases poly(FDA-co-VBPDE) / CO<sub>2</sub>, calculés par modélisation PC-SAFT, influence de la masse molaire (M<sub>n</sub>).

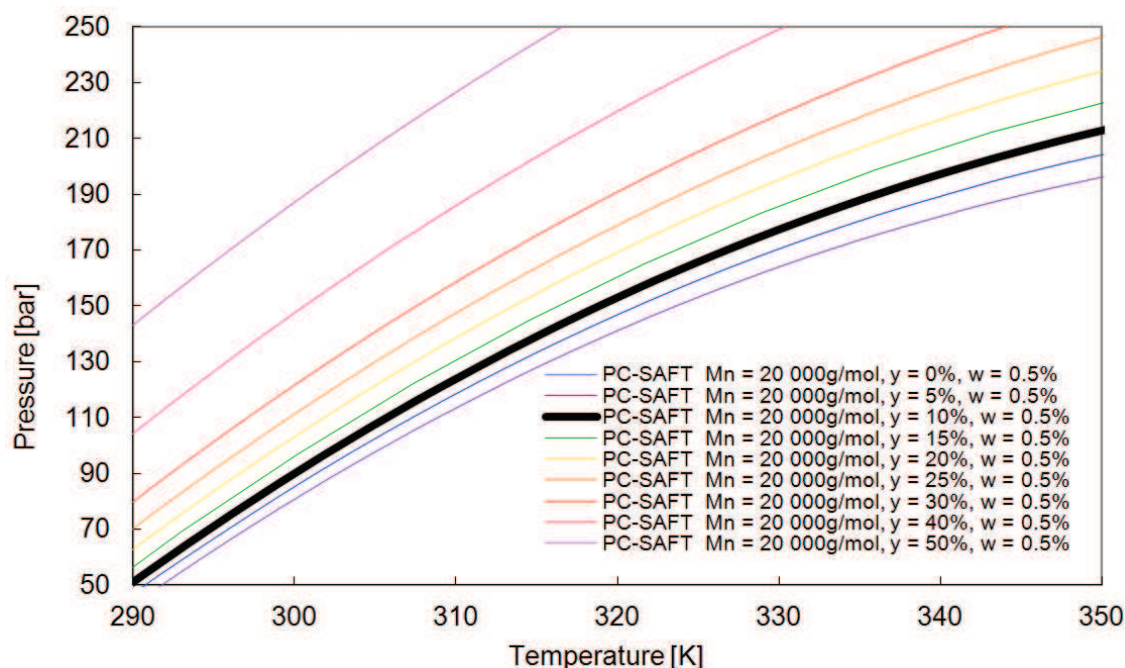


Figure 6.34 : Diagrammes de phases poly(FDA-co-VBPDE) / CO<sub>2</sub>, calculés par modélisation PC-SAFT, influence de la composition molaire du copolymère (y).

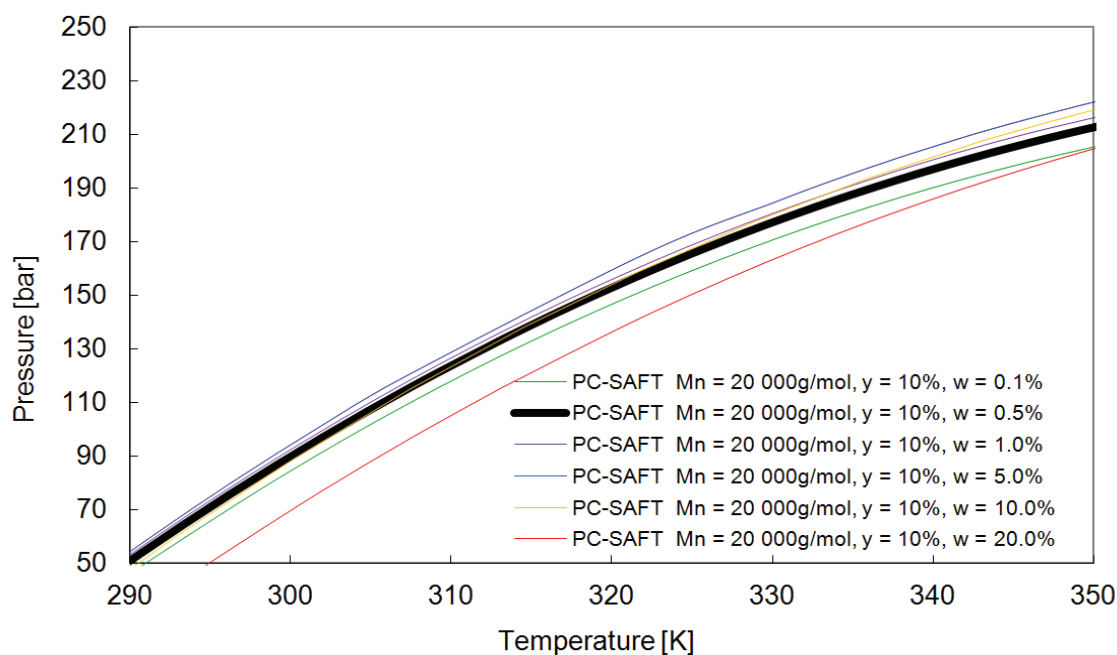


Figure 6.35 : Diagrammes de phases poly(FDA-co-VBPDE) / CO<sub>2</sub>, calculés par modélisation PC-SAFT, influence de la concentration du copolymère (w).

L'augmentation de la masse molaire et de la concentration du copolymère n'a pas trop d'impact sur la pression de trouble (même tendance que pour l'homopolymère poly(FDA)). L'augmentation de la composition du copolymère en unité CO<sub>2</sub>-phobe (y) a pour effet d'augmenter la pression de trouble ce qui est plutôt logique. Il faut souligner que jusqu'à environ 30% molaire d'unités « CO<sub>2</sub>-phobes » (ici, les unités VBPDE), la pression de trouble

reste tout de même modérée (inférieure à 150 bar à 40 °C) et compatible avec les applications visées.

L'ensemble de la modélisation PC-SAFT du poly(FDA) (non discuté dans le manuscrit) et poly(FDA-co-VBPDE) fera l'objet d'une publication où la détermination des paramètres sera détaillée.

#### 6.2.4 Densité de longueur de diffusion cohérente

Afin de pouvoir exploiter les données de SANS, il faut déterminer les caractéristiques physico-chimiques des échantillons et du milieu (CO<sub>2</sub>) telles que la densité de longueur de diffusion ( $\rho$ ) (la différence de densité de longueur de diffusion entre le solvant et l'échantillon contribue au contraste en SANS).

Le logiciel PASINET (disponible sur le site de Didier Lairez, didier.lairez.fr) permet d'obtenir très facilement les données de volume moléculaire partiel ( $V_{\text{mol}}$ ), longueur de diffusion cohérente ( $b$ ) et densité de longueur de diffusion cohérente ( $\rho$ ) à partir de la formule brute et de la masse volumique ( $d$ ) du composé. Les données obtenues sont valables pour une unité répétitive du polymère et sont reportées dans le Tableau 6.14.

Tableau 6.14 : Données physico-chimiques sur les motifs composant les copolymères.

Motif	Formule brute		$M_{\text{motif}}$ [g/mol]	$d_{\text{polymère}}$ [g/mL]	$b$ [m]	$V_{\text{mol}}$ [m <sup>3</sup> ]	$\rho$ [m <sup>-2</sup> ]
FDA	C <sub>13</sub> O <sub>2</sub> H <sub>7</sub> F <sub>17</sub>		518,17	1,7	167,95.10 <sup>-15</sup>	5,062.10 <sup>-28</sup>	3,318.10 <sup>14</sup>
PDMS-MA	C <sub>13</sub> O <sub>2</sub> H <sub>26</sub> Si + nC <sub>2</sub> OH <sub>6</sub> Si	6,67	736	0,947	10,82.10 <sup>-15</sup>	1,294.10 <sup>-27</sup>	8,361.10 <sup>12</sup>
		5,95	684		9,76.10 <sup>-15</sup>	1,199.10 <sup>-27</sup>	8,141.10 <sup>12</sup>
		6,72	739		10,19.10 <sup>-15</sup>	1,298.10 <sup>-27</sup>	7,852.10 <sup>12</sup>
AAEM	C <sub>10</sub> O <sub>5</sub> H <sub>14</sub>		214,22	1,263	43,13.10 <sup>-15</sup>	2,817.10 <sup>-28</sup>	1,531.10 <sup>14</sup>
VBPDE	C <sub>13</sub> O <sub>3</sub> H <sub>19</sub> P		254,26	1,05	37,90.10 <sup>-15</sup>	4,021.10 <sup>-28</sup>	9,424.10 <sup>13</sup>
VBPDA	C <sub>9</sub> O <sub>3</sub> H <sub>11</sub> P		198,15	1,05	41,22.10 <sup>-15</sup>	3,134.10 <sup>-28</sup>	1,315.10 <sup>14</sup>
TMG	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>		115,2	0,918	12,70.10 <sup>-15</sup>	2,083.10 <sup>-28</sup>	6,097.10 <sup>13</sup>

Pour les calculs de densité de longueur de diffusion des polymères, la contribution du cobalt (cf. chapitre 4) est négligeable au vu de sa concentration.

Ayant les données physico-chimiques des motifs composant les copolymères, nous avons calculé les données nécessaires pour chaque copolymère (Tableau 6.15). Pour calculer la densité de longueur de diffusion d'un copolymère (ne connaissant pas la densité du

copolymère), nous avons fait en première approximation une pondération par rapport au pourcentage volumique des motifs composant le copolymère.

**Tableau 6.15 : Données physico-chimiques des copolymères analysés par SANS.**

polymère		% <sub>unité CO2-phobe</sub>	d [g/mL]	$\rho$ [m <sup>-2</sup> ]	V <sub>pol</sub> [m <sup>3</sup> ]
<b>FA1</b> <b>(poly(FDA-co-AAEM))</b>	M <sub>n</sub> <sup>théo</sup> : 15760 DP <sub>n</sub> : 32,7 (27,9+4,8)	% <sub>AAEM</sub> : 14,6%mol 6,6%wt 8,7%Vol	1,662	3,163.10 <sup>14</sup>	1,549.10 <sup>-26</sup> (enlevant MW bout de chaîne 1,575.10 <sup>-26</sup>
<b>FVA1</b> <b>poly(FDA-co-VBPDA)</b>	M <sub>n</sub> <sup>théo</sup> = 15050 DP <sub>n</sub> : 31,2 (26,9+4,3)	% <sub>VBPDA</sub> : 13,9%mol 5,8%wt 9,06%Vol	1,641	3,137.10 <sup>14</sup>	1,497.10 <sup>-26</sup> (enlevant MW bout de chaîne 1,523.10 <sup>-26</sup>
<b>FVA2</b> <b>poly(FDA-co-VBPDA)</b>	M <sub>n</sub> <sup>théo</sup> : 15080 DP <sub>n</sub> : 32,1 (26,5+5,6)	% <sub>VBPDA</sub> : 14,8%mol 6,2%wt 9,67%Vol	1,637	3,124.10 <sup>14</sup>	1,504.10 <sup>-26</sup> (enlevant MW bout de chaîne 1,529.10 <sup>-26</sup>
<b>SiA4</b> <b>(poly(PDMS-MA-co-AAEM) bottle 1)</b>	M <sub>n</sub> <sup>théo</sup> : 14300 DP <sub>n</sub> : 22,2 (17,6+4,6)	% <sub>AAEM</sub> : 20,6%mol 7,02%wt 5,36%Vol	0,964	0,161.10 <sup>14</sup>	2,408.10 <sup>-26</sup> (enlevant MW bout de chaîne 2,463.10 <sup>-26</sup>
<b>SiV6</b> <b>poly(PDMS-MA-co-VBPDE) bottle 3)</b>	M <sub>n</sub> <sup>théo</sup> : 11500 DP <sub>n</sub> : 17,6 (14,0+3,6)	% <sub>AAEM</sub> : 20,4%mol 8,10%wt 7,33%Vol	0,955	0,148. 10 <sup>14</sup>	1,941.10 <sup>-26</sup> (enlevant MW bout de chaîne 2,000.10 <sup>-26</sup>

Le Tableau 6.16 répertorie les densités de longueur de diffusion du CO<sub>2</sub> dans différentes conditions de pression et de température.

**Tableau 6.16 : Densité de longueur de diffusion du CO<sub>2</sub>.**

T (°C)/ P (bar)	d [g/mL]	$\rho$ [m <sup>-2</sup> ]
<b>40 / 140</b>	0,76327	1,907.10 <sup>14</sup>
<b>40 / 143</b>	0,76865	1,920.10 <sup>14</sup>
<b>40 / 185</b>	0,82492	2,061.10 <sup>14</sup>
<b>40 / 235</b>	0,86883	2,171.10 <sup>14</sup>
<b>40 / 375</b>	0,94582	2,363.10 <sup>14</sup>
<b>28 / 135</b>	0,84304	2,106.10 <sup>14</sup>

### 6.2.5 Plan de la cellule en Niobium

La cellule en niobium permet de réaliser les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles à hautes pressions car le niobium est transparent vis-à-vis des neutrons et suffisamment robuste en tenue mécanique. La cellule a été modifiée depuis les travaux précédents (T. Ribaut) avec la création d'une sortie pour faciliter le rinçage entre deux passages d'échantillons sans avoir à démonter tout le dispositif.

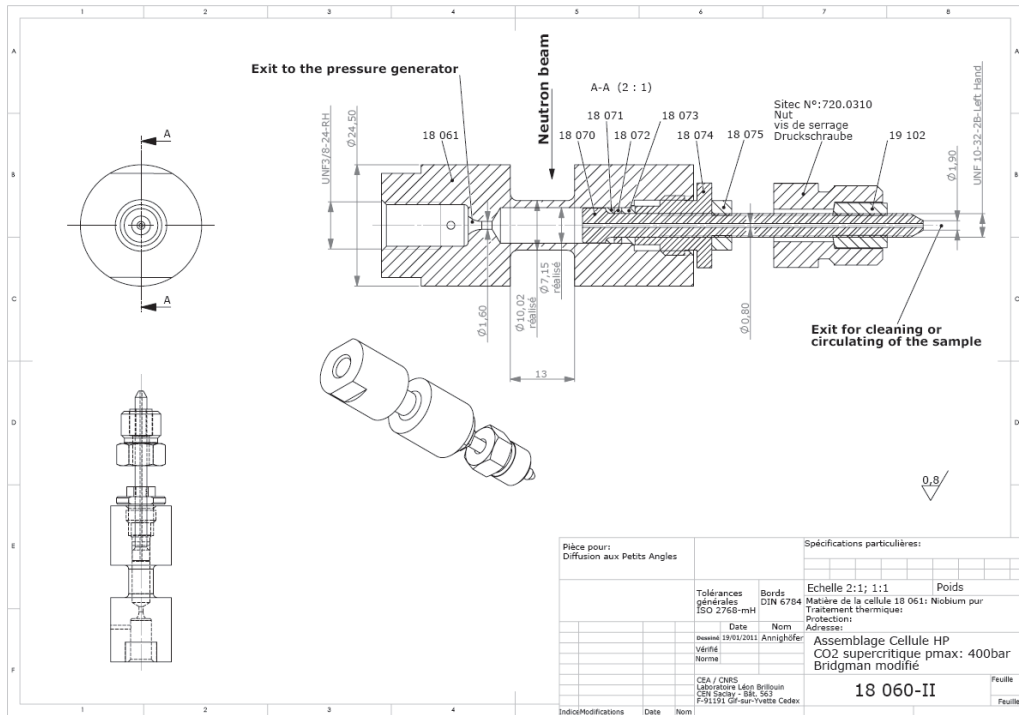


Figure 6.36 : Plan de la cellule en niobium avec l'adaptation d'une sortie.

### 6.2.6 Données SANS des copolymères silicié SiV6 et SiA4

Données SANS des copolymères poly(PDMS-MA-co-AAEM) (SiA4) et poly(PDMS-MA-co-VBPDE) (SiV6) avec les barres d'erreur.

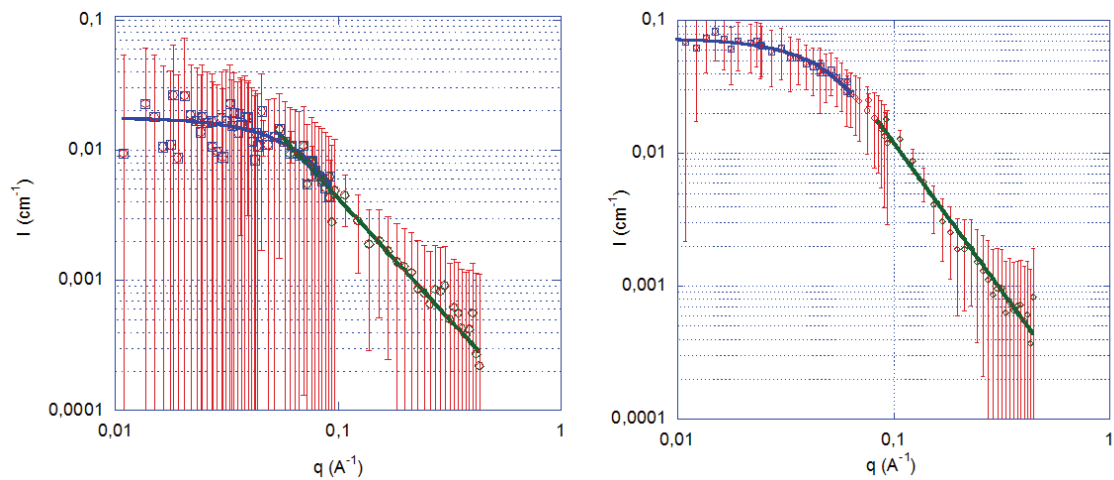


Figure 6.37 : Données SANS pour le copolymère poly(PDMS-MA-co-AAEM) (SiA4) dans le CO<sub>2</sub> dense à T = 40°C ; à gauche w = 0,202% P = 235 bar ; à droite w = 0,471% P = 375 bar.

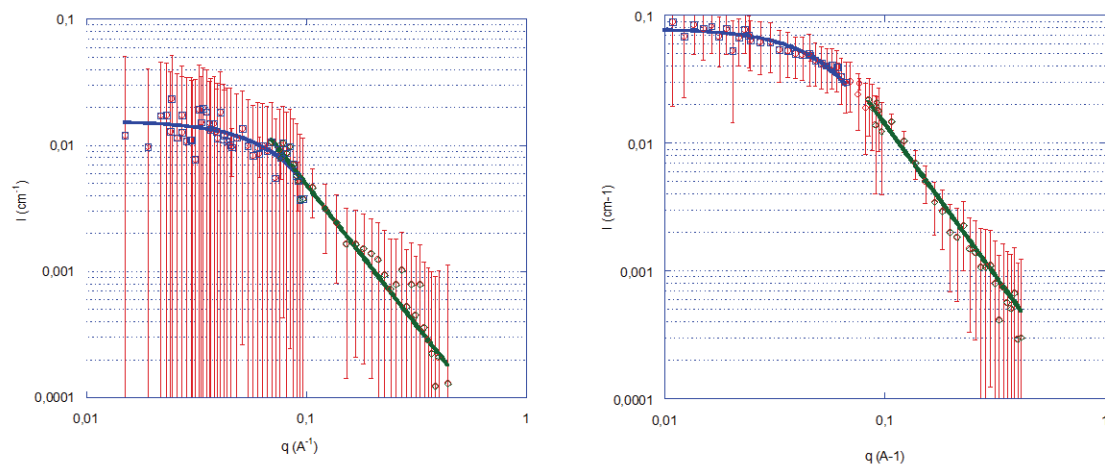



Figure 6.38 : Données SANS pour le copolymère poly(PDMS-MA-co-VBPDE) (SiV6) dans le CO<sub>2</sub> dense à T = 40°C ; à gauche w = 0,199% P = 235 bar; à droite w = 0,591% P = 375 bar.

### 6.3 Annexe du chapitre 4

#### 6.3.1 Précurseurs du cobalt

##### 6.3.1.1 Nitrate de Cobalt


Le nitrate de cobalt est disponible en tant qu'hexahydrate.

Nom	Formule chimique	MW (g/mol)	CAS number	Forme	Aspect
Nitrate de cobalt(II) hexahydraté	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	291,03	10026-22-9	Cristaux	

Produit : Nitrate de cobalt hexahydraté, Aldrich 99,999% (203106-10G) lot (07517JH)

##### 6.3.1.2 Chlorure de Cobalt


Le chlorure de cobalt est disponible sous forme d'hexahydrate.

Nom	Formule chimique	MW (g/mol)	CAS number	Forme	Aspect
Chlorure de cobalt(II) hexahydraté	CoCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	23,93	7791-13-1	Cristaux	

Produit : Chlorure de Cobalt hexahydraté, Aldrich for analysis (1192091000), lot: A0265046

##### 6.3.1.3 Acétate de Cobalt

L'acétate de cobalt est disponible sous forme de tétrahydrate.

Nom	Formule chimique	MW (g/mol)	CAS number	Forme	Aspect
Acétate de cobalt(II), tétrahydraté	Co(Acétate) <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	249,08	6147-53-11	cristaux	

Produit : acétate de cobalt tétrahydraté, Acros Organics 98+%, lot : A028244

### 6.3.2 Etude de la forme énolate du motif AAEM

Un mélange équimolaire de monomère AAEM et TMG a été effectué dans le  $\text{CDCl}_3$  afin de visualiser la formation de la forme énolate du motif AAEM. Le spectre  $\text{RMN}^1\text{H}$  du mélange après 30 minutes est donné en Figure 6.39. Les protons  $-\text{OH}$  de la forme énol ne sont plus présents : la base TMG est donc capable d'arracher ces protons pour former l'énolate. Les protons  $\text{CH}_2$  de la forme acétoacétoxy de l'AAEM ne sont plus observés à 5 ppm. Les protons caractéristiques de la forme énol/énolate se situent vers 5,3-5,4 ppm. La comparaison des intégrations des signaux permet de conclure à un déplacement total de l'équilibre céto-énolique vers la forme énolate.

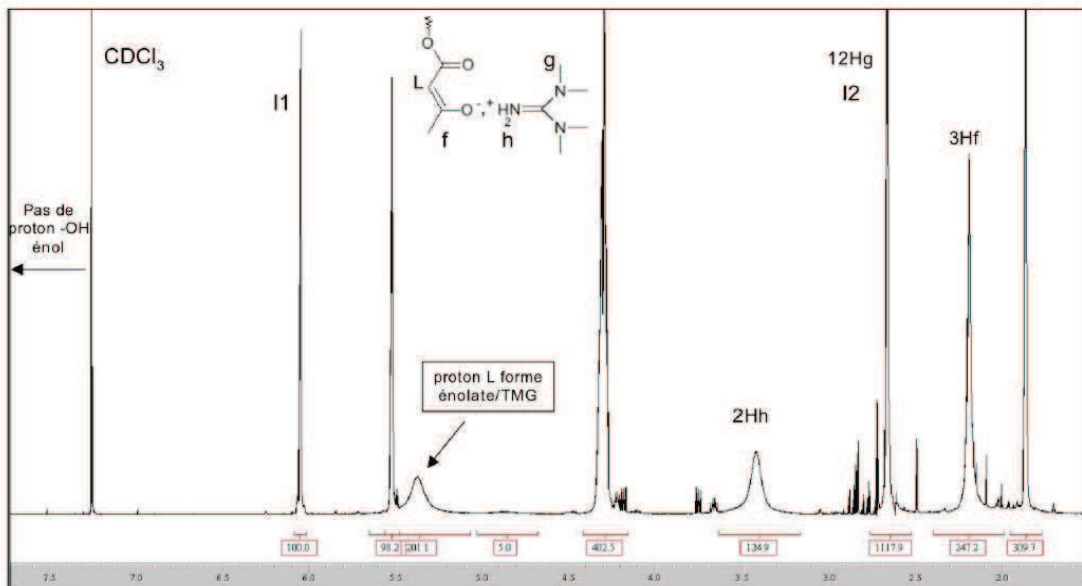


Figure 6.39 : Spectre  $\text{RMN}^1\text{H}$  (400 MHz) du mélange AAEM / TMG dans le  $\text{CDCl}_3$ .

### 6.3.3 Spectres UV-visible des précurseurs du cobalt

Les précurseurs du cobalt n'étant pas solubles dans le F113, les spectres UV-visible ont été réalisés dans l'eau (Figure 6.40). Les spectres présentés ci-dessous représentent uniquement l'absorption des précurseurs, le spectre d'absorption de l'eau ayant été soustrait.

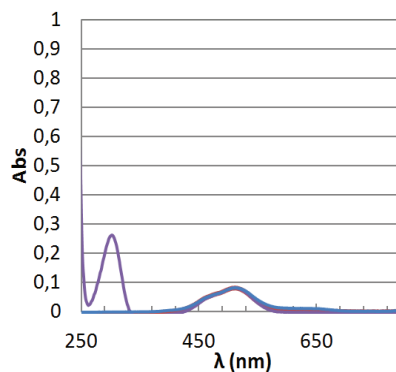


Figure 6.40 : Spectres UV-visible des précurseurs de cobalt dans l'eau, ■ chlorure de cobalt, ■ nitrate de cobalt et ■ acétate de cobalt.

Une absorption est détectée à environ 300 nm pour le nitrate de cobalt, cette bande d'absorption serait caractéristique des nitrates.<sup>237</sup> Les bandes d'absorption aux longueurs d'ondes 489 et 520 nm sont caractéristiques des complexes octaédriques  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .<sup>238</sup> Le cobalt en solution aqueuse provenant du nitrate, chlorure ou acétate de cobalt est donc sous forme de cation  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

### 6.3.4 Expériences d'incorporation de cobalt dans les copolymères

Le Tableau 6.17 rassemble les différentes expériences réalisées avec les copolymères possédant des groupements complexants de type AAEM.

**Tableau 6.17 : Expériences d'incorporation de cobalt avec les copolymères à base d'AAEM.**

Echantillon	Polymère [g] (AAEM mol)	base [g] (mol)	F113 [g]	Précurseur [g] (mol)	Eau (g)	$n_{\text{AAEM}/n_{\text{Co}}}$	$\xi_{\text{théorique}}$ (%)	$\xi_{\text{ICP}}$ (%)	$\xi_{\text{Max}}$ (%)
FA1 <sub>TMG</sub> CoN	Poly(FDA-co-AAEM) FA1; 0,4995 ( $1,54 \cdot 10^{-4}$ )	TMG 0,0180 $1,56 \cdot 10^{-4}$	9	Nitrate 0,0218 ( $7,49 \cdot 10^{-5}$ )	0	2,06	0,88	0,062	1,73
FA1 <sub>TMG</sub> CoC	Poly(FDA-co-AAEM) FA1; 0,5063 ( $1,56 \cdot 10^{-4}$ )	TMG 0,0176 $1,53 \cdot 10^{-4}$	9	Chlorure 0,0194 ( $8,15 \cdot 10^{-5}$ )	0	1,88	0,94	0,32	1,73
FA1 <sub>TMG</sub> CoA	Poly(FDA-co-AAEM) FA1; 2,0025 ( $6,17 \cdot 10^{-4}$ )	TMG 0,0732 $6,36 \cdot 10^{-4}$	36	acetate 0,0784 ( $3,15 \cdot 10^{-4}$ )	0	1,96	0,92	0,72	1,73
FA2 <sub>DBN</sub> CoN	Poly(FDA-co-AAEM) FA2 0,2460 ( $8,50 \cdot 10^{-5}$ )	DBN 0,0101 $8,09 \cdot 10^{-5}$	4,5	Nitrate 0,022 ( $7,56 \cdot 10^{-5}$ )	0,2	1,12	1,74	0,29	1,95
FA2 <sub>DBN</sub> CoC <sub>H2O</sub>	Poly(FDA-co-AAEM) FA2 0,2532 ( $8,75 \cdot 10^{-5}$ )	DBN 0,0101 $8,09 \cdot 10^{-5}$	4,5	Chlorure 0,020 ( $8,41 \cdot 10^{-5}$ )	0,2	1,01	1,90	0,16	1,97
FA2 <sub>DBN</sub> CoA <sub>H2O</sub>	Poly(FDA-co-AAEM) FA2 0,2583 ( $8,92 \cdot 10^{-5}$ )	DBN 0,0101 $8,09 \cdot 10^{-5}$	4,5	Acétate 0,0212 ( $8,51 \cdot 10^{-5}$ )	0,2	1,05	1,87	0,88	1,96
FA2CoN <sub>H2O</sub>	Poly(FDA-co-AAEM) FA2 0,2550 ( $8,81 \cdot 10^{-5}$ )	-	4,5	Nitrate 0,0206 ( $7,08 \cdot 10^{-5}$ )	0,2	1,24	1,58	0,84	1,96
FA2CoC <sub>H2O</sub>	Poly(FDA-co-AAEM) FA2 0,2513 ( $8,81 \cdot 10^{-5}$ )	-	4,5	Chlorure 0,0216 ( $9,08 \cdot 10^{-5}$ )	0,2	0,97	2,06	0,01	1,97
FA2CoA <sub>H2O</sub>	Poly(FDA-co-AAEM) FA2 0,2530 ( $8,74 \cdot 10^{-5}$ )	-	4,5	Acétate 0,0236 ( $9,48 \cdot 10^{-5}$ )	0,2	0,92	2,11	0,07	1,96
SiA4 <sub>DBN</sub> CoN	Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4 0,2562 ( $8,37 \cdot 10^{-5}$ )	DBN 0,0101 $8,09 \cdot 10^{-5}$	2	Nitrate 0,026 ( $8,74 \cdot 10^{-5}$ )	-	0,96	1,83	0,14	1,78
SiA4 <sub>DBN</sub> CoC	Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4 0,2509 ( $8,20 \cdot 10^{-5}$ )	DBN 0,0101 $8,09 \cdot 10^{-5}$	2	Chlorure 0,0208 ( $8,79 \cdot 10^{-5}$ )	-	0,93	1,87	0,08	1,81
SiA4 <sub>DBN</sub> CoA	Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4 0,2545 ( $8,32 \cdot 10^{-5}$ )	DBN 0,0101 $8,09 \cdot 10^{-5}$	2	Acétate 0,0219 ( $8,79 \cdot 10^{-5}$ )	-	0,95	1,84	0,47	1,81
SiA4 <sub>DBN</sub> CoN <sub>H2O</sub>	Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4 0,2489 ( $8,13 \cdot 10^{-5}$ )	DBN 0,0101 $8,09 \cdot 10^{-5}$	2	Nitrate 0,0257 ( $8,83 \cdot 10^{-5}$ )	0,2	0,92	1,86	0,42	1,79



Annexes

<b>SiA4<sub>DBN</sub>CoC<sub>H2O</sub></b>	Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4 0,2538 (8,29.10 <sup>-5</sup> )	DBN 0,0101 8,09.10 <sup>-5</sup>	2	Chlorure 0,0195 (8,20.10 <sup>-5</sup> )	0,2	1,01	1,75	0,09	1,81
<b>SiA4<sub>DBN</sub>CoA<sub>H2O</sub></b>	Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4 0,2525 (8,25.10 <sup>-5</sup> )	DBN 0,0101 8,09.10 <sup>-5</sup>	2	Acétate 0,0227 (9,11.10 <sup>-5</sup> )	0,2	0,91	1,92	0,66	1,81
<b>SiA4CoN</b>	Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4 0,2583 (8,44.10 <sup>-5</sup> )	-	2	Nitrate 0,0263 (9,04.10 <sup>-5</sup> )	-	0,93	1,98	0,72	1,85
<b>SiA4CoC</b>	Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4 0,2572 (8,40.10 <sup>-5</sup> )	-	2	Chlorure 0,0204 (8,57.10 <sup>-5</sup> )	-	0,98	1,90	0,02	1,87
<b>SiA4CoA</b>	Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4 0,2548 (8,33.10 <sup>-5</sup> )	-	2	Acétate 0,0225 (9,03.10 <sup>-5</sup> )	-	0,92	2,00	0,09	1,85
<b>SiA4CoN<sub>H2O</sub></b>	Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4 0,2583 (8,44.10 <sup>-5</sup> )	-	2	Nitrate 0,025 (8,59.10 <sup>-5</sup> )	0,2	0,98	1,88	0,34	1,85
<b>SiA4CoC<sub>H2O</sub></b>	Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4 0,2606 (8,52.10 <sup>-5</sup> )	-	2	Chlorure 0,0223 (9,37.10 <sup>-5</sup> )	0,2	0,91	2,05	0,03	1,87
<b>SiA4CoA<sub>H2O</sub></b>	Poly(PDMS-MA-co-AAEM), SiA4 0,2525 (8,25.10 <sup>-5</sup> )	-	2	Acétate 0,0215 (8,633.10 <sup>-5</sup> )	0,2	0,96	1,93	0,02	1,85
<b>FA1<sub>TMG</sub>CoAbis</b>	Poly(FDA-co-AAEM) FA1; 2,0066 (6,18.10 <sup>-4</sup> )	TMG 0,0695 6,03.10 <sup>-4</sup>	36	Acetate 0,0558 (3,15.10 <sup>-4</sup> )	-	1,96	0,92	0,33	1,73

$\xi_{théorique}$  : fraction massique de cobalt dans le produit final en considérant que toute la quantité de cobalt a été incorporée.

$\xi_{Max}$  : fraction massique de cobalt dans le produit final en considérant que chaque motif complexant (AAEM) permet l'incorporation d'un atome de cobalt.

$\xi_{ICP}$  : fraction massique de cobalt dans le produit final déterminé par ICP-AES.

Le Tableau 6.18 rassemble les différentes expériences réalisées avec les copolymères possédant des groupements complexants phosphonés.

**Tableau 6.18 : Expériences d'incorporation de cobalt avec les copolymères à base de motif phosphonés VBPDE ou VBPDA.**

Echantillon	Polymère [g] (VBPDA(E) mol)	F113 [g]	Précurseur [g] (mol)	Eau (g)	$N_{VBPDE}/n_{Co}$	$\xi_{théorique}$ (%)	$\xi_{ICP}$ (%)	$\xi_{Max}$ (%)
FVA2CoA <sub>H2O</sub>	Poly(FDA-co-VBPDA) FVA2; 0,2486 (7,78.10 <sup>-5</sup> )	4,5	Acétate 0,0152 (6,10.10 <sup>-5</sup> )	1,75	1,28	1,43	0,03	2,09
FVA2CoN <sub>H2O</sub>	Poly(FDA-co-VBPDA) FVA2; 0,2609 (8,17.10 <sup>-5</sup> )	4,5	Nitrate 0,0177 (6,08.10 <sup>-5</sup> )	3,6	1,34	1,32	0,52	2,09
SiV7CoN	Poly(PDMS-MA-co-VBPDE) SiV7; 0,2497 (7,42.10 <sup>-5</sup> )	4,5	Nitrate 0,0215 (7,39.10 <sup>-5</sup> )	-	1,00	1,68	0,05	1,68
SiV7CoC	Poly(PDMS-MA-co-VBPDE) SiV7; 0,2469 (7,34.10 <sup>-5</sup> )	4,5	Chlorure 0,0177 (7,44.10 <sup>-5</sup> )	-	0,99	1,72	0,01	1,70
SiV7CoA	Poly(PDMS-MA-co-VBPDE) SiV7; 0,2489 (7,40.10 <sup>-5</sup> )	4,5	Acétate 0,019 (7,63.10 <sup>-5</sup> )	-	0,97	1,74	0,18	1,68
SiV7CoN <sub>H2O</sub>	Poly(PDMS-MA-co-VBPDE) SiV7; 0,2566 (7,45.10 <sup>-5</sup> )	4,5	Nitrate 0,0218 (7,49.10 <sup>-5</sup> )	0,2	0,99	1,70	0,19	1,68
SiV7CoC <sub>H2O</sub>	Poly(PDMS-MA-co-VBPDE) SiV7; 0,2488 (7,40.10 <sup>-5</sup> )	4,5	Chlorure 0,0176 (7,40.10 <sup>-5</sup> )	0,2	1	1,70	0,01	1,70
SiV7CoA <sub>H2O</sub>	Poly(PDMS-MA-co-VBPDE) SiV7; 0,2501 (7,44.10 <sup>-5</sup> )	4,5	Acétate 0,0195 (7,83.10 <sup>-5</sup> )	0,2	0,95	1,78	0,47	1,69

$\xi_{théorique}$ : fraction massique de cobalt dans le produit final en considérant que toute la quantité de cobalt a été incorporée.

$\xi_{Max}$ : fraction massique de cobalt dans le produit final en considérant que chaque motif complexant (VBPDE ou VBPDA) permet l'incorporation d'un atome de cobalt.

$\xi_{ICP}$ : fraction massique de cobalt dans le produit final déterminé par ICP-AES.

## 6.4 Annexe du chapitre 5

### 6.4.1 Calcul d'incertitude pour le taux de décontamination

$$\tau = \frac{m_{Co\ initial} - m_{Co\ restant}}{m_{Co\ initial}}$$

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{\Delta m_{Co\ initial} + \Delta m_{Co\ restant}}{m_{Co\ initial} - m_{Co\ restant}} + \frac{\Delta m_{Co\ initial}}{m_{Co\ initial}}$$

$\frac{\Delta m_{Co\ restant}}{m_{Co\ restant}}$  est donné par le laboratoire d'analyse (CEA : LMAC) et vaut 10% soit 0,1.

$\frac{\Delta m_{Co\ initial}}{m_{Co\ initial}}$  doit être déterminé à partir des incertitudes sur la masse pesée et les volumes mesurés.

$$m_{Co\ initial} = C_{solution\ Co} * V_{déposé\ sur\ blouse} = \frac{m_{Co\ pesée}}{V_{fiolle}} * V_{déposé\ sur\ blouse}$$

$$\frac{\Delta m_{Co\ initial}}{m_{Co\ initial}} = \frac{\Delta m_{Co\ pesée}}{m_{Co\ pesée}} + \frac{\Delta V_{fiolle}}{V_{fiolle}} + \frac{\Delta V_{déposé\ sur\ blouse}}{V_{déposé\ sur\ blouse}}$$

$\Delta m_{Co\ pesée}$  est de l'ordre de 0,0001 g

$\Delta V_{fiolle}$  est de l'ordre de 0,01 mL

$\Delta V_{déposé\ sur\ blouse}$  est de l'ordre de 0,2  $\mu$ L

$$\frac{\Delta m_{Co\ initial}}{m_{Co\ initial}} = \frac{0,0001}{0,5120 * \frac{58,9}{291}} + \frac{0,01}{100} + \frac{0,2}{10} = 0,021$$

$$\Delta m_{Co\ initial} = 0,021 * 10 = 0,21\ \mu g$$

$$\Delta\tau = \left( \frac{0,21 + 0,1m_{Co\ restant}}{10 - m_{Co\ restant}} + \frac{0,21}{10} \right) \tau$$

#### 6.4.2 Influence de la concentration des copolymères sur le procédé de décontamination ionique

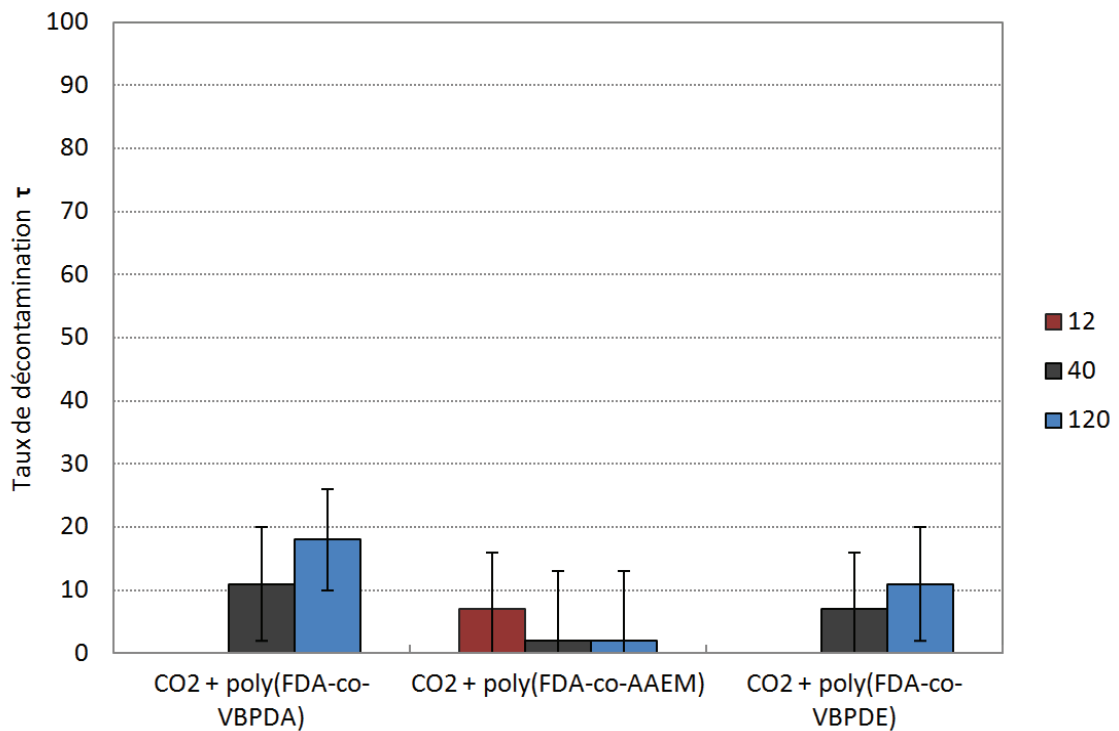


Figure 6.41: Taux de décontamination en fonction de la concentration en copolymère, en rouge (12 mg), en noir (40 mg) et en bleu (120 mg).

#### 6.4.3 Modification de la cellule à volume variable : module ultrasons

L'ajout du module ultrasons à été effectué par la société R.E.U.S.. La fréquence de résonance des ultrasons est de 22-23 kHz. La puissance du générateur électrique (potentiomètre 100%) est de 180 W. D'après C. Gantz (R.E.U.S.) la puissance transmise au

fluide par l'intermédiaire des ultrasons est de 40 W. Les expériences réalisées dans ces travaux ont été effectuées avec le potentiomètre en position 80%, soit une puissance transmise d'environ 32 W.

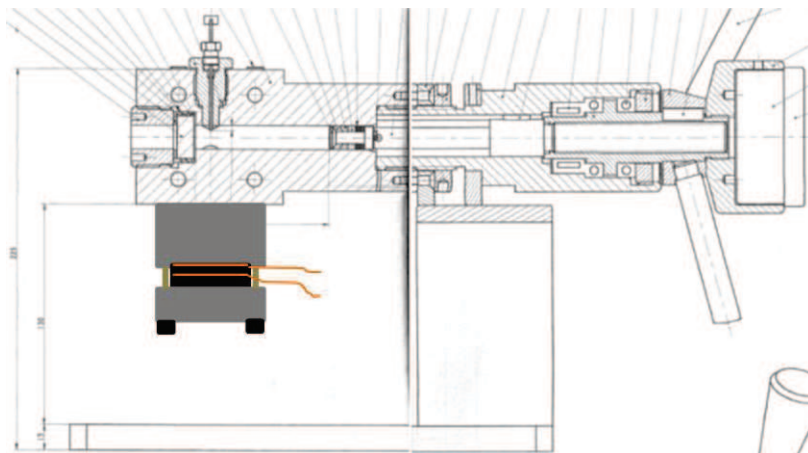


Figure 6.42: Implantation du module générateur d'ultrasons sur la cellule à volume variable.

#### 6.4.4 Solubilité de l'eau dans le CO<sub>2</sub> dense

L'eau a une certaine solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense. Il est important de la connaître pour étudier son rôle dans le procédé et connaître la quantité d'eau dispersée. La solubilité de l'eau dans le CO<sub>2</sub> dépend de deux paramètres qui sont la pression et la température du mélange. On retrouve dans la littérature beaucoup d'articles référençant la solubilité de l'eau dans le CO<sub>2</sub> à différentes conditions.<sup>68, 239-244</sup> L'allure générale des courbes est représentée par les Figure 6.43 et Figure 6.44. L'influence de la température n'est pas négligeable tandis que la pression n'a plus beaucoup d'influence à partir d'une certaine valeur.

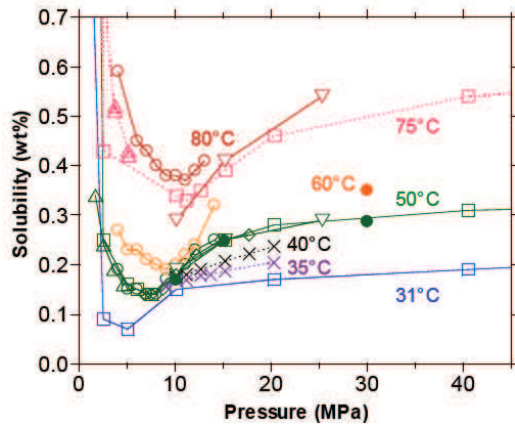


Figure. S2 Solubility of water in scCO<sub>2</sub> as a function of pressure and temperature: literature data (○<sup>1</sup>, □<sup>2</sup>, ▽<sup>3</sup>, △<sup>4</sup>, ◇<sup>5</sup>, ×<sup>6</sup>) and our results (●).

Figure 6.43: Données sur la solubilité de l'eau dans le CO<sub>2</sub> (Takabayashi et al).<sup>244</sup>

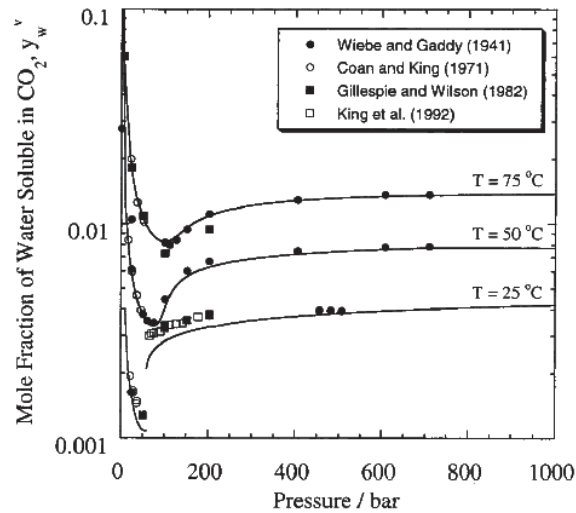


Figure A1. Comparison of experimental data of the solubility of water in CO<sub>2</sub> with fits of the phase behavior model described in the Appendix.

Figure 6.44: Données sur la solubilité de l'eau dans le CO<sub>2</sub> (Lee et al.)<sup>68</sup>

Les valeurs de solubilité nécessaires à l'étude de notre procédé sont obtenues à partir de la littérature par interpolation ou par extrapolation.

Tableau 6.19 : Valeurs de solubilité de l'eau dans le CO<sub>2</sub> dense pour les conditions expérimentales utilisées.

T (°C)	P (bar)	Solubilité (eau/CO <sub>2</sub> )(mg/g)
25	87,8	1,33 <sup>243</sup>
25	160,1	1,50 <sup>243</sup>
40	160	2,47 <sup>240, 241</sup>
40	258,5	~2,85 <sup>240, 241, 243</sup> (extrapolation)
60	258,5	3,51 <sup>244</sup> (valeur à 300bar)
40	275	~2,85 <sup>240, 241, 243</sup> (extrapolation)

### 6.4.5 Calcul de la quantité d'eau au sein des micelles lors de la formation de microémulsion ( $W_0$ )

Le copolymère poly(FDA-co-VBPDA) (FVA1) à une  $M_n = 15\,050$  g/mol et une  $\gamma = 19,0\%$ . 40 mg correspondent donc à  $2,657 \cdot 10^{-6}$  mol de copolymère. Par exemple, pour 17  $\mu$ l d'eau ( $9,44 \cdot 10^{-4}$  mol),  $W_0 = 355$ .

### 6.4.6 Analyses thermogravimétriques et diffraction des rayons X

#### 6.4.6.1 Stabilité thermique du nitrate de cobalt

Le nitrate de cobalt hexahydraté est stable en condition ordinaire, il a une température de fusion de 55/56°C et il est soluble dans l'eau (forme anhydre ou hexahydraté).<sup>15</sup> La stabilité thermique du nitrate de cobalt hexahydraté à 70°C sous vide est remise en question. En effet, plusieurs études montrent une déshydratation puis décomposition du nitrate de cobalt avec la température. Ehrhardt et al.<sup>245</sup> ont étudié la stabilité thermique du nitrate de cobalt hexahydraté. L'étude a été effectuée sous atmosphère inerte et en mode quasi-isothermal. Ils observent qu'en dessous de 100°C seulement des réactions de déshydratation ont lieu (Figure 6.45). La première réaction,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ , intervient à environ 35°C. La seconde,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ , intervient à 67°C. Ensuite, les réactions suivantes ne se produisent pas avant 110°C. Cela va donc dans le sens d'une « simple » déshydratation, ce qui ne devrait donc pas impacter dans notre cas la nature ionique de la contamination.

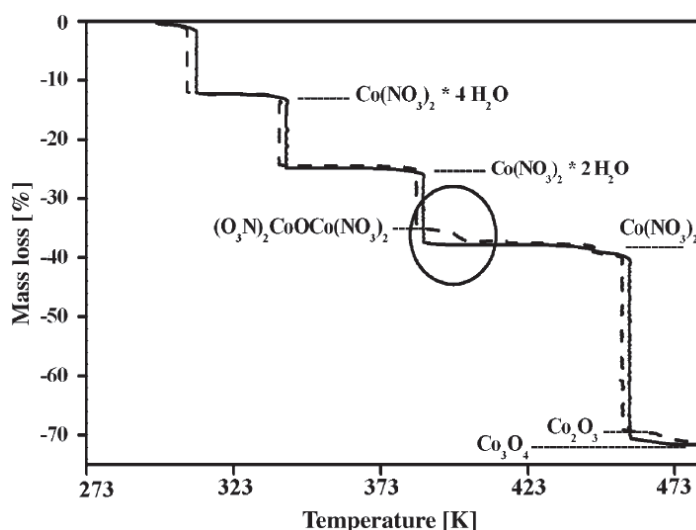


Figure 6.45 : Décomposition thermique du nitrate de cobalt hexahydraté sous atmosphère  $\text{N}_2$ . Echantillon de 180mg (trait plein) et 291mg (pointillé). Mode quasi-isothermal ( $0,6 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  entre chaque palier).<sup>245</sup>

Cseri et al.<sup>246</sup> ont quant à eux étudié la décomposition thermique à vitesse de chauffe constante ( $8^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sous azote. Ils observent une température de début de perte de

molécules d'eau (spectromètre de masse couplé à l'appareil) de l'ordre de 50°C pour du nitrate de cobalt hexahydraté pur. Lorsque celui-ci est supporté sur une argile (K10 *clay*), cette température est plus faible : 40°C. Il en est de même pour la température de fusion qui est de 55°C pour le composé pur et 40°C pour le composé supporté. Cependant, en dessous de 100°C, seule de l'eau est éliminée.

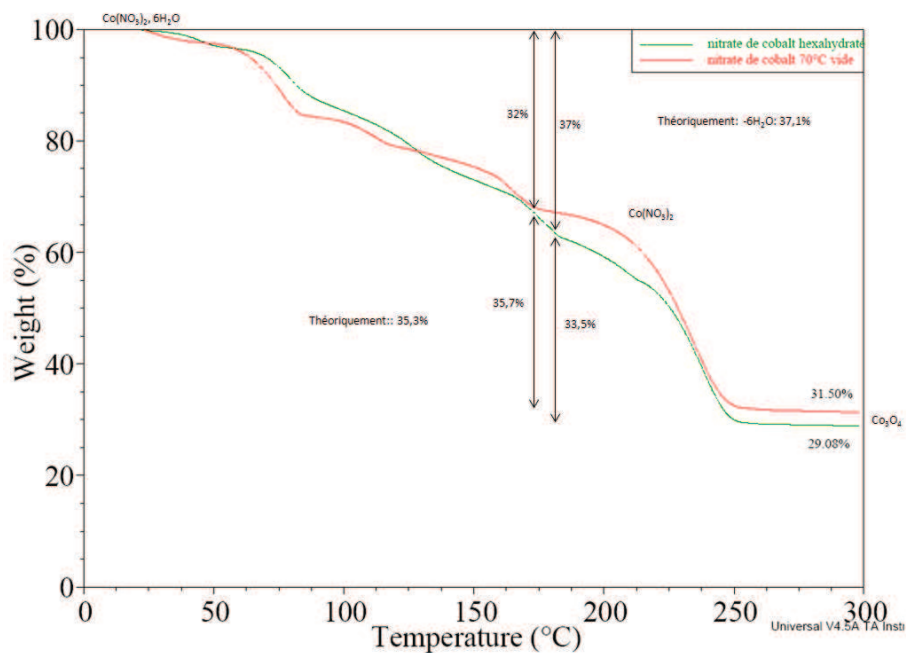
Le  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  déposé sur la surface du textile peut donc se déshydrater. Mais aucune autre modification chimique n'est *a priori* attendue. Néanmoins, ces études ne tiennent pas compte du paramètre pression. Dans le cas de la préparation de l'échantillon, la pression est très faible (étuve sous vide) favorisant ainsi l'élimination de gaz. Des caractérisations du produit après traitement sous vide se sont donc avérées nécessaires.

Le nitrate de cobalt hexahydraté a été dissout dans l'eau puis l'eau a été évaporée sous vide à 70°C pendant 12h. Une différence de couleur apparait (Figure 6.46) qui peut-être due à une déshydratation ou à une différence de taille de cristaux. Le produit obtenu est pour autant toujours entièrement soluble dans l'eau, ce qui est favorable dans notre procédé de décontamination.



**Figure 6.46: Clichés du nitrate de cobalt hexahydraté commercial (à gauche) et après traitement à 70°C sous vide pendant 12 h (à droite).**

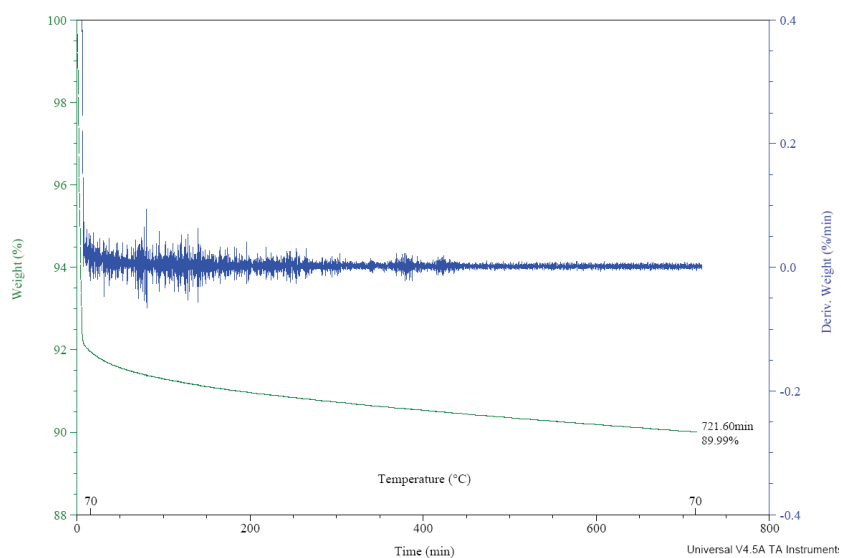
Des analyses thermogravimétriques sur des échantillons de nitrate de cobalt hexahydraté commercial et après traitement à 70°C sous vide pendant 12 h ont été effectuées (Figure 6.47). L'analyse a été effectuée sous azote à 5°C/min sur un appareil TA Instrument Q50.



**Figure 6.47 : Analyse thermogravimétrique du nitrate de cobalt hydraté commerciale et après passage à 70°C sous vide pendant 12 h.**

Entre les deux produits, il n'y a pas de différence nette de comportement alors que nous devrions observer une différence due à la déshydratation du produit ayant subi un passage à 70°C, sous vide pendant une nuit d'après les courbes d'analyses thermogravimétriques. Il semblerait que ce produit ne soit pas déshydraté. Une réhydratation du produit à l'air libre est sans doute possible en sortie de l'étuve.

Une isotherme à 70°C pendant 12 h sous azote a été réalisée avec le nitrate de cobalt hexahydraté commercial (~10mg) (Figure 6.48).

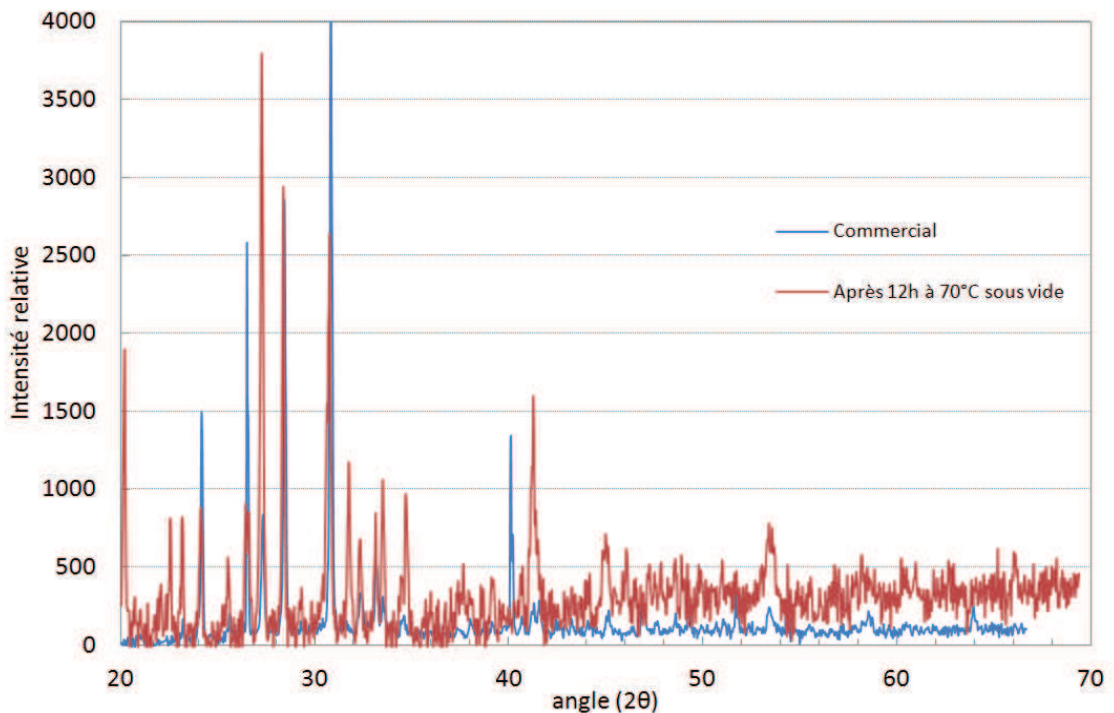


**Figure 6.48: Isotherme à 70°C pendant 12h du nitrate de cobalt hexahydraté commercial.**



Une perte de masse rapide d'environ 8% est sans doute due à de l'eau contenue dans le produit (mais ce n'est pas l'eau de cristallisation car la perte de deux molécules d'eau de cristallisation correspond à 12,4%). Ensuite en 12 h à 70°C, 2% sont perdus correspondant à 2,2% par rapport au produit sec. Il se produit donc une déshydratation lente du produit et d'après Ehrhardt à 70°C seule la formation de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est possible. Des estimations sur les quantités de produit tétrahydraté et dihydraté peuvent être faites : soit 91%  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 9%  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  soit 82%  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 18%  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Il faut aussi garder à l'esprit que l'analyse thermogravimétrique n'a pas été réalisée sous vide et que la taille des cristaux n'est pas la même par rapport à ceux déposés sur la blouse.

La diffraction des rayons X a été employée pour caractériser le nitrate de cobalt hexahydraté commercial et après 70°C sous vide pendant 12h (Figure 6.49).



**Figure 6.49: Diffractogramme de poudre des échantillons de nitrate de cobalt hexahydraté commercial et après 12h à 70°C sous vide.**

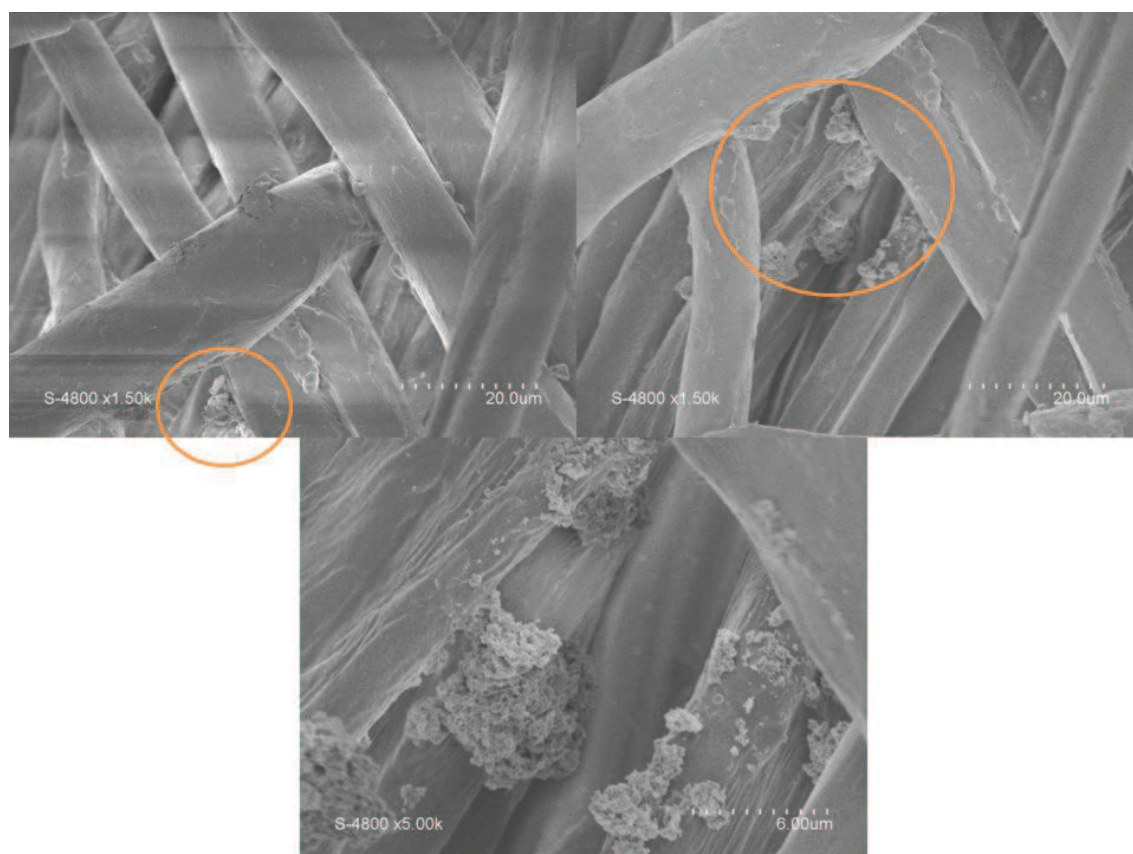
Les intensités des pics des spectres ne sont pas respectées car la granulométrie de la poudre était trop grosse. Aux regards des spectres, tout laisse à croire que les produits sont du nitrate de cobalt hexahydraté, ce qui confirme les analyses thermogravimétriques précédentes. La formation d'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou d'hydroxyde de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$  n'est donc pas observée dans les conditions de préparation des échantillons de blouse contaminée. La présence de forme moins hydratée n'a pas non plus été détectée en grande proportion, vraisemblablement en raison d'une reprise d'eau en sortie d'étuve.

### 6.4.7 Clichés MEB de l'échantillon utilisé en décontamination ionique

#### Caractéristique du MEB :

Un microscope électronique à balayage S-4800 HITACHI à effet de champ à cathode froide, optimisé pour la haute résolution à basse tension et à haute tension à été utilisé : 1,0nm à 15kV et 1,4nm à 1kV. La tension d'accélération est comprise entre 0,1 kV et 30 kV et la gamme de grossissements entre  $\times 20$  et  $\times 800000$ . Les clichés ont été effectués par Didier Cot (Institut Européen des Membranes (IEM), Montpellier).

Des clichés MEB ont été réalisés pour observer l'aspect du nitrate de cobalt après dépôt. Il a été impossible de trouver une partie des 10  $\mu\text{g}$  de cobalt déposé sur 3,14  $\text{cm}^2$  de textile. Un autre échantillon beaucoup plus chargé en cobalt a donc été préparé avec 500  $\mu\text{g}$  de Co. Les clichés MEB (Figure 6.50) permettent de décrire le nitrate de cobalt hexahydraté comme des cristaux de plusieurs centaines de nanomètres ( $\sim 500$  nm) formant des agglomérats de plusieurs micromètres, visibles à la surface des fibres textiles..



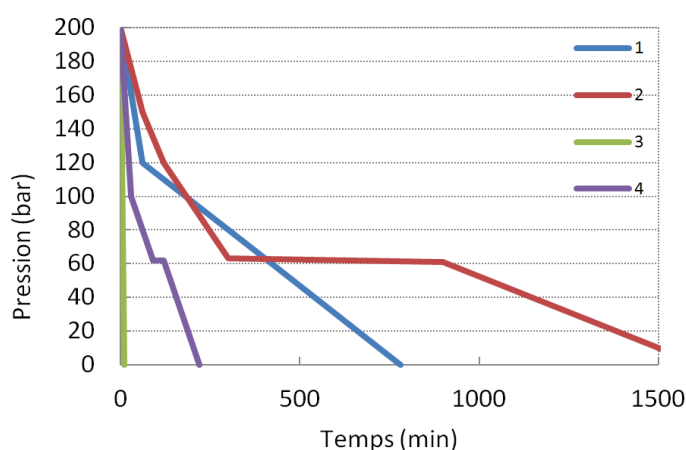
**Figure 6.50: Clichés MEB du nitrate de cobalt hexahydraté déposé sur du textile (50% polyester / 50% coton).**

### 6.4.8 Effet du CO<sub>2</sub> sur les fibres textiles

Afin de vérifier l'intégrité des fibres textiles après le procédé de décontamination plusieurs expériences ont été réalisées. Des échantillons de textiles (50% polyester / 50% coton) ont été introduits dans la cellule, la cellule est pressurisée à T et P (Tableau 6.20), la cellule est agitée par barreau aimanté à 1100 rpm pendant 15 min puis une décompression lente ou rapide est effectuée (Figure 6.51). Les échantillons sont analysés par microscope électronique à balayage (MEB) à l'Institut Européen des Membranes (IEM) par D. Cot.

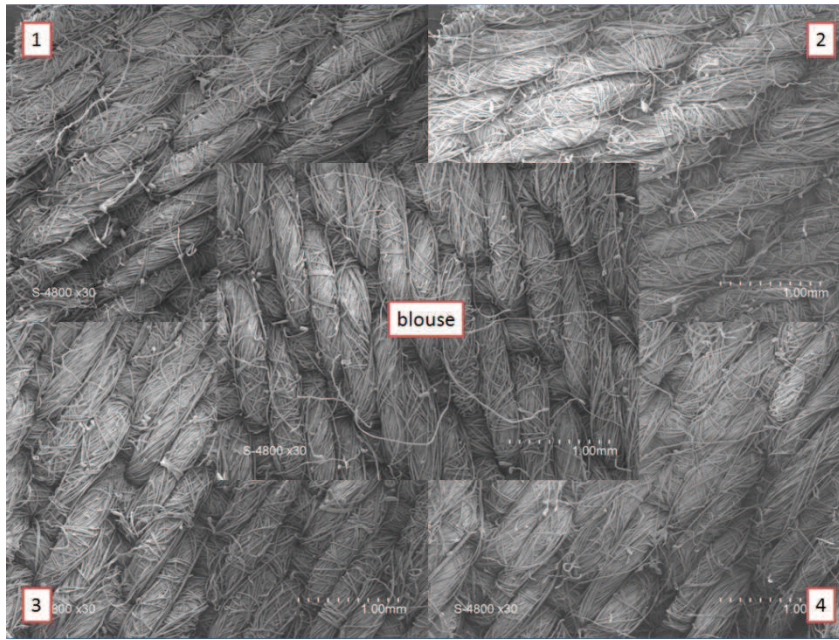
**Tableau 6.20 : Paramètres expérimentaux des expériences de l'effet de la pressurisation/dépressurisation sur les fibres textiles.**

Expérience	T (°C)	P (bar)	dépressurisation
1	40	200	Lente
2	25	200	Lente
3	40	200	Rapide
4	25	200	Rapide



**Figure 6.51: Représentation graphique de la dépressurisation.**

Au vu des clichés MEB (Figure 6.52) et à plus fort grossissement, il n'y a pas de modification des fibres textiles en surface par le procédé de décontamination. Il est probable qu'après de multiples cycles de décontaminations, une usure apparaisse comme dans les laveries traditionnelles.



**Figure 6.52 : Clichés réalisés par MEB des échantillons textiles.**

6.5 Tableau de correspondance

Poly(VAc)	PVAC1	09MCT004
	PVAC2	10MCT016
	PVAC3	10MCT024
	PVAC4	10MCT034
Poly(FDA-co-AAEM)	FA1	SC006
	FA2	G13
Poly(FDA-co-VBPDE)	FV1	G8
Poly(FDA-co-VBPDA)	FVA1	SC008
	FVA2	SC005
Poly(PDMS-MA)	Si1	10MCT025
	Si2	11MCT057
	Si3	10MCT020
Poly(PDMS-MA-co-AAEM)	SiA1	10MCT031
	SiA2	10MCT026
	SiA3	10MCT028
	SiA4	10MCT030
	SiA5	12MCT001
	SiA6	10MCT029
	SiA7	11MCT002
	SiA8	11MCT003
	SiA9	11MCT004
	SiA10	11MCT005
Poly(PDMS-MA-co-VBPDE)	SiV1	12MCT004
	SiV2	11MCT059
	SiV3	11MCT053
	SiV4	FCCB02
	SiV5	11MCT030
	SiV6	11MCT027
	SiV7	12MCT002
	SiV8	11MCT051
	SiV9	11MCT031
	SiV10	11MCT013
Poly(PDMS-MA-co-VBPDNa)	SiVNa1	11MCT028
	SiVNa2	12MCT052
	SiVNa3	12MCT063
	SiVNa4	12MCT005
VBPDE	VBPDE1	11MCT007
CPDB	CPBD1	10MCT018/19
	CPBD2	10MCT027
	CPDB3	10MCT013
Expériences de complexation copolymères-cobalt	FA1 <sub>TMG</sub> CoN	10MCT062
	FA1 <sub>TMG</sub> CoC	10MCT061
	FA1 <sub>TMG</sub> CoA	10MCT066
	FA2 <sub>DBN</sub> CoN	12MCT025
	FA2 <sub>DBN</sub> CoCH <sub>2</sub> O	12MCT026
	FA2 <sub>DBN</sub> CoAH <sub>2</sub> O	12MCT027
	FA2CoN <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	12MCT028
	FA2CoC <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	12MCT029
	FA2CoA <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	12MCT030
SiA4 <sub>DBN</sub> CoN	11MCT608	

## Annexes

	SiA4 <sub>DBN</sub> CoC	11MCT618
	SiA4 <sub>DBN</sub> CoA	11MCT628
	SiA4 <sub>DBN</sub> CoN <sub>H2O</sub>	11MCT658
	SiA4 <sub>DBN</sub> CoC <sub>H2O</sub>	11MCT668
	SiA4 <sub>DBN</sub> CoA <sub>H2O</sub>	11MCT678
	SiA4CoN	12MCT010
	SiA4CoC	12MCT011
	SiA4CoA	12MCT012
	SiA4CoN <sub>H2O</sub>	12MCT013
	SiA4CoC <sub>H2O</sub>	12MCT014
	SiA4CoA <sub>H2O</sub>	12MCT015
	FA1 <sub>TMG</sub> CoA <sub>bis</sub>	10MCT059
	FVA2CoA <sub>H2O</sub>	10MCT064
	FVA2CoN <sub>H2O</sub>	10MCT065
	SiV7CoN	12MCT016
	SiV7CoC	12MCT017
	SiV7CoA	12MCT018
	SiV7CoN <sub>H2O</sub>	12MCT019
	SiV7CoC <sub>H2O</sub>	12MCT020
	SiV7CoA <sub>H2O</sub>	12MCT021
Poly(62AC)	Poly(62AC)	FCCB03
Poly(62MA)	Poly(62MA)	Poly(62MA)

## Références bibliographiques





## Références bibliographiques

1. Andra, *L'édition 2009 de l'inventaire national des matières et déchets radioactifs*. 2009.
2. Pannetier, R., *Memento du vade-mecum nucléaire*. 1985.
3. Fiche radionucléide: cobalt 60. Département de protection de la santé de l'homme et de dosimétrie, c. m.-s., Ed. 2001.
4. C. Adam, J. G.-L., S. Roussel-Debet, Fiche radionucléide, Cobalt 60 et environnement. IRSN, Ed. 2005.
5. Kemmere, M., Supercritical Carbon Dioxide for Sustainable Polymer Processes. In *Supercritical Carbon Dioxide in polymer reaction engineering*, Maartje Kemmere, T. M., Ed. Wiley-vch: 2006.
6. Shhekunov, J. B. M. H. B. Y., Fluids dynamics, mass transfer and particle formation in supercritical fluids. In *Supercritical fluid technology for drug product development*, Dekker, P. Y. U. B. K. B. S. M., Ed. New York, 2004.
7. Tucker, S. C., Solvent Density Inhomogeneities in Supercritical Fluids. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **1999**, *99* (2), 391-418.
8. Kumar, S. K.; Johnston, K. P., Modelling the solubility of solids in supercritical fluids with density as the independent variable. *J. Supercrit. Fluids* **1988**, *1* (1), 15-22.
9. Jessop, P. g.; Leitner, W.; Editors, *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*. Wiley-VCH: 1999; p 480 pp.
10. Leitner, W.; Jessop, P. G.; Editors, *Handbook Of Green Chemistry, Volume 4: Supercritical Solvents*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2010; p 495 pp.
11. E.W. Lemmon, M. O. M., D.G. Friend, Thermophysical Properties of Fluid Systems, <http://webbook.nist.gov>. In *WebBook de Chimie NIST, Base de Données Standard de Référence NIST Numéro 69*, Mallard, P. J. L. a. W. G., Ed. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 2012.
12. Michel PERRUT, Applications industrielles des fluides supercritiques et équipements de mise en oeuvre. *techniques de l'ingénieur* **2010**, (J-4950), 1-9.
13. Michel PERRUT, Extraction par fluide supercritique. *techniques de l'ingénieur* **1999**, (J-2770), 1-12.
14. SAUCEAU, J.-J. L. E. R. J. F. M., Elaboration de solides divisées par fluides supercritiques. *techniques de l'ingénieur* **2005**, (RE26).
15. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics 85th edition*. CRC Press: 2005.
16. Ellis, A. J., Effect of pressure on the first dissociation constant of carbonic acid. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3689-99.
17. Harned, H. S.; Davis, R., Jr., The ionization constant of H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in water and the solubility of CO<sub>2</sub> in water and aqueous solutions from 0 to 50Å°. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2030-7.
18. Read, A. J., First ionization constant of carbonic acid from 25 to 250.deg. and to 2000 bar. *J. Solution Chem.* **1975**, *4* (1), 53-70.
19. Toews, K. L.; Shroll, R. M.; Wai, C. M.; Smart, N. G., pH-Defining Equilibrium between Water and Supercritical CO<sub>2</sub>. Influence on SFE of Organics and Metal Chelates. *Anal. Chem.* **1995**, *67* (22), 4040-3.
20. Holmes, J. D.; Ziegler, K. J.; Hanrahan, J. P.; Glennon, J. D., Producing 'pH switches' in biphasic water-CO(2) systems. *J. Supercrit. Fluids* **2003**, *27* (1), 109-117.
21. Holmes, J. D.; Hanrahan, J. P.; Ziegler, K. J.; Glennon, J. D.; Steytler, D. C.; Eastoe, J.; Dupont, A., pH switching for the selective extraction of metal ions into supercritical CO<sub>2</sub>. *Langmuir* **2003**, *19* (8), 3145-3150.
22. Holmes, J. D.; Ziegler, K. J.; Audriani, M.; Lee, C. T.; Bhargava, P. A.; Steytler, D. C.; Johnston, K. P., Buffering the aqueous phase pH in water-in-CO<sub>2</sub> microemulsions. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (27), 5703-5711.

23. Roosen, C.; Ansorge-Schumacher, M.; Mang, T.; Leitner, W.; Greiner, L., Gaining pH-control in water/carbon dioxide biphasic systems. *Green Chemistry* **2007**, *9* (5), 455-458.
24. Pourbaix, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthier-Villars: 1963.
25. Chivot, J.; Mendoza, L.; Mansour, C.; Pauporte, T.; Cassir, M., New insight in the behaviour of Co-H<sub>2</sub>O system at 25-150°C, based on revised Pourbaix diagrams. *Corros. Sci.* **2008**, *50* (1), 62-69.
26. Roundhill, D. M., *Extraction of Metals from Soils and Waters*. Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2001.
27. Alzaga, R.; Diez, S.; Bayona, J. M., Supercritical fluid extraction. *Comprehensive Analytical Chemistry* **2003**, *41*, 313-342.
28. Wai, C. M.; Wang, S. F., Supercritical fluid extraction: metals as complexes. *Journal of Chromatography A* **1997**, *785* (1-2), 369-383.
29. Wai, C. M.; Waller, B., Dissolution of Metal Species in Supercritical Fluids-Principles and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39* (12), 4837-4841.
30. Erkey, C., Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *17* (3), 259-287.
31. Wai, C. M.; Laintz, K. E. Extraction of metals using carbon dioxide as supercritical fluid with diketone as chelate-forming agent. 1994-253000 5730874, 19940602., 1998.
32. Wai, C. M. Supercritical or subcritical extraction of metals and/or metalloids using  $\beta^2$ -diketone and trialkylphosphate or trialkylphosphine oxide chelating agents. 1994-US6450 9533541, 19940609., 1995.
33. Desimone, J. M.; Tumas, W.; Powell, K. R.; McCleskey, T. M.; Romack, T. J.; McClain, J. B.; Birnbaum, E. R. Polymers with ligands for metal extraction in liquid carbon dioxide. 1999-US25969 2000026421, 19991104., 2000.
34. Wai, C. M.; Laintz, K. E. Fluid extraction. 1998-10436 5965025, 19980121., 1999.
35. Beckman, E. J.; Russell, A. J. Extractions of metals in carbon dioxide and chelating agents therefor. 1997-831999 5872257, 19970401., 1999.
36. Laintz, K. E.; Wai, C. M.; Yonker, C. R.; Smith, R. D., Solubility of fluorinated metal diethyldithiocarbamates in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **1991**, *4* (3), 194-8.
37. Wai, C. M.; Wang, S.; Liu, Y.; Lopez-Avila, V.; Beckert, W. F., Evaluation of dithiocarbamates and  $\beta^2$ -diketones as chelating agents in supercritical fluid extraction of Cd, Pb, and Hg from solid samples. *Talanta* **1996**, *43* (12), 2083-2091.
38. Wai, C. M., Preconcentration of trace elements by solvent extraction. *Preconc. Tech. Trace Elem.* **1992**, 101-32.
39. Koh, M.; Park, K.; Yang, D.; Kim, H.; Kim, H., The synergistic effect of organophosphorus and dithiocarbamate ligands on metal extraction in supercritical CO<sub>2</sub>. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2005**, *26* (3), 423-427.
40. Gervais, F.; Perre, C.; Sarrade, S.; Barna, L.; Moszkowicz, P.; Barges, S., Partition coefficients of cobalt chelates and chelating agents between aqueous solutions and supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2003**, *27* (2), 157-168.
41. Alfassi, Z. B.; Wai, C. M.; Editors, *Preconcentration Techniques for Trace Elements*. CRC: 1992; p 461 pp.
42. Lacoste, R. J.; Earing, M. H.; Wiberley, S. E., Colorimetric Estimation of Various Metal Derivatives of Sodium Diethyldithiocarbamate. *Anal. Chem.* **1951**, *23* (6), 871-874.
43. Noro, J.; Sekine, T., Solvent-Extraction of Europium(III) Anionic Complexes with Several  $\beta^2$ -Diketones as Ion-Pairs with Tetrabutylammonium into Chloroform. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1993**, *66* (6), 1647-1651.

44. Powell, K. R.; McCleskey, T. M.; Tumas, W.; DeSimone, J. M., Polymers with Multiple Ligand Sites for Metal Extractions in Dense-Phase Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40* (5), 1301-1305.
45. Tueur, A. Etude et optimisation de la solubilité de béta-dicétones métalliques dans le dioxyde de carbone supercritique: application à l'extraction des ions colbateux et uranyles présents dans les sols. Montpellier, 1997.
46. Babain, V. A.; Kamachev, V. A.; Kiseleva, R. N.; Murzin, A. A.; Smirnov, I. V.; Shadrin, A. Y.; Yakimovich, S. I.; Zerova, I. V., Effect of the Nature of Fluid and Structure of  $\hat{\Gamma}^2$ -Diketone on Supercritical Extraction of Metal  $\hat{\Gamma}^2$ -Diketonate Complexes. *Radiochemistry (Moscow, Russian Federation)(Translation of Radiokhimiya)* **2003**, *45* (6), 602-604.
47. Murzin, A. A.; Babain, V. A.; Shadrin, A. Y.; Kamachev, V. A.; Strelkov, S. A.; Kiseleva, R. N.; Shafikov, D. N.; Podoinitsyn, S. V.; Kovalev, D. N., Interaction of hexafluoroacetylacetone with metals and their alloys in the medium of supercritical carbon dioxide in the processes of equipment decontamination. *Radiochemistry (Moscow, Russian Federation)(Translation of Radiokhimiya)* **2003**, *45* (2), 131-134.
48. Murzin, A. A.; Babain, V. A.; Shadrin, A. Y.; Kamachev, V. A.; Romanovskii, V. N.; Starchenko, V. A.; Podoinitsyn, S. V.; Revenko, Y. A.; Logunov, M. V.; Smart, N. G., Deactivation in Sub- and Supercritical Carbon Dioxide. *Radiochemistry (Moscow, Russian Federation)(Translation of Radiokhimiya)* **2002**, *44* (4), 410-415.
49. Liu, J.; Wang, W.; Li, G., A new strategy for supercritical fluid extraction of copper ions. *Talanta* **2001**, *53* (6), 1149-1154.
50. Lin, Y.; Smart, N. G.; Wai, C. M., Supercritical fluid extraction of uranium and thorium from nitric acid solutions with organophosphorus reagents. *Environmental Science and Technology* **1995**, *29* (10), 2706-8.
51. Smart, N. G.; Carleson, T. E.; Elshani, S.; Wang, S.; Wai, C. M., Extraction of Toxic Heavy Metals Using Supercritical Fluid Carbon Dioxide Containing Organophosphorus Reagents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36* (5), 1819-1826.
52. Benson, M. T.; Moser, M. L.; Peterman, D. R.; Dinescu, A., Determination of pK a for dithiophosphinic acids using density functional theory. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2008**, *867* (1-3), 71-77.
53. Rickelton, W. A., Novel Uses for Thiophosphinic Acids in Solvent-Extraction. *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society* **1992**, *44* (5), 52-54.
54. Wang, J. S.; Koh, M.; Wai, C. M., Nuclear Laundry Using Supercritical Fluid Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (7), 1580-1585.
55. Wai, C. M., Supercritical fluid extraction of radionuclides: a green technology for nuclear waste management. *ACS Symposium Series* **2006**, *943* (Nuclear Waste Management), 161-170.
56. Rao, A.; Kumar, P.; Ramakumar, K. L., Supercritical carbon dioxide extraction of uranium from acidic medium employing crown ethers. *Radiochimica Acta* **2010**, *98* (7), 403-412.
57. Glennon, J. D.; Treacy, J.; O'Keefe, A. M.; O'Connell, M.; McSweeney, C. C.; Walker, A.; Harris, S. J., Extracting gold in supercritical CO<sub>2</sub>: Fluorinated molecular baskets and thiourea ligands for Au. *ACS Symposium Series* **2003**, *860* (Supercritical Carbon Dioxide), 67-79.
58. Glennon, J. D.; Harris, S. J.; Walker, A.; McSweeney, C. C.; O'Connell, M., Carrying gold in supercritical CO<sub>2</sub>. *Gold Bulletin (London)* **1999**, *32* (2), 52-58.
59. Glennon, J. D.; Hutchinson, S.; Harris, S. J.; Walker, A.; McKervey, M. A.; McSweeney, C. C., Molecular Baskets in Supercritical CO<sub>2</sub>. *Anal. Chem.* **1997**, *69* (11), 2207-2212.
60. Hanrahan, J. P.; Ziegler, K. J.; Glennon, J. D.; Steytler, D. C.; Eastoe, J.; Dupont, A.; Holmes, J. D., pH switching for the selective extraction of metal ions into supercritical CO<sub>2</sub>. *Langmuir* **2003**, *19* (8), 3145-3150.

61. Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Sanchez, C., Interactions between poly(ethylene oxide)-based surfactants and transition metal alkoxides: their role in the templated construction of mesostructured hybrid organic-inorganic composites. *New J. Chem.* **2000**, *24* (7), 493-499.
62. Glennon, J. D.; Hutchinson, S.; Walker, A.; Harris, S. J.; McSweeney, C. C., New fluorinated hydroxamic acid reagents for the extraction of metal ions with supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of Chromatography, A* **1997**, *770* (1 + 2), 85-91.
63. Chang, F.; Kim, H.; Joo, B.; Park, K.; Kim, H., Novel CO<sub>2</sub>-soluble pyridine derivatives and the extraction of heavy metals into Sc-CO<sub>2</sub>. *J. Supercrit. Fluids* **2008**, *45* (1), 43-50.
64. Yazdi, A. V.; Beckman, E. J., Design of Highly CO<sub>2</sub>-Soluble Chelating Agents. 2. Effect of Chelate Structure and Process Parameters on Extraction Efficiency. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36* (6), 2368-2374.
65. Powell, C. J.; Beckman, E. J., Design of ligands for the extraction of PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> into liquid CO<sub>2</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40* (13), 2897-2903.
66. Chiu, K.; Wang, J. S., Metal extraction from solid matrices using a two-surfactant microemulsion in neat supercritical carbon dioxide. *Microchimica Acta* **2009**, *167* (1-2), 61-65.
67. Ribaut, T. Etude de la synthèse et de l'auto-assemblage de copolymères CO<sub>2</sub> philes comportant des motifs complexants: application à la décontamination en milieu CO<sub>2</sub> supercritique. Université de Montpellier II, Montpellier, 2009.
68. Lee, C. T., Jr.; Psathas, P. A.; Ziegler, K. J.; Johnston, K. P.; Dai, H. J.; Cochran, H. D.; Melnichenko, Y. B.; Wignall, G. D., Formation of Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions with a Cationic Surfactant: A Small-Angle Neutron Scattering Study. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (47), 11094-11102.
69. Yates, M. Z.; Apodaca, D. L.; Campbell, M. L.; Birnbaum, E. R.; McCleskey, T. M., Metal extractions using water in carbon dioxide microemulsions. *Chem. Commun. (Cambridge)* **2001**, (1), 25-26.
70. Lee, C. T., Jr.; Psathas, P. A.; Johnston, K. P.; DeGrazia, J.; Randolph, T. W., Water-in-Carbon Dioxide Emulsions: Formation and Stability. *Langmuir* **1999**, *15* (20), 6781-6791.
71. Campbell, M. L.; Apodaca, D. L.; Yates, M. Z.; McCleskey, T. M.; Birnbaum, E. R., Metal extraction from heterogeneous surfaces using carbon dioxide microemulsions. *Langmuir* **2001**, *17* (18), 5458-5463.
72. Wang, T.; Debelak, K. A.; Roth, J. A., Extraction of magnesium and copper using a surfactant and water in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2008**, *47* (1), 25-30.
73. Liu, Z. T.; Erkey, C., Water in carbon dioxide microemulsions with fluorinated analogues of AOT. *Langmuir* **2001**, *17* (2), 274-277.
74. Eastoe, J.; Dupont, A.; Steyler, D. C., Fluorinated surfactants in supercritical CO<sub>2</sub>. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8* (3), 267-273.
75. Fan, X.; Potluri, V. K.; McLeod, M. C.; Wang, Y.; Liu, J. C.; Enick, R. M.; Hamilton, A. D.; Roberts, C. B.; Johnson, J. K.; Beckman, E. J., Oxygenated hydrocarbon ionic Surfactants exhibit CO<sub>2</sub> solubility. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (33), 11754-11762.
76. Fink, R.; Beckman, E. J., Phase behavior of siloxane-based amphiphiles in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *18* (2), 101-110.
77. Shimizu, R.; Sawada, K.; Enokida, Y.; Yamamoto, I., Decontamination of radioactive contaminants from iron pipes using reactive microemulsion of organic acid in supercritical carbon dioxide. *J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo, Jpn.)* **2006**, *43* (6), 694-698.
78. Koh, M.; Yoo, J.; Ju, M.; Joo, B.; Park, K.; Kim, H.; Kim, H.; Fournel, B., Surface Decontamination of Radioactive Metal Wastes Using Acid-in-Supercritical CO<sub>2</sub> Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (2), 278-283.
79. Brignon, J.-M. *NONYLPHENOLS ET ETHOXYLATES*; INERIS: 2005.
80. Véronique NARDELLO-RATAJ, L. H. T. T., Formulation des détergents - produits d'entretien des articles textiles. *techniques de l'ingénieur* **2006**, (J 2280), 1-20.

81. Stoychev, I. Etude de la dispersion de particules d'oxyde de cérium en milieu CO<sub>2</sub> dense en présence de copolymères amphiphiles siloxanés: Application à la décontamination en milieu nucléaire. Université Montpellier II, Montpellier, 2009.
82. Hsiao, Y.-L.; Maury, E. E.; DeSimone, J. M.; Mawson, S.; Johnston, K. P., Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate Stabilized with Poly(1,1-dihydroperfluorooctyl acrylate) in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromolecules* **1995**, *28* (24), 8159-66.
83. Lacroix Desmazes, P., Polymérisations en milieu fluide supercritique. In *Les latex synthétiques: Elaboration - Propriétés - Applications*, Christian, D. J.-C. P., Ed. Lavoisier: 2006; pp 911-929.
84. Canelas, D. A.; Betts, D. E.; DeSimone, J. M., Dispersion Polymerization of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide: Importance of Effective Surfactants. *Macromolecules* **1996**, *29* (8), 2818-21.
85. Calvo, L.; Holmes, J. D.; Yates, M. Z.; Johnston, K. P., Steric stabilization of inorganic suspensions in carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *16* (3), 247-260.
86. Shiho, H.; Desimone, J. M., Dispersion polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide utilizing random copolymers containing a fluorinated acrylate for preparing micron-size polystyrene particles. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38* (7), 1146-1153.
87. Yuvaraj, H.; Hwang, H. S.; Woo, M. H.; Park, E. J.; Ganapathy, H. S.; Gal, Y.-S.; Lim, K. T., Dispersion polymerization of styrene in supercritical CO<sub>2</sub> stabilized by random copolymers of 1H,1H-perfluorooctyl methacrylate and 2-dimethylaminoethyl methacrylate. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *42* (3), 359-365.
88. Lacroix-Desmazes, P.; Andre, P.; Desimone, J. M.; Ruzette, A.-V.; Boutevin, B., Macromolecular surfactants for supercritical carbon dioxide applications: Synthesis and characterization of fluorinated block copolymers prepared by nitroxide-mediated radical polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42* (14), 3537-3552.
89. Ma, Z.; Lacroix-Desmazes, P., Synthesis of hydrophilic/CO<sub>2</sub>-philic poly(ethylene oxide)-b-poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) block copolymers via controlled/living radical polymerizations and their properties in liquid and supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42* (10), 2405-2415.
90. Ma, Z.; Lacroix-Desmazes, P., Dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate stabilized by a hydrophilic/CO<sub>2</sub>-philic poly(ethylene oxide)-b-poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) (PEO-b-PFDA) diblock copolymer in supercritical carbon dioxide. *Polymer* **2004**, *45* (20), 6789-6797.
91. Newman, D. A.; Hoefling, T. A.; Beitle, R. R.; Beckman, E. J.; Enick, R. M., Phase behavior of fluoroether-functional amphiphiles in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **1993**, *6* (4), 205-10.
92. Johnston, K. P.; Harrison, K. L.; Clarke, M. J.; Howdle, S. M.; Heitz, M. P.; Bright, F. V.; Carlier, C.; Randolph, T. W., Water-in-carbon dioxide microemulsions: an environment for hydrophiles including proteins. *Science (Washington, D. C.)* **1996**, *271* (5249), 624-6.
93. Harrison, K. L.; Johnston, K. P.; Sanchez, I. C., Effect of Surfactants on the Interfacial Tension between Supercritical Carbon Dioxide and Polyethylene Glycol. *Langmuir* **1996**, *12* (11), 2637-2644.
94. Christian, P.; Howdle, S. M.; Irvine, D. J., Dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide with a monofunctional pseudo-graft stabilizer. *Macromolecules* **2000**, *33* (2), 237-239.
95. Christian, P.; Giles, M. R.; Griffiths, R. M. T.; Irvine, D. J.; Major, R. C.; Howdle, S. M., Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide Using a Pseudo-Graft Stabilizer: Effect of Monomer, Initiator, and Stabilizer Concentrations. *Macromolecules* **2000**, *33* (25), 9222-9227.
96. Lepilleur, C.; Beckman, E. J., Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical CO<sub>2</sub>. *Macromolecules* **1997**, *30* (4), 745-756.

97. Galy, J. Décontamination de matrices organiques solides par CO<sub>2</sub> supercritique. Université Montpellier II, Montpellier, 2006.
98. Yuvaraj, H.; Hwang, H. S.; Jung, Y. S.; Kim, J.-H.; Hong, S.-S.; Lim, K. T., Dispersion polymerization of styrene in supercritical CO<sub>2</sub> in the presence of non-fluorous random copolymeric stabilizers. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *42* (3), 351-358.
99. Shiho, H.; Desimone, J. M., Radical polymerizations of a silicone-containing acrylic monomer in supercritical carbon dioxide. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38* (17), 3100-3105.
100. Canelas, D. A.; DeSimone, J. M., Dispersion Polymerizations of Styrene in Carbon Dioxide Stabilized with Poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane). *Macromolecules* **1997**, *30* (19), 5673-5682.
101. Shaffer, K. A.; Jones, T. A.; Canelas, D. A.; DeSimone, J. M.; Wilkinson, S. P., Dispersion polymerizations in carbon dioxide using siloxane-based stabilizers. *Macromolecules* **1996**, *29* (7), 2704-2706.
102. O'Neill, M. L.; Yates, M. Z.; Johnston, K. P.; Smith, C. D.; Wilkinson, S. P., Dispersion polymerization in supercritical CO<sub>2</sub> with a siloxane-based macromonomer: 1. The particle growth regime. *Macromolecules* **1998**, *31* (9), 2838-2847.
103. O'Neill, M. L.; Yates, M. Z.; Johnston, K. P.; Smith, C. D.; Wilkinson, S. P., Dispersion polymerization in supercritical CO<sub>2</sub> with siloxane-based macromonomer. 2. The particle formation regime. *Macromolecules* **1998**, *31* (9), 2848-2856.
104. Lee, H.; Terry, E.; Zong, M.; Arrowsmith, N.; Perrier, S.; Thurecht, K. J.; Howdle, S. M., Successful dispersion polymerization in supercritical CO<sub>2</sub> using polyvinyl alkylate hydrocarbon surfactants synthesized and anchored via RAFT. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (37), 12242-12243.
105. Sirard, S. M.; Castellanos, H. J.; Hwang, H. S.; Lim, K.-T.; Johnston, K. P., Steric Stabilization of Silica Colloids in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (2), 525-534.
106. Yang, H. J.; Wang, W.; Hua, J. C.; Guo, C. Y., Extraction of metal ions with non-fluorous bipyridine derivatives as chelating ligands in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *51* (2), 181-187.
107. Ozel, M. Z.; Burford, M. D.; Clifford, A. A.; Bartle, K. D.; Shadrin, A.; Smart, N. G.; Tinker, N. D., Supercritical fluid extraction of cobalt with fluorinated and non-fluorinated beta-diketones. *Analytica Chimica Acta* **1997**, *346* (1), 73-80.
108. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry, Chap 2*. Cornell Univ. Press: Ithaca, N. Y., 1953.
109. Odian, G., *Principles of polymerization*. 4th ed.; John Wiley and Sons, Inc: 2004.
110. P.J.Flory, The Mechanism of Vinyl Polymerizations. *Journal of American Chemical Society* **1937**, *59* (2), 241-253.
111. Matyjaszewski, K.; Xia, J., Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **2001**, *101* (9), 2921-2990.
112. Debuigne, A.; Poli, R.; Jerome, C.; Jerome, R.; Detrembleur, C., Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects. *Progress in Polymer Science* **2009**, *34* (3), 211-239.
113. Lacroix-Desmazes, P. T., Jeff, Degenerative Transfer with Alkyl Iodide. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Matyjaszewski, K. M., M, Ed. Elsevier BV: Amsterdam, 2012; Vol. 3, pp 159-180.
114. Perrier, S.; Takolpuckdee, P., Macromolecular design via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43* (22), 5347-5393.
115. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Living Radical Polymerization by the RAFT Process. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58* (6), 379-410.

116. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Living radical polymerization by the RAFT process-A first update. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59* (10), 669-692.
117. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Living Radical Polymerization by the RAFT Process A Second Update. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62* (11), 1402-1472.
118. Ribaut, T.; Lacroix-Desmazes, P.; Fournel, B.; Sarrade, S., Synthesis of gradient copolymers with complexing groups by RAFT polymerization and their solubility in supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47* (20), 5448-5460.
119. Clerc, S. T., J.; Lacroix-Desmazes, P., *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **2008**, (49), 64-65.
120. Renault, B.; Cloutet, E.; Lacroix-Desmazes, P.; Cramail, H., Synthesis of polyurethane/poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) particles in supercritical carbon dioxide. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209* (5), 535-543.
121. Mawson, S.; Johnston, K. P.; Combes, J. R.; DeSimone, J. M., Formation of Poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) Submicron Fibers and Particles from Supercritical Carbon Dioxide Solutions. *Macromolecules* **1995**, *28* (9), 3182-91.
122. Neugebauer, D.; Zhang, Y.; Pakula, T.; Matyjaszewski, K., PDMS-PEO Densely Grafted Copolymers. *Macromolecules* **2005**, *38* (21), 8687-8693.
123. Shinoda, H.; Matyjaszewski, K.; Okrasa, L.; Mierzwa, M.; Pakula, T., Structural Control of Poly(methyl methacrylate)-g-poly(dimethylsiloxane) Copolymers Using Controlled Radical Polymerization: Effect of the Molecular Structure on Morphology and Mechanical Properties. *Macromolecules* **2003**, *36* (13), 4772-4778.
124. Lutz, J. F.; Jahed, N.; Matyjaszewski, K., Preparation and characterization of graft terpolymers with controlled molecular structure. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, *42* (8), 1939-1952.
125. Li, J.; Yi, L.; Lin, H.; Hou, R., Synthesis of poly(tert-butyl methacrylate)-graft-poly(dimethylsiloxane) graft copolymers via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49* (6), 1483-1493.
126. Pouget, E.; Tonnar, J.; Lucas, P.; Lacroix-Desmazes, P.; Ganachaud, F.; Boutevin, B., Well-Architected Poly(dimethylsiloxane)-Containing Copolymers Obtained by Radical Chemistry. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2010**, *110* (3), 1233-1277.
127. Stenzel, M. H.; Cummins, L.; Roberts, G. E.; Davis, T. P.; Vana, P.; Barner-Kowollik, C., Xanthate mediated living polymerization of vinyl acetate: A systematic variation in MADIX/RAFT agent structure. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204* (9), 1160-1168.
128. Simms, R. W.; Davis, T. P.; Cunningham, M. F., Xanthate-mediated living radical polymerization of vinyl acetate in miniemulsion. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26* (8), 592-596.
129. Shipp, D. A., RAFT polymerization of vinyl acetate, styrene and acrylates using N,N-Dithiocarbamates. In *Controlled/living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP and OMRP*, Matyjaszewski, K., Ed. Oxford University Press: 2009.
130. Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. Z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G., Controlled radical polymerization in dispersed media. *Macromolecular Symposia* **2000**, *150*, 23-32.
131. Company, E. C., AAEM Acetoacetyl Chemistry. *Publication N-324B* **2004**.
132. Company, E. C., AAEM Acetoacetyl Chemistry. *Publication N-319C* **1999**.
133. Krasia, T. Synthesis and Colloidal Properties of a Novel Type of Block Copolymers bearing beta-Dicarbonyl Residues. Universitat Postdam, 2003.
134. Krasia, T.; Soula, R.; Boerner, H. G.; Schlaad, H., Controlled synthesis of homopolymers and block copolymers based on 2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate via RAFT radical polymerisation. *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2003**, (4), 538-539.
135. Quincy, A. Synthesis and caractérisation of functional polymers with controlled architecture and their application as anticorrosion primers. University of New Hampshire, Durham, NH, 2009.

136. Frantz, R.; Durand, J.-O.; Carre, F.; Lanneau, G. F.; Le Bideau, J.; Alonso, B.; Massiot, D., Synthesis and solid-state NMR studies of P-vinylbenzylphosphonic acid. *Chem.--Eur. J.* **2003**, *9* (3), 770-775.
137. Boutevin, B.; Hamoui, B.; Parisi, J.-P.; Ameduri, B., Homopolymerization and copolymerization of salt formed from a new diethyl styrenic phosphonate monomer. *European Polymer Journal* **1996**, *32* (2), 159-63.
138. Popa, A.; Davidescu, C.-M.; Negrea, P.; Ilia, G.; Katsaros, A.; Demadis, K. D., Synthesis and Characterization of Phosphonate Ester/Phosphonic Acid Grafted Styrene-Divinylbenzene Copolymer Microbeads and Their Utility in Adsorption of Divalent Metal Ions in Aqueous Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (6), 2010-2017.
139. Britze, A.; Moosmann, K.; Jaehne, E.; Adler, H.-J.; Kuckling, D., Synthesis of block copolymers modified with phosphonate ester groups using nitroxide-mediated radical polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27* (22), 1906-1912.
140. Ribaut, T.; Oberdisse, J.; Annighofer, B.; Fournel, B.; Sarrade, S.; Haller, H.; Lacroix-Desmazes, P., Solubility and Self-Assembly of Amphiphilic Gradient and Block Copolymers in Supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (5), 836-843.
141. Alfrey, T., Jr.; Price, C. C., Relative reactivities in vinyl copolymerization. *J. Polym. Sci.* **1947**, *2*, 101-6.
142. Katzhendler, J.; Ringel, I.; Karaman, R.; Zaher, H.; Breuer, E., Acylphosphonate hemiketals-formation rate and equilibrium. The electron-withdrawing effect of dimethoxyphosphinyl group. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1997**, (2), 341-349.
143. Company, E. C., AAEM Acetoacetyl Chemistry. *Publication N-319C* **december 1999**.
144. Greenley, R. Z., "Q and e values for free radical copolymerization of vinyl monomers and telogens". In *Polymer Handbook, 4th ed.*, Wiley, Ed. New York, 1999; pp 309-319.
145. Kondo, S.; Ohtsuka, T.; Ogura, K.; Tsuda, K., Convenient synthesis and free-radical copolymerization of p-chloromethylstyrene. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1979**, *13* (6), 767-75.
146. Guyot, B.; Boutevin, B., Determination of the Alfrey-Price coefficients of fluorinated acrylic monomers and morpholinoethyl methacrylate. *European Polymer Journal* **1996**, *32* (6), 751-756.
147. Skeist, I., Copolymerization: the composition distribution curve. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1781-4.
148. Pelaprat, N.; Rigal, G.; Boutevin, B., Methyl polymethacrylate functionalized with phosphonated groups. *European Polymer Journal* **1997**, *33* (3), 263-271.
149. Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Boutevin, B., Vinylidene chloride copolymerization with methyl acrylate by degenerative chain transfer. *ACS Symposium Series* **2003**, *854* (Advances in Controlled/Living Radical Polymerization), 570-585.
150. Benaglia, M.; Rizzardo, E.; Alberti, A.; Guerra, M., Searching for More Effective Agents and Conditions for the RAFT Polymerization of MMA: Influence of Dithioester Substituents, Solvent, and Temperature. *Macromolecules* **2005**, *38* (8), 3129-3140.
151. Schmitt, J.; Blanchard, N.; Poly, J., Controlled synthesis of branched poly(vinyl acetate)s by xanthate-mediated RAFT self-condensing vinyl (co)polymerization. *Polymer Chemistry* **2011**, *2* (10), 2231-2238.
152. Tsunashima, M. K. Y., Viscosity-Molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules. In *Polymer Handbook, 4th ed.*, Wiley, Ed. New York, 1999; pp 1-84.
153. Benaglia, M.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Universal (Switchable) RAFT Agents. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (20), 6914-6915.
154. Benaglia, M.; Chen, M.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Polystyrene-block-poly(vinyl acetate) through the Use of a Switchable RAFT Agent. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *42* (24), 9384-9386.



155. Ezio Rizzardo, G. M., and San H. Thang, RAFT Polymerization in Bulk Monomer or in (Organic) Solution. In *Handbook of RAFT polymerisation*, Christopher, B.-K., Ed. WILEY-VCH: 2008.
156. Feldermann, A.; Toy, A. A.; Phan, H.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C., Reversible addition fragmentation chain transfer copolymerization: influence of the RAFT process on the copolymer composition. *Polymer* **2004**, *45* (12), 3997-4007.
157. Goto, A.; Fukuda, T., Kinetics of living radical polymerization. *Progress in Polymer Science* **2004**, *29* (4), 329-385.
158. Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Mechanism and kinetics of RAFT-based living radical polymerizations of styrene and methyl methacrylate. *Macromolecules* **2001**, *34* (3), 402-408.
159. Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Thiocarbonylthio Compounds [S:C(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R). *Macromolecules* **2003**, *36* (7), 2256-2272.
160. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Third Update. *Aust. J. Chem.* **2012**, *65* (8), 985-1076.
161. Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H., Thiocarbonylthio Compounds (S:C(Z)S-R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z. *Macromolecules* **2003**, *36* (7), 2273-2283.
162. Wang, T.; He, H., Simple and improved preparation of  $\hat{I}\pm$ -oxophosphonate monolithium salts. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179* (10), 2081-2089.
163. Krawczyk, H., A convenient route for monodealkylation of diethyl phosphonates. *Synth. Commun.* **1997**, *27* (18), 3151-3161.
164. Brook, M. A., *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*. John Wiley & Sons: New York, 2000.
165. Leonie, B. S., Perrier, Polymers with Well-Defined End Groups via RAFT – Synthesis, Applications and Postmodifications. In *Handbook of RAFT polymerisation*, Christopher, B.-K., Ed. WILEY-VCH: 2008.
166. DeHoff, R., *Thermodynamics in Materials Science, Second Edition*. CRC Press, Taylor & Francis Group: 2006.
167. Kirby, C. F.; McHugh, M. A., Phase Behavior of Polymers in Supercritical Fluid Solvents. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **1999**, *99* (2), 565-602.
168. Rindfleisch, F.; DiNoia, T. P.; McHugh, M. A., Solubility of Polymers and Copolymers in Supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (38), 15581-15587.
169. Johnston, K. P.; O'Neill, M. L.; Cao, Q.; Fang, R.; Wilkinson, S. P.; Smith, C. D.; Kerschner, J. L.; Jureller, S. H., Solubility of homopolymers and copolymers in carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37* (8), 3067-3079.
170. Andre, P.; Lacroix-Desmazes, P.; Taylor, D. K.; Boutevin, B., Solubility of fluorinated homopolymer and block copolymer in compressed CO<sub>2</sub>. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *37* (2), 263-270.
171. Romack, T. J.; Combes, J. R.; Desimone, J. M., Free-Radical Telomerization of Tetrafluoroethylene in Supercritical Carbon-Dioxide. *Macromolecules* **1995**, *28* (5), 1724-1726.
172. McHugh, M. A.; Garach-Domech, A.; Park, I.-H.; Li, D.; Barbu, E.; Graham, P.; Tsibouklis, J., Impact of fluorination and side-chain length on poly(methylpropenoxyalkylsiloxane) and poly(alkyl methacrylate) solubility in supercritical carbon dioxide. *Macromolecules* **2002**, *35* (17), 6479-6482.
173. Li, S.; Li, Y. Q.; Wang, J. X., Solubility of modified poly(propylene oxide) and silicones in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, *253* (1), 54-60.

174. Andre, P.; Folk, S. L.; Adam, M.; Rubinstein, M.; DeSimone, J. M., Light scattering study of polydimethyl siloxane in liquid and supercritical carbon dioxide. *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108* (45), 9901-9907.
175. Alessi, P.; Ireneo, K.; Angelo, C.; Alessia, F.; Mariarosa, M., Polydimethylsiloxanes in supercritical solvent impregnation (SSI) of polymers. *J. Supercrit. Fluids* **2003**, *27* (3), 309-315.
176. Herbert, M.; Montilla, F.; Galindo, A., The use of pyridine-functionalised polydimethylsiloxane polymers as a supercritical carbon dioxide solubilising support for copper compounds. *Inorganic Chemistry Communications* **2007**, *10* (7), 735-737.
177. Sha, J.; Ober, C. K., Fluorine- and siloxane-containing polymers for supercritical carbon dioxide lithography. *Polym. Int.* **2009**, *58* (3), 302-306.
178. Kilic, S.; Michalik, S.; Wang, Y.; Johnson, J. K.; Enick, R. M.; Beckman, E. J., Effect of grafted Lewis base groups on the phase behavior of model poly(dimethyl siloxanes) in CO<sub>2</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42* (25), 6415-6424.
179. Xiong, Y.; Kiran, E., Miscibility, density and viscosity of poly(dimethylsiloxane) in supercritical carbon dioxide. *Polymer* **1995**, *36* (25), 4817-26.
180. Shen, Z.; McHugh, M. A.; Xu, J.; Belardi, J.; Kilic, S.; Mesiano, A.; Bane, S.; Karnikas, C.; Beckman, E.; Enick, R., CO<sub>2</sub>-solubility of oligomers and polymers that contain the carbonyl group. *Polymer* **2003**, *44* (5), 1491-1498.
181. Kilic, S.; Michalik, S.; Wang, Y.; Johnson, J. K.; Enick, R. M.; Beckman, E. J., Phase behavior of oxygen-containing polymers in CO<sub>2</sub>. *Macromolecules* **2007**, *40* (4), 1332-1341.
182. Sarbu, T.; Styrane, T.; Beckman, E. J., Non-fluorous polymers with very high solubility in supercritical CO<sub>2</sub> down to low pressures. *Nature (London)* **2000**, *405* (6783), 165-168.
183. Park, E. J.; Richez, A. P.; Birkin, N. A.; Lee, H.; Arrowsmith, N.; Thurecht, K. J.; Howdle, S. M., New vinyl ester copolymers as stabilisers for dispersion polymerisation in scCO<sub>2</sub>. *Polymer* **2011**, *52* (24), 5403-5409.
184. Dinoa, T. P.; Conway, S. E.; Lim, J. S.; McHugh, M. A., Solubility of vinylidene fluoride polymers in supercritical CO<sub>2</sub> and halogenated solvents. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38* (21), 2832-2840.
185. Tan, B.; Bray, C. L.; Cooper, A. I., Fractionation of Poly(vinyl acetate) and the Phase Behavior of End-Group Modified Oligo(vinyl acetate)s in CO<sub>2</sub>. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *42* (20), 7945-7952.
186. Harrison, K. L.; da Rocha, S. R. P.; Yates, M. Z.; Johnston, K. P.; Canelas, D.; DeSimone, J. M., Interfacial activity of polymeric surfactants at the polystyrene carbon dioxide interface. *Langmuir* **1998**, *14* (24), 6855-6863.
187. Ribaut, T.; Oberdisse, J.; Annighofer, B.; Stoychev, I.; Fournel, B.; Sarrade, S.; Lacroix-Desmazes, P., SANS study of the self-organization of gradient copolymers with ligand groups in supercritical CO<sub>2</sub>. *Soft Matter* **2009**, *5* (24), 4962-4970.
188. Tassaing, T.; Bellissent-Funel, M. C., The dynamics of supercritical water: A quasielastic incoherent neutron scattering study. *Journal of Chemical Physics* **2000**, *113* (8), 3332-3337.
189. McClain, J. B.; Londono, D.; Combes, J. R.; Romack, T. J.; Canelas, D. P.; Betts, D. E.; Wignall, G. D.; Samulski, E. T.; DeSimone, J. M., Solution Properties of a CO<sub>2</sub>-Soluble Fluoropolymer via Small Angle Neutron Scattering. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (4), 917-18.
190. Bonetti, M.; Ambroise, J. P.; Calmettes, P., A small-angle neutron scattering cell for the study of supercritical fluids at elevated pressure and high temperature: A study of heavy water. *Review of Scientific Instruments* **1999**, *70* (10), 4015-4019.
191. Londono, J. D.; Dharmapurikar, R.; Cochran, H. D.; Wignall, G. D.; McClain, J. B.; Betts, D. E.; Canelas, D. A.; DeSimone, J. M.; Samulski, E. T.; Chillura-Martino, D.; Triolo, R., The morphology of block copolymer micelles in supercritical carbon dioxide by small-angle neutron and X-ray scattering. *Journal of Applied Crystallography* **1997**, *30* (2), 690-695.
192. Koga, T.; Zhou, S. Q.; Chu, B.; Fulton, J. L.; Yang, S.; Ober, C. K.; Erman, B., High-pressure cell for simultaneous small-angle x-ray scattering and laser light scattering measurements. *Review of Scientific Instruments* **2001**, *72* (6), 2679-2685.

193. Lindner, P. Z., T, *Neutrons, X-rays and light Scattering*. North-Holland: Bombannes, France, 2002.
194. Buhler, E.; Dobrynin, A. V.; DeSimone, J. M.; Rubinstein, M., Light-scattering study of diblock copolymers in supercritical carbon dioxide: CO<sub>2</sub> density-induced micellization transition. *Macromolecules* **1998**, *31* (21), 7347-7355.
195. Green, M. L. H., A New Approach to the Formal Classification of Covalent Compounds of the Elements. *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *500* (1-2), 127-148.
196. Yagi, Y.; Saito, S.; Inomata, H., Tautomerization of 2,4-pentanedione in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1993**, *26* (1), 116-18.
197. Stary, J., Introduction. In *the solvent extraction of metal chelates*, Oxford, Ed. 1964; pp 1-3.
198. Hernando, J. M.; Montero, O.; Blanco, C., The Correlation of the Stability-Constants of 1,3-Dicarbonylic Monochelates of Iron(III) with the Acid Dissociation-Constants of the Ligand. *Journal of Solution Chemistry* **1990**, *19* (12), 1191-1197.
199. Heldebrant, D. J.; Jessop, P. G.; Thomas, C. A.; Eckert, C. A.; Liotta, C. L., The Reaction of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) with Carbon Dioxide. *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70* (13), 5335-5338.
200. Ziegler, K. J.; Hanrahan, J. P.; Glennon, J. D.; Holmes, J. D., Producing 'pH switches' in biphasic water-CO<sub>2</sub> systems. *J. Supercrit. Fluids* **2003**, *27* (1), 109-117.
201. Demetriou, M.; Krasia-Christoforou, T., Well-defined diblock copolymers possessing fluorescent and metal chelating functionalities as novel macromolecular sensors for amines and metal ions. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *50* (1), 52-60.
202. Mikulski, C. M.; Karayannis, N. M.; Minkiewicz, J. V.; Pytlewski, L. L.; Labes, M. M., Interactions of neutral phosphonate esters with metal halides. *Inorganica Chimica Acta* **1969**, *3* (4), 523-6.
203. Zurowska, B.; Kalinowska-Lis, U.; Ochocki, J., Coordination properties of diethyl (pyridin-2-ylmethyl)phosphate ligand with chloride transition metal salts. *Mater. Sci.-Pol.* **2010**, *28* (3), 749-755.
204. Burai, L.; Ren, J. M.; Kovacs, Z.; Brucher, E.; Sherry, A. D., Synthesis, potentiometry, and NMR studies of two new 1,7-disubstituted tetraazacyclododecanes and their complexes formed with lanthanide, alkaline earth metal, Mn<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> ions. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37* (1), 69-75.
205. Shimizu, G. *Modelling assisted design and synthesis of highly porous materials for chemical adsorbents*; University of Calgary: Calgary, 2010.
206. Clearfield, A., Coordination chemistry of phosphonic acids with special relevance to rare earths. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, *418* (1-2), 128-138.
207. Freedman, L. D.; Doak, G. O., The Preparation and Properties of Phosphonic Acids. *Chemical Reviews* **1957**, *57* (3), 479-523.
208. Pearson, R. G., Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (22), 3533-&.
209. Hancock, R. D.; Martell, A. E., Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution. *Chem. Rev.* **1989**, *89* (8), 1875-914.
210. Narbutt, J.; Czerwinski, M. In *Computational chemistry in modeling solvent extraction of metal ions*, Marcel Dekker, Inc.: 2004; pp 679-714.
211. Prelesnik, B. V.; Gabela, F.; Ribar, B.; Krstanovic, I., Hexaaquacobalt(II) nitrate. *Cryst. Struct. Commun.* **1973**, *2* (4), 581-3.
212. Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*. 5th edition ed.; Clarendon Press: Oxford, 1984.
213. Kaduk, J. A.; Partenheimer, W., Chemical accuracy and precision in Rietveld analysis: The crystal structure of cobalt(II) acetate tetrahydrate. *Powder Diffraction* **1997**, *12* (1), 27-39.
214. Sanson, N.; Bouyer, F.; Destarac, M.; In, M.; Gerardin, C., Hybrid Polyion Complex Micelles Formed from Double Hydrophilic Block Copolymers and Multivalent Metal Ions: Size Control and Nanostructure. *Langmuir* **2012**, *28* (8), 3773-3782.

215. J. Richard, F. D., P. Lacroix-Desmazes; B. Boutevin Process for dispersion of water-soluble or hydrophilic substances in a supercritical-pressure fluid. 2004.
216. Kersch, C.; van Roosmalen, M. J. E.; Woerlee, G. F.; Witkamp, G. J., Extraction of Heavy Metals from Fly Ash and Sand with Ligands and Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39* (12), 4670-4672.
217. Tian, J.; Yang, H.-J.; Wang, W.; Kim, H., Metal Ions Extraction from Solid Matrix in Supercritical Carbon Dioxide with DMBP as Chelating Ligand. *Clean: Soil, Air, Water* **2010**, *38* (5-6), 543-547.
218. Johnston, K. P.; da Rocha, S. R. P., Colloids in supercritical fluids over the last 20 years and future directions. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *47* (3), 523-530.
219. Psathas, P. A.; Sander, E. A.; Ryoo, W.; Mitchell, D.; Lagow, R. J.; Lim, K. T.; Johnston, K. P., Interfacial studies of the formation of microemulsions of water in carbon dioxide with fluorinated surfactants. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2002**, *23* (1-3), 81-92.
220. Fulton, J. L.; Pfund, D. M.; McClain, J. B.; Romack, T. J.; Maury, E. E.; Combes, J. R.; Samulski, E. T.; Desimone, J. M.; Capel, M., Aggregation of Amphiphilic Molecules in Supercritical Carbon-Dioxide - a Small-Angle X-Ray-Scattering Study. *Langmuir* **1995**, *11* (11), 4241-4249.
221. Benaissi, K.; Johnson, L.; Walsh, D. A.; Thielemans, W., Synthesis of platinum nanoparticles using cellulosic reducing agents. *Green Chemistry* **2010**, *12* (2), 220-222.
222. Darvishi, D.; Haghshenas, D. F.; Alamdari, E. K.; Sadrnezhad, S. K.; Halali, M., Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy* **2005**, *77* (3-4), 227-238.
223. Severac, R.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., Reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) copolymerization of vinylidene chloride and methyl acrylate. *Polym. Int.* **2002**, *51* (10), 1117-1122.
224. Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Living free radical polymerization with reversible addition - fragmentation chain transfer (the life of RAFT). *Polym. Int.* **2000**, *49* (9), 993-1001.
225. Hatada, K.; Kitayama, T., *NMR Spectroscopy of Polymers*. Springer: 2004.
226. Bevington, J. C.; Huckerby, T. N., Studies of end-groups in polystyrene using H-1 NMR. *European Polymer Journal* **2006**, *42* (6), 1433-1436.
227. Bovey, F. A., Polymer Nmr Spectroscopy .6. Methyl Methacrylate-Styrene and Methyl Methacrylate-Alpha-Methylstyrene Copolymers. *J. Polym. Sci.* **1962**, *62* (173), 197-209.
228. Hirai, H.; Tanabe, T.; Koinuma, H., Polymerization of Coordinated Monomers .14. Systematic Deviations from Alternating Regulation in Co-Polymerization of Methyl-Methacrylate with Styrene in the Presence of Metal-Halides. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1979**, *17* (3), 843-857.
229. Nishioka, A.; Ashikari, N.; Kato, Y., Proton Magnetic Resonance Spectra of Styrene-Methylmethacrylate Copolymer in Ccl4 Solution. *J. Polym. Sci.* **1962**, *62* (173), S10-S12.
230. Kato, Y.; Ashikari, N.; Nishioka, A., A High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Study of the Styrene-Methylmethacrylate Copolymer. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1964**, *37* (11), 1630-1634.
231. Ito, K.; Yamashit, Y., Nmr Study of Styrene-Methyl Methacrylate Copolymer Obtained by Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* **1965**, *3* (8pb), 625-630.
232. Charleux, B.; Nicolas, J.; Dire, C.; Mueller, L.; Belleney, J.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Magnet, S.; Couvreur, L., Living character of polymer chains prepared via nitroxide-mediated controlled free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of a small amount of styrene at low temperature. *Macromolecules* **2006**, *39* (24), 8274-8282.
233. Gross, J.; Sadowski, G., Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40* (4), 1244-1260.

234. Gross, J.; Sadowski, G., Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (5), 1084-1093.
235. Tumakaka, F.; Gross, J.; Sadowski, G., Modeling of polymer phase equilibria using Perturbed-Chain SAFT. *Fluid Phase Equilibria* **2002**, *194-197*, 541-551.
236. Tumakaka, F. Modellierung von Phasengleichgewichten in Copolymer-Systemen mit polaren und assoziierenden Monomeren. University of Dortmund, Dortmund, 2004.
237. Tomisic, V.; Simeon, V., Ion association in aqueous solutions of strong electrolytes: a UV-Vis spectrometric and factor-analytical study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1* (2), 299-302.
238. Joseyphus, R. J.; Matsumoto, T.; Takahashi, H.; Kodama, D.; Tohji, K.; Jeyadevan, B., Designed synthesis of cobalt and its alloys by polyol process. *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, *180* (11), 3008-3018.
239. Wiebe, R., The binary system carbon dioxide-water under pressure. *Chemical Reviews* **1941**, *29* (3), 475-481.
240. Sabirzyanov, A. N.; Shagiakhmetov, R. A.; Gabitov, F. R.; Tarzimanov, A. A.; Gumerov, F. M., Water Solubility of Carbon Dioxide under Supercritical and Subcritical Conditions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering (Translation of Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii)* **2003**, *37* (1), 51-53.
241. Sabirzyanov, A. N.; Il'in, A. P.; Akhunov, A. R.; Gumerov, F. M., Solubility of water in Supercritical carbon dioxide. *High Temperature* **2002**, *40* (2), 203-206.
242. King, A. D., Jr.; Coan, C. R., Solubility of water in compressed carbon dioxide, nitrous oxide, and ethane. Evidence for hydration of carbon dioxide and nitrous oxide in the gas phase. *J. Amer. Chem. Soc.* **1971**, *93* (8), 1857-62.
243. King, M. B.; Mubarak, A.; Kim, J. D.; Bott, T. R., The Mutual Solubilities of Water with Supercritical and Liquid Carbon-Dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **1992**, *5* (4), 296-302.
244. Takebayashi, Y.; Mashimo, Y.; Koike, D.; Yoda, S.; Furuya, T.; Sagisaka, M.; Otake, K.; Sakai, H.; Abe, M., Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Water-in-Supercritical CO<sub>2</sub> Microemulsion as a Function of Water Content. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (30), 8943-8949.
245. Ehrhardt, C.; Gjikaj, M.; Brockner, W., Thermal decomposition of cobalt nitrate compounds: Preparation of anhydrous cobalt(II)nitrate and its characterisation by Infrared and Raman spectra. *Thermochimica Acta* **2005**, *432* (1), 36-40.
246. Cseri, T.; Bekassy, S.; Kenessey, G.; Liptay, G.; Figueras, F., Characterization of metal nitrates and clay supported metal nitrates by thermal analysis. *Thermochimica Acta* **1996**, *288* (1-2), 137-154.

**RÉSUMÉ :** Cette étude porte sur la décontamination de matrices textiles en milieu CO<sub>2</sub> dense (CO<sub>2</sub> liquide ou CO<sub>2</sub> supercritique). Elle s'inscrit dans le cadre de la décontamination des textiles utilisés dans l'industrie nucléaire. Le CO<sub>2</sub> dense est proposé comme alternative au milieu aqueux utilisé dans le procédé actuel et qui génère une importante quantité d'effluents aqueux contaminés nécessitant un post-traitement. Le contaminant étudié est le cobalt qui peut se présenter sous forme ionique ou particulaire. L'extraction du cobalt en milieu CO<sub>2</sub> dense est assurée par un additif : un tensioactif macromoléculaire CO<sub>2</sub>-phile/CO<sub>2</sub>-phobe complexant. Plusieurs familles d'additifs ont été synthétisées par polymérisation radicalaire contrôlée : des copolymères à gradient comportant des motifs CO<sub>2</sub>-philes, siliciés ou fluorés, et des motifs CO<sub>2</sub>-phobes complexants de types acétoacétoxy, diéthylphosphonates ou acides phosphoniques. Le comportement de ces copolymères dans le CO<sub>2</sub> dense a été évalué grâce à la détermination des diagrammes de phases copolymère-CO<sub>2</sub> (par la mesure du point de trouble) et grâce à l'étude de leur auto-organisation dans le CO<sub>2</sub> dense (par diffusion de neutrons aux petits angles). Les copolymères fluorés se sont avérés être les plus avantageux en termes de solubilité. Néanmoins, les copolymères siliciés présentent une solubilité compatible avec le procédé et ils constituent donc une alternative intéressante pour éviter la présence de fluor gênant pour le conditionnement des déchets nucléaires. L'étude de la complexation du cobalt par les copolymères (par spectrométrie UV-visible et par torche à plasma couplée à un spectromètre d'émission atomique) a permis d'établir des relations entre le type de motif complexant et l'affinité avec le cobalt. La solubilité dans le CO<sub>2</sub> dense de ces complexes copolymères-cobalt est comparable à celle des copolymères seuls. De plus, l'étude de l'auto-organisation en milieu CO<sub>2</sub> dense a révélé un faible taux d'agrégation des complexes copolymères-cobalt. Enfin, les copolymères synthétisés ont été mis en œuvre dans les procédés de décontamination particulaire et ionique. Dans le cas du procédé de décontamination ionique, l'emploi du copolymère à gradient poly(acrylate de 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodécyle-co-diacide vinylbenzylphosphonique) a permis d'atteindre environ 70% de décontamination grâce à la formation d'une microémulsion d'eau dans le CO<sub>2</sub> dense. L'efficacité du procédé de décontamination a été portée à 97% grâce à l'emploi de pyridine comme tiers additif.

---

**TITLE :** Synthesis of novel complexing macromolecular surfactants and study of their interactions with cobalt for the development of a decontamination process of textiles in dense CO<sub>2</sub> medium

---

**ABSTRACT :** This study is about textile decontamination in dense CO<sub>2</sub> (liquid CO<sub>2</sub> or supercritical CO<sub>2</sub>). The study is carried out in the framework of decontamination of textile used in the nuclear industry. The dense CO<sub>2</sub> offers an alternative to aqueous medium used in the current process which generates a huge quantity of contaminated aqueous effluent requiring a post-treatment. Cobalt is the targeted contamination and can be found as ionic species or particles. The cobalt extraction in dense CO<sub>2</sub> is achieved with an additive : a complexing CO<sub>2</sub>-philic/CO<sub>2</sub>-phobic macromolecular surfactant. Several types of additives were synthesized by controlled free radical polymerization : gradient copolymers made with CO<sub>2</sub>-philic groups (silicone-based or fluorinated moieties) and CO<sub>2</sub>-phobic complexing groups (acetoacetoxy, diethylphosphonate or phosphonic acid moieties). The copolymer behavior in dense CO<sub>2</sub> was determined by phase diagram measurements (cloud point method) and their self-assembly in dense CO<sub>2</sub> was investigated by small angle neutron scattering. The fluorinated copolymers were found advantageous in terms of solubility. Nevertheless, the silicone-based copolymers showed solubilities which are compatible with the process, therefore they are a good alternative to avoid fluorinated compounds which are unwanted in the conditioning of nuclear wastes. The study of cobalt complexation by the copolymers (UV-vis spectroscopy and inductively coupled plasma-mass spectroscopy) established relations between the type of complexing group and the affinity with the cobalt. The solubility of copolymer-cobalt complexes in dense CO<sub>2</sub> is similar to those of copolymers. Moreover, the self-assembly study of the complex revealed a low aggregation. Finally, the synthesized copolymers were used in particle or ionic decontamination processes. In the case of ionic decontamination process, a rate of 70% of decontamination was reached with the use of gradient copolymer poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate-co-vinylbenzylphosphonic diacid) which allowed the formation of water-in-CO<sub>2</sub> microemulsion. The efficiency of the decontamination process was even improved up to 97% with the addition of pyridine in the process.

---

**DISCIPLINE**

**CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE DES MATERIAUX**

---

**MOTS-CLES :** copolymères à gradient, polymérisation radicalaire contrôlée, CO<sub>2</sub> supercritique, diagramme de phases, diffusion de neutrons aux petits angles, extraction, décontamination, microémulsion

---

**ÉTABLISSEMENT**

**ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER**

Institut Charles Gerhart – UMR5253 CNRS/UM2/ENSCM/UM1

Ingénierie et Architectures Macromoléculaires

École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'École Normale

34296 Montpellier Cedex 5, France