

N° d'ordre : 12/2004-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE



MEMOIRE

Présenté Pour l'obtention du diplôme de :

MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par : **M^r BENOSMANE NADJIB**

Sujet :

Immobilisation d'une amine sur une membrane cellulosique

Soutenu publiquement le 21 / 09 /04, devant le jury composé de :

M. M. MOUZALI	Professeur (U.S.T.H.B.)	Président
M^{me}. B. BOUTEMEUR	Maître de conférences (U.S.T.H.B.)	Directeur de Thèse
M. M. HAMDI	Professeur (U.S.T.H.B.)	Examineur
M^{me} F. ADDOUN	Professeur (U.S.T.H.B.)	Examineur
M. M. AMARA	Docteur Chargé de recherche (U.S.T.H.B.)	Examineur

REMERCIEMENTS

Le travail exposé dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Chimie Organique Appliquée (équipe hétérocycles) de l'USTHB sous la direction de Monsieur le Professeur Maamar HAMDI, Je le remercie pour ces précieux conseils et surtout de m'avoir initié à la chimie avec une disponibilité permanente. Nous avons eu la chance de pouvoir bénéficier de sa très grande expérience en la matière : je suis aujourd'hui très heureux de pouvoir lui exprimer ma profonde gratitude.

M^{me} Baya –BOUTEMEUR, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et témoignage pour avoir dirigé mes recherches avec intérêt et enthousiasme. Je la remercie également pour ces précieux conseils.

Monsieur M.MOUZALI, Professeur à l'U.S.T.H.B, nous fait l'honneur de présider le jury, je lui adresse ici mes plus sincères remerciements.

Je remercie chaleureusement Monsieur M.HAMDI, Professeur à l'U.S.T.H.B d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes sincères remerciements à Madame F.ADDOUN Professeur à l'U.S.T.H.B pour sa participation à ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur M.AMARA, Docteur à L'U.S.T.H.B d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Enfin, mes remerciements à tous les membres du laboratoire pour l'ambiance amicale que j'ai trouvé parmi eux.

Je remercie le centre de recherche (CRAPC) pour m'avoir permis de réaliser quelques analyses.

Sommaire

Introduction générale

Partie A

Mise au point bibliographique

Chapitre (A) I

CELLULOSE

<i>I.1 Définition</i>	2
<i>I.2 L'extraction de la cellulose</i>	2
<i>I.3 Structure et propriétés de la cellulose</i>	3
<i>I.4 Réactivité de la cellulose</i>	4
<i>Bibliographie</i>	6

Chapitre (A) II

NITRO CELLULOSE (NC)

<i>II.1 Définition</i>	8
<i>II.2 Préparation</i>	8
<i>II.3 Les applications de la NC</i>	9
<i>II.4 Dégradation de la NC</i>	9
<i>II.4.1 Décomposition thermique de la NC</i>	10
<i>II.4.2 Décomposition de la NC par oxydation</i>	12
<i>II.4.3 Décomposition de la NC par photo-dégradation</i>	13
<i>II.5 Instabilité de la NC</i>	13
<i>II.6 Méthodes actuelles de la destruction de la NC</i>	13
<i>II.7 Méthodes d'analyse de la NC</i>	14
<i>II.7.1 Analyse de la NC par spectroscopie FTIR</i>	14
<i>II.7.2 Analyse par dosage de l'azote</i>	15
<i>II.7.3 Estimation d'azote par des propriétés explosifs</i>	15
<i>II.7.4 Analyse par chromatographie sur gel perméable</i>	16
<i>II.7.5 Analyse par viscosimétrie</i>	16
<i>Bibliographie</i>	18

Chapitre (A) III

RAYONNEMENT GAMMA

<i>III.1 Interaction matière/ radiations ionisants</i>	21
<i>III.1.1 Généralités</i>	21
<i>III.1.2 Interaction photon / matière</i>	22
<i>III.1.2.1 L'effet photoélectrique</i>	23
<i>III.1.2.2 La diffusion Compton</i>	24
<i>III.1.2.3 La création d'une paire électron-positron</i>	24
<i>III.2 Radiolyse de l'eau</i>	24
<i>III.3 Interactions polymère / rayonnements</i>	26
<i>III.3.1 Comportement des polymères sous irradiation sous</i> <i>Atmosphère désaérée</i>	26
<i>III.3.1.a Réticulation et coupure de chaîne</i>	27
<i>III.3.1.b Dégagement de produits volatiles</i>	28
<i>III.3.1.c Destruction des cristallites</i>	30
<i>III.3.2 Comportement des polymères sous irradiation sous</i> <i>Atmosphère aérée</i>	31
<i>III.3.2.a processus d'oxydation</i>	31
<i>III.3.2.b Effet post irradiation</i>	32
<i>III.4 Résistance de polymères aux rayonnements</i>	32
<i>III.4.1 Groupements chimiques et facteurs de stabilité</i> <i>Aux rayonnements</i>	32
<i>III.4.2 Groupement chimique radio- sensible</i>	33
<i>III.4.3 facteurs de stabilité à l'oxydation</i>	34

Partie B

Chapitre (B) I

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA NC

<i>I. Synthèse de la NC</i>	35
<i>I.1 Mode opératoire</i>	35
<i>I.2 Caractérisation de la NC</i>	35
<i>I.2-a Etude par spectroscopie FTIR</i>	35
<i>Résultats et discussion</i>	35
<i>I.2-b Analyse élémentaire</i>	39
<i>Résultats et discussion</i>	40
<i>I.3 Conclusion</i>	42
<i>Bibliographie</i>	43

Chapitre (B)II

DEGRADATION DE LA NC A L'AIR LIBRE

<i>II.1 La dégradation d'un polymère</i>	44
<i>II.2 La dégradation de la NC à l'air libre</i>	44
<i>II.3 Récupération du résidu de la NC après la dégradation</i>	45
<i>II.4 Analyse de résidu par FTIR</i>	45
<i>Résultats et discussion</i>	45
<i>II.5 Analyse de résidu par CHN</i>	49
<i>II.6 Conclusion</i>	52

Chapitre (B) III

IRRADIATION DE LA NC SOUS RAYONNEMENT GAMMA

<i>III.1 Partie pratique</i>	55
<i>III.2 Mode opératoire</i>	55
<i>III.3 Résultats et discussion</i>	55
<i>III.4 Conclusion</i>	63
<i>Bibliographie</i>	64

Partie C

Chapitre (C) I

MEMBRANES MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

<i>I.1 Définition</i>	68
<i>I.2 Matière première pour la fabrication des membranes</i>	68
<i>I.3 Méthode de préparation des membranes</i>	69
<i>I.3.1 Processus d'inversion de phase</i>	69
<i>I.3.2 Méthode pour la préparation des membranes dynamiques</i>	71
<i>I.3.3 Méthode par immersion</i>	71
<i>I.3.4 Membrane à particules</i>	71
<i>I.3.5 Membrane par réaction chimique</i>	71
<i>I.3.6 Polycondensation à l'interface d'un support pore</i>	71
<i>I.3.7 Par modification de la surface</i>	72
<i>I.4 Mécanisme de formation d'une membrane</i>	72
<i>I.5 Caractéristiques d'une membrane de la NC</i>	73
<i>I.6 Utilisation des plastifiants</i>	73
<i>I.7 L'effet de LiCl et le polyéthylène glycol (PEG) sur</i> <i>La morphologie des membranes</i>	74
<i>I.8 Fabrication des membrane à l'échelle de laboratoire</i>	75
<i>I.8.a Membrane sans LiCl</i>	75
<i>I.8.b Membrane avec LiCl</i>	75
<i>I.9 Etude par La microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	76
<i>I.10 Caractérisation des membranes</i>	76
<i>I.10.1 La taille moyenne du pore</i>	76
<i>I.10.2 Calcul des diamètre des pores par diffusion</i>	77
<i>I.11 Propriétés des membranes</i>	77
<i>I.11.1 Capacité d'échange</i>	77
<i>I.11.2 Taux de gonflement</i>	78
<i>I.11.3 Mesure de la porosité</i>	78
<i>I.11.4 Mesure de l'angle de contact</i>	79
<i>I.12 Etude de l'adsorption sur les membranes</i>	79
<i>I.13 Etude de l'adsorption de l'eau sur une membrane cellulosique</i>	81
<i>I.14 Application des membranes</i>	82
<i>Bibliographie</i>	84

Chapitre (C) II

PREPARATION ET CARACTERISATION DES MEMBRANE A BASE DE LA NC

<i>II.1 Préparation des membranes</i>	88
<i>II.1.1 Mode opératoire</i>	88
<i>II.1.2 Addition du plastifiant</i>	88
<i>II.2 Etude de l'effet du plastifiant et de sel inorganique (LiCl) sur la</i> <i>morphologie de la membrane par FTIR et M E à Balayage</i>	89
<i>II.2.1 Résultats et discussion</i>	90
<i>II.3 Etude par FTIR</i>	91
<i>II.4 Etude par la Microscopie Electronique à Balayage</i>	93
<i>II.5 Etude de l'effet d'addition d'un non solvant et la différence</i> <i>de temps d'évaporation sur la morphologie de la membrane de NitroCellulose</i> <i>par la M E.B</i>	94
<i>II.5.1 Résultats et discussion</i>	95

<i>II.6 Etude de phénomène d'adsorption d'eau sur la membrane de NC par spectroscopie Infra Rouge (FTIR).....</i>	<i>99</i>
<i>II.6.1 Mode opératoire.....</i>	<i>99</i>
<i>II.6.2 Résultats et discussion.....</i>	<i>100</i>
<i>II.6.3 Conclusion.....</i>	<i>102</i>
<i>Bibliographie</i>	<i>104</i>

Partie D

Chapitre (D) I

IMMOBILISATION

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

<i>I.1 Introduction.....</i>	<i>108</i>
<i>I.2 Méthodes d'immobilisation</i>	<i>108</i>
<i>I.2.1 Immobilisation par inclusion</i>	<i>109</i>
<i>I.2.2 Immobilisation par adsorption</i>	<i>109</i>
<i>I.2.3 Immobilisation par liaison covalente.....</i>	<i>110</i>
<i>I.2.4 Immobilisation par un intermédiaire.....</i>	<i>111</i>
<i>I.3 L'effet de l'immobilisation sur l'activité du biocatalyseur</i>	<i>112</i>
<i>Bibliographie</i>	<i>113</i>

Chapitre (D) II

IMMOBILISATION PAR INCLUSION SUR UNE MEMBRANE DE NC

<i>II.1 Choix du biocatalyseur</i>	<i>117</i>
<i>II.2 choix de la méthode d'immobilisation</i>	<i>119</i>
<i>II.3 technique d'immobilisation</i>	<i>120</i>
<i>II.4 Etude de l'activité de la thiamine supportée.....</i>	<i>121</i>
<i>II.4.1 résultats et discussion</i>	<i>123</i>
<i>II.5 Etude de la perte de la thiamine dans le milieu réactionnel</i>	<i>124</i>
<i>II.5.1 Mode opératoire</i>	<i>125</i>
<i>II.5.2 Résultats et discussion</i>	<i>125</i>
 <i>CONCLUSION GENERALE</i>	 <i>128</i>
<i>Appareillage</i>	<i>129</i>

Abréviation

RX : *diffraction des rayons X.*

NC : *Nitro Cellulose*

C6 : *carbone N° 6 sur le motif de l'anhydroglucose*

NG : *Nitro Glycérine*

FTIR : *Infra Rouge à Transformée de fourier*

UV : *ultra violet*

THF : *tétra hydro furane*

SI : *système international*

PH : *polymère*

DS : *Degré de Substitution*

CHN : *analyse élémentaire des éléments C, H, N, O*

Mb : *membrane*

B.B : *Benzoite de Benzyle*

ME à B : *Microscopie Electronique à Balayage*

pH : *potentiel de l'hydrogène*

CA : *Acétate de Cellulose*

Tg : *taux de gonflement*

M : *poids moléculaire*

R : *taux de rejet d'un corps dissous*

HPLC : *chromatographie liquide à haute pression*

INTRODUCTION

Introduction :

La grande spécificité d'action des bio-catalyseurs et les conditions très douces dans lesquelles ils opèrent, leur confère un avantage certain sur les catalyseurs chimique ordinaires. Mais l'addition d'un biocatalyseur en faible quantité dans un milieu réactionnel, et sa grande instabilité en solution, ne permet pas sa récupération dans des conditions économiques acceptables. Dans les procédés industriels souvent le biocatalyseur est détruit en fin de cycle. L'immobilisation sur support insoluble permet de remédier à ces inconvénients, en effet le biocatalyseur supporté travaille en continu sur de longues périodes, avec des pertes limitées d'activité catalytique.

Les membranes polymériques sont actuellement utilisées dans des domaines très variés de l'industrie, elles servent particulièrement comme support d'immobilisation de catalyseur pour de nombreuses réactions chimiques.

Dans le cadre de notre travail, nous avons synthétisé la nitrocellulose (NC) à partir de coton hydrophile. Ce polymère est caractérisé par différentes méthodes d'analyses : FTIR, CHN.

Vu l'intérêt de ce dernier (NC) dans l'industrie, une étude de dégradation à l'air libre et par irradiation sous rayonnement gamma a été réalisée.

Nous avons préparé des membranes à base de ce polymère, la microscopie électronique à balayage (MEB) est employée pour examiner l'hétérogénéité de la surface de la membrane. Pour rendre les membranes poreuses nous avons repris leur préparation en introduisant un électrolyte (LiCl) appelé agent de porosité. Une étude détaillée des effets de l'addition de LiCl et du temps d'évaporation du solvant sur ces membranes a été effectuée. Pour évaluer la biocompatibilité de la membrane à base de la NitroCellulose, nous avons étudié l'adsorption de l'eau sur cette membrane en utilisant l'infra rouge comme moyen d'analyse. Cette étude montre que la membrane présente une grande affinité pour l'eau.

Une étude sur l'immobilisation par inclusion d'une amine (catalyseur) sur la membrane de la NC a été réalisée, l'activité du catalyseur supportée est étudiée par chromatographie liquide HPLC.

Partie A

Cellulose et Nitro Cellulose

Mise au point bibliographique

Chapitre A I : Cellulose

I/ LA CELLULOSE :

I.1/ DEFINITION :

La cellulose est une matière naturelle très abondante, découverte par **Auselonne Payen [1]** à partir des plantes vertes depuis environ 150 années.

La cellulose se forme sur les parois cellulaires des plantes terrestres et marines. Jusqu'à nos jours la synthèse de la cellulose à l'échelle du laboratoire est impossible , le coton reste la source naturelle qui permet d'avoir de la cellulose pure (~98%) contenant environ 3500 motifs de glucose, elle peut provenir aussi à partir du bois mais celle-ci contient moins de motifs de glucose (1000).

La cellulose à l'état naturel n'est pas pure elle est associée à d'autres substances telles que la lignine et l'hémicellulose .

L'hémicellulose est un polysaccharide extrait à partir des plantes par une solution aqueuse alcaline, elle présente un groupe complexe de pentosane et d'hexosane. La lignine est un polymère aromatique à haute réticulation, ne présentant pas des séquences régulières parce qu'elle est formée par des réactions de condensation radicalaire.

On montre dans la littérature [1].que le bois contient entre 40-50% de cellulose 15 à 35% de lignine et 25-40% de l'hémicellulose.

I.2/ L' EXTRACTION DE LA CELLULOSE

Sauf pour la cellulose de coton, généralement pure, l'isolation de la cellulose à partir de matériaux végétaux exige l'élimination des substances solubles, de la lignine et des

hémicelluloses.

Les méthodes utilisées pour l'isolation et la caractérisation de la cellulose, permettent de séparer les autres constituants par des procédés d'extraction et de solubilisation, le résidu finale est constitué essentiellement de cellulose. L'étape la plus importante est l'enlèvement de la lignine, et de ce fait , l'isolation de la cellulose devient un procédé de délignification. Ces procédés de délignification éliminent une partie des hémicelluloses en même temps que la lignine.

Ce procédé chimique est utilisé pour séparer les fibres de cellulose des parois cellulaires [4].

I.3/ STRUCTURE ET PROPRIETES DE LA CELLULOSE

La cellulose est un polymère d'unités de D-glucopyranosyles liées par des liaisons β -1,4. Ces liaisons permettent la formation d'un polymère rigide ou semi rigide donnant ainsi la forme fibreuse de la cellulose [2] .

Ce polymère naturel est une matière semi cristalline présentant alternativement des zones cristallines et des zones amorphes .

En effet, la diffraction RX montre l'existence de deux parties, une partie cristalline avec un arrangement de molécules régulières dans l'espace et une deuxième partie désordonnée avec un arrangement non régulier dans l'espace (amorphe), ces deux formes ont une grande influence sur les propriétés physiques des fibres de la cellulose .

Les régions amorphes sont accessibles aux réactifs ce qui leur donnent une grande réactivité, par contre la partie cristalline ayant des liaison hydrogènes est inaccessible aux réactifs [3] .

On montre dans la littérature que la cellulose peut présenter plusieurs états polymorphiques après modification par un traitement chimique (cellulose I,II).

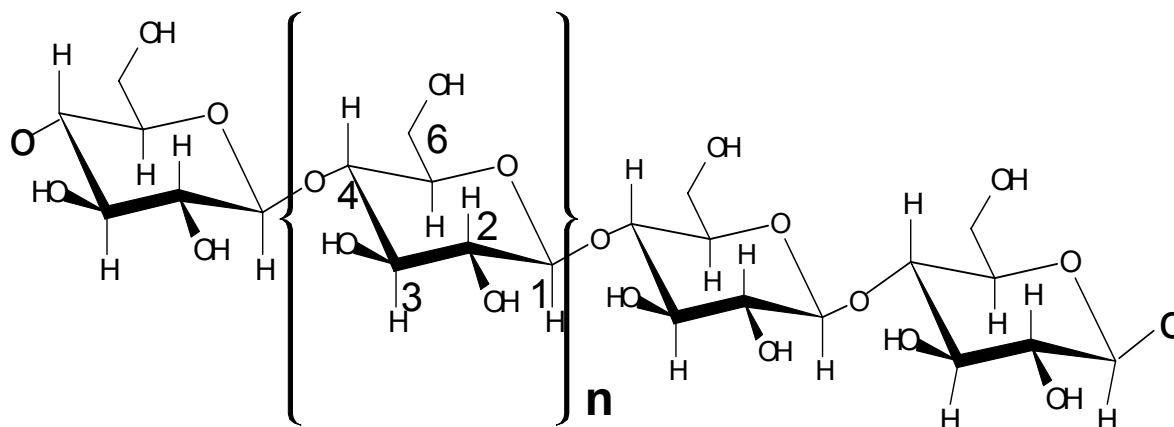
La nature cristalline de la cellulose I et II est caractérisée par RX et par spectrométrie (IR, Raman). La différence entre la cellulose I et II s'explique par la nature de la liaison hydrogène inter – intra moléculaire dans les chaînes de la cellulose, en effet la cellulose I est un mono clinique avec les paramètres de la maille : $a=0.935\text{nm}$, $b=1.03\text{nm}$ (l'axe des fibres), $c=0.79$ et $\beta=96^\circ$, cette unité contient deux chaînes, par contre la cellulose II est un mono clinique avec les paramètres de la maille $a=0.8\text{nm}$, $b=1.03\text{nm}$ (l'axe des fibres), $c=0.9\text{nm}$ et $\beta=117^\circ$ elle contient également deux chaînes, seulement dans le cas de la cellulose I la

polarité des deux chaînes est parallèle alors qu'elle est anti - parallèle dans la cellulose II [5,6].

D'après **W.N.Howorth**, deux des trois groupes OH de chaque motif du glucose se trouvent engagés dans une liaison hydrogène intramoléculaire ce qui explique leur faible réactivité chimique.

J.Mannet et **H.Jmarinan** parviennent à distinguer les bandes d'absorption pour les vibrations OH. Certains groupes font avec l'axe de l'enchaînement macromoléculaire un angle inférieur à 55°, d'autres sont presque perpendiculaires à cette direction.

D'autres études ont montré que la liaison C---O dans l'alcool primaire de la chaîne n'est pas en rotation libre autour de la liaison C₅--C₆ .



Structure de la cellulose

Les longueurs d'ondes correspondantes aux absorptions de la liaison OH sont données dans le tableau-1:

Longueur d'onde $\nu_{OH}(cm^{-1})$	Nature de la liaison hydrogène
3175	intermoléculaire
3305	// //
3350	// //
3447	intramoléculaire
3488	// //

Tableau-1 :

Bandes d'absorption IR observées dans le cas de la cellulose

Pour les diverses variétés de la cellulose, la fonction alcool primaire est engagée dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

I.4/ REACTIVITE DE LA CELLULOSE :

Les produits de réaction d'un polysaccharide ayant un poids moléculaire élevé telle que la cellulose, seront plus complexes que ceux d'un simple sucre comme le

D-glucose. Sachant qu'une molécule de cellulose peut contenir environ 600 groupements hydroxyles.

Les dérivés cellulosiques sont des produits de réactions partielles, en effet, après une réaction il en reste toujours quelques groupes d'hydroxyles non substitués, ceci peut s'expliquer par:

- l'accessibilité du réactif au polymère, sachant qu'en solution, toutes les unités de base sont supposées entièrement accessibles et que les dérivés préparés en solution seront plus uniformes que ceux obtenus par réaction sur la fibre de cellulose solide. En effet dans ce cas, seuls les groupes hydroxyles atteints par le réactif seront substitués, la réaction sera localisée à la surface extérieure de la fibre dans un milieu non mouillant.

- Le second facteur réside dans le fait que tous les groupes hydroxyles accessibles ne possèdent pas la même réactivité. Les trois groupes hydroxyles dans les motifs n'ont pas la même réactivité. Les vitesses des réactions relatives ne sont pas identiques pour des réactifs différents. L'effet de substitution d'un groupe hydroxyle sur la réactivité d'un hydroxyle de l'autre unité voisine peut être particulièrement important[4].

Les réactions les plus connues sur la cellulose sont: l'estérification et l'éthérisation .

Ces réactions sont très complexes, en effet il est difficile de déterminer la proportion des fonctions alcools transformées par motif, Cette transformation suit deux sortes de répartition statistique : alternée et non alternée, le dernier cas n'est pas simple, il se réalise lorsque la matière première possède des micro-domaines cristallins où les réactifs ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur.

Dans ces réactions l'expérience a montré que la cellulose complètement desséchée est moins réactive [7]. La vitesse d'estérification sur le OH porté par (C6) est dix fois plus rapide que celle des autres groupes OH.

L'éthérisation sur le OH porté par (C2) est quatre fois plus rapide que sur le OH porté par

(C3) et deux fois plus rapide que sur le OH de (C6).

BIBLIOGRAPHIE :

[1] Nevell, T. P., Zeronian, S. H. Cellulose Chemistry and Its Applications: John Wiley & Sons: Chapter 1 New York, 1985.

[2] MacGregor, E. A., Greenwood, C. T., Polymers in Nature; John Wiley & Sons: New York, 1980.

[3] Sarko, A. In Cellulose: Structure, Modification and Hydrolysis; Young, R. A.; Rowell, R. M., Eds.; Wiley-Interscience: New York, 1986.

[4] Lakhanisky Theresa , Thèse de doctorat, , contribution à l'étude de la réactivité de la cellulose. Belgique , université catholique de louvain, septembre 1972.

[5] Gardner, K. H., Blackwell, J. Biopolymers, 1974, 13, p 1975.

[6] Kolpak, F. J., Blackwell, J. Macromolecules 1976, 9, p 273.

[7] Wu, T. Macromolecule 1980, 13, p 74.

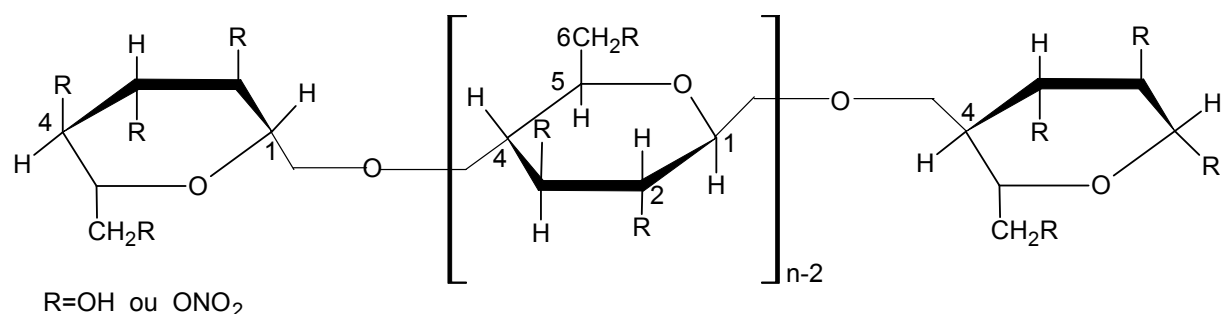
Chapitre A II
Nitro Cellulose
Mise au point bibliographique

A II/ LA NITROCELLULOSE (NC)

II.1/ DIFINITION :

La nitrocellulose fait partie de la famille des esters de nitrate car elle contient le groupe (ONO_2) qui remplace la fonction OH dans la cellulose. Elle a été synthétisée pour la première fois en 1846 [1] .

La formule brute d'un motif correspond à $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-n}(\text{ONO}_2)_n$ où n est le degré de substitution de groupement NO_2 ($0 < n \leq 3$) car le motif qui constitue la cellulose n'a que trois sites ou la nitration est possible .



Structure de la nitrocellulose

Le nom de la nitrocellulose n'est pas correct car dans la nitrocellulose le groupe NO_2 est lié à un oxygène et non pas au carbone il s'agit en fait du nitrate de cellulose.

La nitrocellulose est un polymère instable. Elle se décompose parfois pendant la période plus ou moins longue de stockage.

La décomposition de la nitrocellulose peut s'expliquer par la présence des traces d'acides tels que l'acide nitrique et l'acide sulfurique qui ont été utilisés dans la synthèse.

II.2/ PREPARATION :

La première synthèse de la nitrocellulose utilisant un mélange de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique a été réalisée par F.Schonbein en 1846[1], Cette synthèse est encore utilisée dans l'industrie.

De nouvelles études sur cette synthèse ont été décrites dans la littérature [1-4] .

Le OH de carbone C6 réagit en premier, les deux OH sur le carbone C2, C3 qui réagissent presque avec une même vitesse (OH sur le carbone C2 est plus réactif que le OH sur le carbone C3) [5].

II.3/ LES APPLICATIONS DE LA NITROCELLULOSE :

La nitrocellulose est utilisée dans deux domaines différents : industriel et militaire.

Dans l'industrie, la nitrocellulose est utilisée dans les couches protectrices et décoratives des voitures et des meubles. Dans ces applications, la nitrocellulose contient de 11,8 à 12,2% d'azote par poids, elle est également utilisée dans certaines peintures, les vernis, les films de dosimètre , les filtres biologiques , la fabrication des membranes à usage médical et industriel avec des taux d'azote variant entre 10,8 et 12,1%.

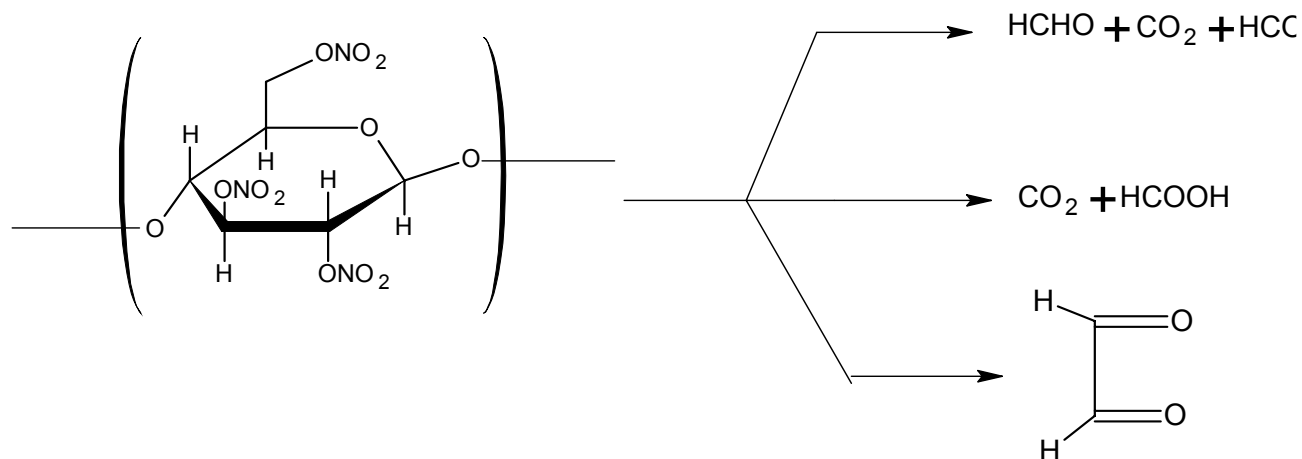
On montre dans la littérature que La nitrocellulose ayant une teneur en azote supérieure à 12,0% possède des caractéristiques explosives très intéressantes pour des applications militaires, en effet elle a été utilisée pour la fabrication de la poudre à canon.

II.4/ DEGRADATION DE LA NITROCELLULOSE :

La nitro cellulose est très instable, elle se décompose pendant le stockage. Abel a montré que les iodures du potassium humidifiés permettent de détecter le dioxyde d'azote qui évolue dans la nitrocellulose et dans d'autres esters de nitrate [3].

En 1869, Alfred Nobel a découvert que les amines telle que la diphenyl amine agissent comme stabilisateur de la nitrocellulose, ces amines diminuent la formation d'oxydes d'azote qui favorisent la décomposition autocatalytique de la NC. Récemment Jun-Ichi Kimura a montré que la diphenyl amine agit en piégeant les radicaux du peroxy[6].

La pyrolyse de la NC a été faite suivant le schéma ci-dessous [7-8] :



Plus tard, ces auteurs ont expliqué la formation de cyanure d'hydrogène (HCN), en supposant la formation d'oximes et d'aldéhyde comme intermédiaire d'une réaction radicalaire [9].

II.4.1/ LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE LA NC :

Durant les dix dernières années, les méthodes d'analyse ont beaucoup évolué, elles permettent de donner des renseignements considérables sur la décomposition de la NC à des températures inférieures à 100°C.

On montre dans la littérature que l'énergie dégagée lors de la décomposition est de l'ordre de 43 kcal/mole (180kJ/mole) si la température est comprise entre 90°C et 100°C et elle est de 25,6 kcal/mole (107kJ/mole) si la température est inférieure à 90°C. On remarque que la proportion de NO/NO₂ augmente avec l'augmentation de la pression, par contre les esters de nitrate autres que la NC tels que la nitroglycérine (NG) donne principalement du NO₂ et ces esters sont toxiques quand ils sont chauffés [10].

Dans certains ouvrages on rapporte que la NC émet une faible lumière quand elle est chauffée dans une atmosphère d'azote [11], le spectre d'émission de la NC montre que les espèces émettant la lumière proviennent des composés carbonylés, les précurseurs possible dans de ces espèces ne peuvent être que des hydroperoxydes et des radicaux peroxy.

En effet, le spectre Electron Spin Résonance (ESR) de la NC chauffée dans l'azote montre la formation des radicaux du peroxy (ROO.) et les radicaux d'iminoxy (==N---O.) suivant le mécanisme ci- dessous : schéma-1

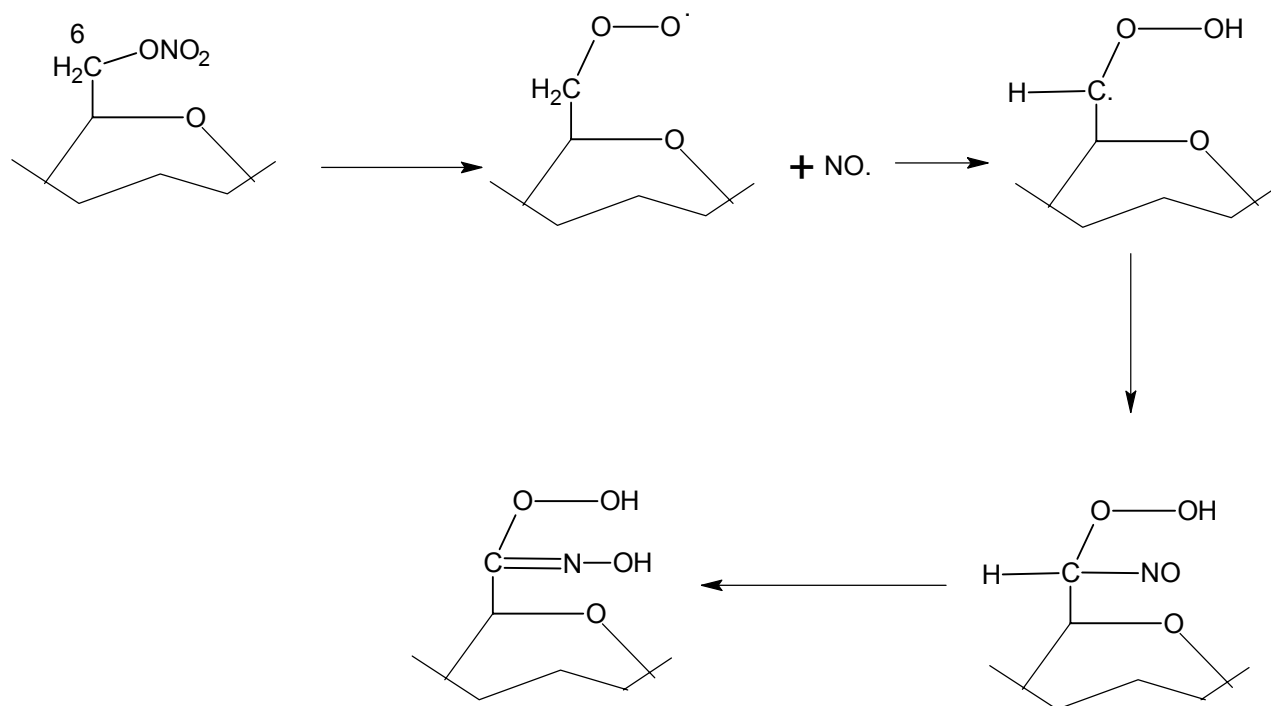


Schéma-1

Les radicaux iminoxy sont formés par oxydation d'oxime lequel est obtenu à partir de la conversion des composés nitroso [11]. Ces radicaux sont stables ils peuvent être détectés après refroidissement à la température ambiante [12].

Nous remarquons que les oximes hydroperoxydes agissent comme un initiateur pour la décomposition de la NC.

Le spectre de masse de la NC révèle la présence de molécules d'eau en quantités considérables formées selon le schéma II (ce résultat est dû essentiellement au C₆ car c'est lui qui est apte à porter la fonction nitrate).

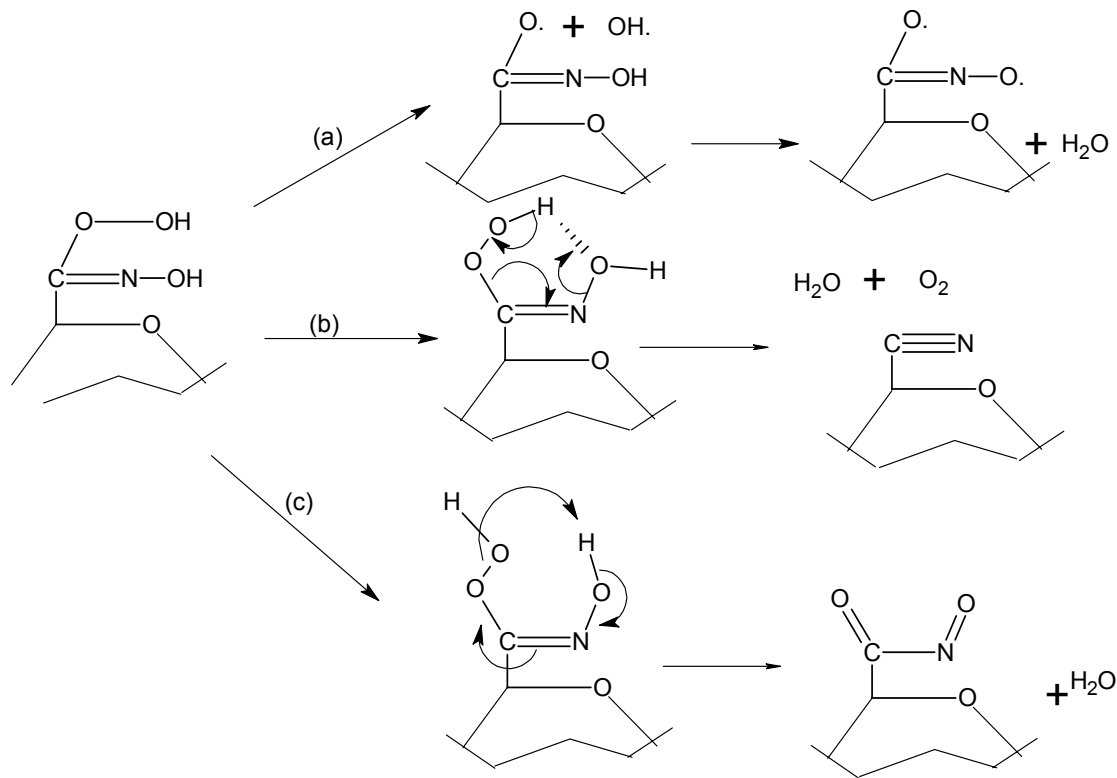


Schéma II

II.4.2/ DECOMPOSITION DE NC PAR OXYDATION :

Jun-Ichi Kimura a étudié l'effet de l'oxygène sur la décomposition de la NC [12], ce phénomène peut s'expliquer par la présence des hydroperoxyde accumulés pendant l'oxydation, en effet leur présence a été vérifiés par FTIR, par la présence de deux pics d'absorption à 3580 cm^{-1} et à 3660 cm^{-1} attribués aux hydroperoxydes.

L'étude de dégradation de la NC par des rayons UV, a fait l'objet de plusieurs travaux. On montre qu'après exposition aux rayons UV, les films de la NC perdent leurs propriétés mécaniques ainsi que leur couleur, ceci est due à la formation des groupes carbonyles et des produits gazeux.

L'irradiation par UV (253 nm) sur des échantillons de NC ayant des taux d'azote de 10,84 à 11,9% entraîne une diminution du poids moléculaire de la NC après sept heures d'exposition. Cette diminution peut être due à la formation des NO_x [13-14].

Les ions chargés positivement accélèrent la photo dégradation de la NC suivant cet ordre : Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} .

Par contre les ions chargés négativement tels que NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} n'ont aucun effet sur la

photo dégradation [13].

Une réaction de réticulation a été observée dans la NC irradiée par UV [14].

II.5/ INSTABILITE DE LA NITROCELLULOSE :

La NC ayant une teneur élevée en azote est très instable, elle peut devenir explosive à la moindre étincelle si elle n'est pas mouillée. Lorsque cette NC est utilisée dans le domaine militaire, on y ajoute des additifs à fin de la stabiliser et avoir des qualités explosives recherchées, mais une fois que la NC est périmée elle doit être détruite. Mais compte tenu de son instabilité elle est sujette à la péremption et il faut donc la détruire pour éviter les accidents.

II.6/ Méthodes actuelles de destruction de la nitrocellulose :

Il existe plusieurs méthodes de destruction de la NC périmée:

La plus employée est la combustion à ciel ouvert, seulement cette méthode présente plusieurs inconvénients.

L'un d'eux est la pollution car la NC libère des gaz polluants et toxiques tels que les NO_x et le CO_2 .

Il existe également la combustion de la NC dans un four, ce moyen est bon pour l'environnement car tous les produits de la combustion sont recyclés et traités, mais ce procédé est coûteux.

Une nouvelle méthode proposée pour la destruction de la NC par un groupes de chercheurs canadiens consiste à irradier la NC périmée par des rayons gamma afin d'abaisser sa teneur en azote et la rendre ainsi recyclable [15].

II.7/ METHODE D'ANALYSE DE LA NC :

Deux méthodes sont utilisées pour analyser la NC :

- La première est la spectroscopie FTIR qui permet de confirmer la présence de la fonction (nitrate ONO_2) [15,16].
- La deuxième est la détermination du taux d'azote par dosage du polymère [16].

II.7.1/ ANALYSE DE LA NC PAR SPECTROSCOPIE FTIR :

Les bandes caractéristiques de la NC sont dans le domaine de 1620 à 1680 cm^{-1} correspondant à la vibration asymétrique du groupe nitrate et de 1267 à 1287 cm^{-1} la vibration symétrique du groupe nitrate de la NC .

La bande d'absorption à 840 cm^{-1} correspond à l'étirement de la liaison (O-N-O) qui est couplée aux bandes 1280 et 1660 cm^{-1} [17-18].

Le spectre a été réalisé à des concentrations de 0.5% (pourcentage massique) dans le THF. Le split (séparation) dans la bande d'absorption asymétrique a été examiné par **Saunders [19]**. Lorsque la NC est dissoute dans un solvant polaire on montre que l'écart croissant entre la hauteur des pics de la NC avec des taux d'azote différents est relié à l'interaction stérique des groupes nitrates secondaires des positions C₂ et C₃.

Les groupes nitrates secondaires des sites C₂ ou C₃ des unités anhydroglucose absorbent à 1639 cm^{-1} , Le groupe nitraté primaire en C₆ absorbe à 1651 cm^{-1} . Les intensités des ces bandes mesurées par la hauteur ou par l'aire du pic sont directement proportionnelles au pourcentage d'azote dans la NC. A l'exception de la NC à 12.11% N qui indique des intensités des pics plus élevées que celles de la NC 12.6% N. En effet **Levitsky et Norwitz [20]** ont montré que l'aire du pic à 1660 cm^{-1} augmente avec le taux d'azote supérieur à 12% dans la NC ayant une même concentration dans le THF.

Le pic d'absorption asymétrique à 1660 cm^{-1} a une forme très plate par rapport à celles des autres pics de la NC ce qui indique que cette NC possède moins de groupes nitrés aux positions C₂ et C₃ .

La bande d'absorption entre 2950 et 2700 cm^{-1} correspond aux vibrations de la liaison C---H dans la NC , la bande caractéristique de la fonction hydroxyle apparaît à 3400-3500 cm^{-1} , ce qui confirme que la cellulose est partiellement nitrée [16].

Les autres vibrations sont mentionnées ci - dessous [25] : **Tableau -2**

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité	Liaison
3470	Moyen	O-----H
2890	Faible	C-----H (CH ₂)
1433	Faible	CH ₂
1265	Forte	C-----O
1161	Faible	C---O---C _{asy}
1043	Forte	C-----O
902	Faible	C-----H

Tableau-2 : Bandes secondaires de la NC

II.7.2/ ANALYSE PAR DOSAGE D'AZOTE :

Le pourcentage de l'azote dans la NC est déterminé par dosage .Cette technique est utilisée dans les usines militaires de Radford (méthode T209.11 de MIL-STD-286b) [21-22].

Des échantillons de la NC séchés sont plongés dans l'acide sulfurique à froid , les groupes nitro se libèrent en solution il se forme ainsi des ions nitrates. Par dosage acido basique (titration) dans des solution de (FeCl₂) on détermine la quantité d'azote par rapport à 100g de la matière (NC) . Le principe de cette méthode est comparable à celui de **Kjehdel** qui permet de déterminer le pourcentage d'azote dans le lait ou les acides aminés.

II.7.3/ ESTIMATION D'AZOTE PAR DES PROPRIETES EXPLOSIVES :

Des chercheurs américains [23] ont effectué des essais pour évaluer les propriétés explosives d'une substance soumise à une flamme.

Trois possibilités peuvent se présenter :

- La matière ne brûle pas.
- La matière brûle sur le feu.
- La matière explose.

Les tests ont montré que la NC explose quand les pourcentages en azote sont compris entre 12,36 et 12,94, par contre la NC dégradée thermiquement (ayant environ 8,3 % d'azote) brûle sans exploser.

La dégradation thermique de la NC est utilisée comme un moyen de contrôle, en effet le chauffage de la NC à 148 °C pendant 48 heures permet de réduire le taux d'azote entre 8% à 10 % [24].

II.7.4/ ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE :

le principe de cette technique est fondé sur la différence de taille des macromolécules en solution. La séparation par taille est réalisée dans une colonne de chromatographie munie d'une phase stationnaire solide (gel polymérique poreux).

Au cours de leur cheminement dans la colonne certaines macromolécules pénètrent dans les pores, celles qui ont une taille volumineuse sont éluées avec une grande vitesse. La solution est recueillie à la sortie de la colonne par fractions, analysée soit par spectrophotométrie (UV,IR) ou par réfractométrie différentielle (RI).

Cette technique permet de calculer les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids et de déduire l'indice de polymolécularité .

Cette technique n'est pas limitée aux petites masses [26].

II.5/ ANALYSE PAR VISCOSIMETRIE :

La viscosimétrie permet de déterminer le poids moléculaire d'un polymère en solution à partir de l'équation de **Mark - Houwink**:

$$[\eta]_{\text{int}} = K M_v^a$$

" M_v " Masse viscosimétrique moyenne du polymère.

K et **a** sont des constantes de **Mark - Houwink**.

Ces constantes présentent plusieurs valeurs selon les combinaisons solvant – polymère.

On peut aussi obtenir le degré de polymérisation (**DP**) avec la relation suivant :

$$[\text{DP}] = M_v/\text{MM}$$

où MM est le poids moléculaire du monomère .

la viscosité intrinsèque est déduite à partir de la relation suivant :

$$\eta_{\text{red}} = K' [\eta]_{\text{int}}^2 c + [\eta]_{\text{int}}$$

$$[\eta]_{\text{red}} = [\eta]_{\text{spé}}/c$$

$$[\eta]_{\text{spé}} = t - t_0/t_0$$

c : concentration du soluté en g/dL

t : temps d'écoulement de la solution (solvant-polymère) en seconde

t_0 : temps d'écoulement de solvant en seconde.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] Brewer, R. J.; Bogam, R. T. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1985; Vol. 3, pp 142-147.
- [2] Bogam, R. T.; Kuo, C. M.; Brewer, R. J. Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1979; Vol. 3.
- [3] Urbansky, T. Chemistry and Technology of Explosives; Pergamon: New York, 1965; Vol. 3.
- [4] Miles, F. D. Cellulose Nitrate; Oliver and Boyd: London, 1955.
- [5] Wu, T. K. Macromolecule 1980, 13, p 74.
- [6] Kimura, J., unpublished, 1995.
- [7] Fifer, R. A. Fundamentals of Solid Propellant Combustion: AIAA: Chapter 4, New York, 1984.
- [8] Shafizadeh, F.; Wolfrom, M. L. McWain, P. J. Amer. Chem. Soc. 1959, 81, p 1221.
- [9] Urbansky, T. Chemistry and Technology of Explosives; Pergamon: New York, 1965; Vol. II, p 317.
- [10] Volltrauer, H. N.; Fontijin, A. Combustion Flame 1981, 41, p 313.
- [11] Kimura, J. Prop. Explos. Pyrotech. 1989, 14, p 89.
- [12] Kimura, J.; Hayashi, H. Preprint of Japan Explosives Soc.; Kokura, Japan, October 10-11, 1994; pp 23-24.
- [13] Osada, H.; Hara, Y. J. Japan Explos. Soc. 1971, 32, 148.
- [14] Hon, D. N.-S.; Gui, T. L. Polymer Photochem. 1986, 7, p299.
- [15] Heppell-Masys, K.M., "Effet des radiations gamma, des électrons et des neutrons sur la nitrocellulose",
Comptes rendus de la vingt-sixième Conférence étudiante annuelle de la SNC et de l'ANC.
Toronto , Juin 2001.
- [16] D.L.Freedman et al ./ waste management .22 (2002), pp 283-292 .
- [17] Jutier J., Harrison Y., Premont S. et Prud'homme R., Journal of Applied Polymer Science, 1987, 33, p 1359.
- [18] Rosenberger M. et Shoemaker, Analytical Chemistry, 1959, 31, p1315.
- [19] Saunders C.W., Charaterization of Cellulose Esters via GPC/FT-IR. PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1990, p23-25.
- [20] Levitsky H. et Norwitz G., Analytical Chemistry, 1962, 34, p 1167.

- [21] Freedman DL, caenplel BM, kim Bj ,biotransformation of NC under methanogenic conditions wat sci technol 1996 ;34. pp 327-334.
- [22] Freedman DL, schoeffmann, jl,kim Bj .reduction in the nitrogen content of nitrocellulose during exposure to méthanogenic conditions ,chicago ,proceedings of the 70th annual water environment federation conference and exposition 1997.
- [23] United nations ,recomondations on the transport of dangerous goods, manual of tests and critaria , report N° ST/TG/AC.10/11Rev2, NO.E.95, VIII.2, united nations publication ,1995.
- [24] Cambell RK, KimBj , Freedman DL , treatment of nitrocellulose by controlled thermal decomposition .in schanfran GC, editor ASCE-CSCE conference on environmental engineering, reston ;VA : american society of civil engineers1999, pp 246-253.
- [25] Maria Da Conceição, C.Lucena, Ana Ellen, V. De Aloncar, Selma Elaine Mazzeto, Sandra De A.Soares, The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate, polymer degradation and stability 80 (2003), pp 149-155.
- [26] Mouzali Mohamed, Thèse de doctorat 3ème cycle en chimie, USTHB, 28.feb.1980.

Chapitre A III
RAYONNEMENT GAMMA
Mise au point bibliographique

III.1 Interactions matière/radiations ionisantes :

III.1.1 Généralités :

Les radiations ionisantes sont définies par leur capacité d'arracher un électron orbital d'un atome ou d'une molécule initialement neutre et la convertir en une espèce ionisée (ions positifs)[1]. La valeur de 28 à 32 eV a été proposée comme limite inférieure en énergie de ces radiations [2], par fois l'énergie fournie par le rayonnement est trop faible pour éjecter l'électron hors de l'atome frappé mais suffisante pour déplacer cette particule d'une orbite stationnaire à une autre orbite plus éloignée du noyau ce qui excite les atomes cibles. En effet cette radiation n'est pas ionisante c'est le cas des rayons (infra rouge, micro-ondes, lumière visible).

Il existe deux grandes catégories de radiations ionisantes. La première catégorie comprend les radiations des particules chargées : électrons, protons, particules alpha, ions lourds. La deuxième catégorie, électriquement neutre, est composée des radiations de photons et de neutrons. Les radiations de photons comprennent les rayonnements ultra-violet, X et gamma.

Pour les deux catégories, lorsque l'énergie des radiations est inférieure à 10 MeV et que le matériau irradié est formé d'atomes légers (carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre), seules les interactions des radiations avec les électrons des atomes du matériau cible sont prises en compte [3]. Les interactions avec les noyaux sont négligées. Les deux principaux effets des radiations sont alors l'excitation des électrons orbitales et l'ionisation des atomes ou molécules[4].

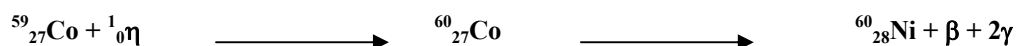
Dans le cas des radiations de particules chargées, elles peuvent induire une ionisation directe des atomes de la cible par collision inélastique et interaction Coulombienne [1]. Par contre les photons et les neutrons vont induire une ionisation indirecte par la création préliminaire d'espèces secondaires excitées qui vont générer l'ionisation.

Dans les deux cas, les réactions chimiques consécutives à ces interactions font appel à des espèces excitées, ioniques et radicalaires [4], et les modifications radio-chimiques sont essentiellement attribuées aux radicaux. La radiolyse est l'ensemble des modifications chimiques provoqué dans la matière par l'absorption de l'énergie d'un rayonnement ionisant. Une caractéristique essentielle du rayonnement gamma c'est qu'au cours de l'irradiation la température de l'échantillon reste constante [34].

L'énergie déposée au sein du matériau par les radiations est appelée la dose (notée **D**). Son unité en **SI** est le **Gray (Gy)**. Elle correspond à un Joule absorbé par kilogramme de matière. Le débit d'énergie **I** est exprimé en **Gray par seconde (Gy/s)**. Par fois on utilise les anciennes unités : le **Rad** pour la dose qui correspond à 10^{-2} Gy et le **Rad/h** pour le débit de la dose.

III.2 Interactions photons/matière :

Le rayonnement gamma est de nature électromagnétique, constitué par des photons qui se déplace à la vitesse de la lumière et chaque photon représente une énergie bien définie, avec une longueur d'onde caractéristique Ce rayonnement est obtenu à partir de la désexcitation de noyaux hors de leur état fondamental. Le domaine d'énergie de ces rayonnements est comprise entre **40 keV** et **4 MeV**[6-5]. Actuellement, les sources les plus utilisées dans l'industrie sont celles issues de la réaction nucléaire :



En bombardant le noyau de cobalt 59 avec des neutrons pour fournir le cobalt 60 lequel va retourner à l'état fondamental selon le schéma -1 :

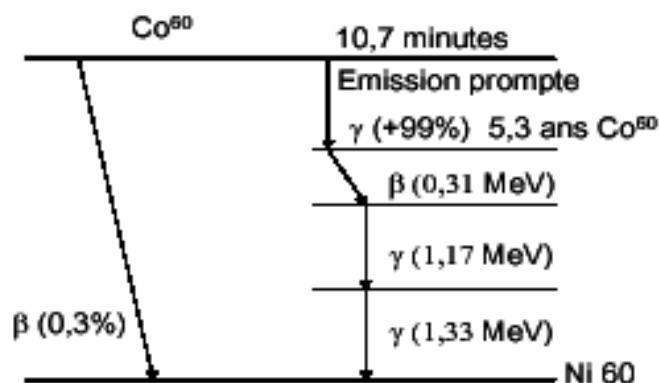


schéma-1 : désexcitation du Co^{60} selon [7]

A l'échelle de la durée de vie d'une installation nucléaire, la courte période de demi-vie du cobalt 60 (5,3 ans) est à prendre en compte lors d'une irradiation pour le calcul dosimétrique, le débit de dose diminue d'environ 1 % par mois. Les débits de dose accessibles avec ce type de source sont compris en général entre 0,01 et 6 Gy/s. Il existe également des sources utilisant le césium 137 émettant des photons gamma d'énergie 0,66 MeV.

L'action des rayonnements gamma est traduit par l'interaction Coulombienne transitoire entre le champ électrostatique de ces particules et celui des électrons de la matière irradiée, en effet lorsque la particule passe très près ; l'électron est arraché à la molécule il y a donc une ionisation selon le schéma-2 [8] :

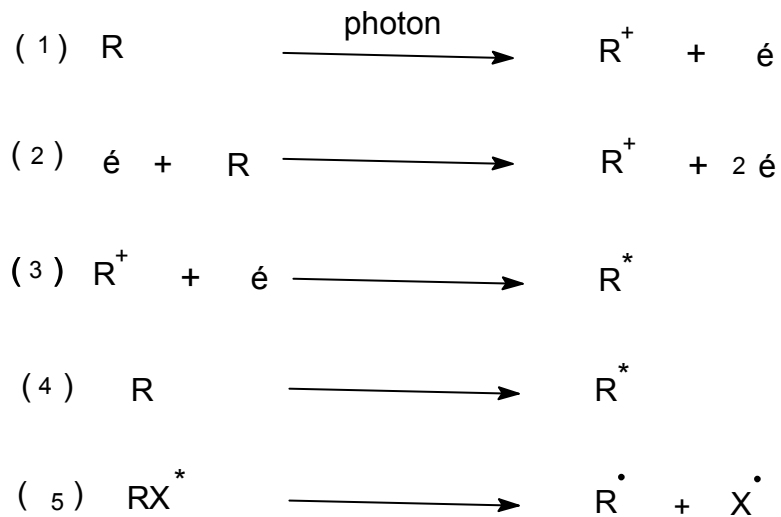
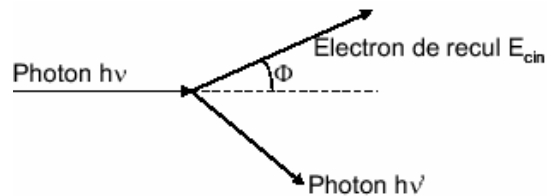


Schéma-2

L'absorption d'un photon par la matière provoque l'éjection d'un électron (secondaire) de haute énergie c'est le cas de l'équation (1), cet électron va provoquer l'ionisation d'autres molécules (2), les ions positifs se combinent rapidement avec les électrons par l'attraction de Coulomb à fin de produire une molécule excitée c'est l'équation (3), de même une énergie faible va produire une molécule excitée (5). L'interaction des photons avec la matière est le résultat de trois effets : l'effet photoélectrique, la diffusion Compton et la création de paires électron-positron.

- L'effet photoélectrique est obtenu lorsqu'un photon donne son énergie à un seul électron lié dans la matière. Celui-ci est alors éjecté avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie incidente du photon et l'énergie d'ionisation de l'électron. L'électron arraché possède une énergie suffisante pour produire plusieurs ionisations dans le milieu.
- La diffusion Compton correspond à un choc entre un photon $h\nu$ et un électron de valence faiblement lié. Le photon diffuse avec une énergie inférieure à son énergie incidente

$h\nu'$ (avec $\nu' < \nu$) par contre l'électron dit de recul est éjecté avec une énergie cinétique E_{cin} complémentaire à l'énergie du photon diffusée ($h\nu = h\nu' + E_{cin}$) et un angle Φ . Cet électron de recul peut provoquer des ionisations ultérieures.



Diffusion Compton

La diffusion Compton dépend essentiellement de la densité d'électrons au sein du matériau. Dans les matériaux organiques, l'effet prédominant pour des photons ayant une énergie entre 0,5 et 5 MeV [9] est la diffusion Compton.

- La création d'une paire électron –positron (électron négatif-électron positif) peut se produire dans le champ d'un noyau par annihilation d'un photon. Ce processus nécessite des photons ayant une énergie supérieure à 1,022 MeV[10]. Les entités créées perdent leur énergie cinétique en émettant des photons de freinage. En fin de parcours, un positron et un électron s'annihilent en émettant deux photons d'énergie 0,511 MeV. La probabilité de créer une paire électron positron augmente avec l'énergie des photons et le carré du numéro atomique du matériau cible.

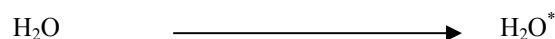
III.3 Radiolyse de l'eau :

L'interaction entre une particule chargée (électron) ou une radiation électromagnétique (rayon X, rayonnements γ) et une molécule d'eau peut conduire :

- Soit à l'ionisation de cette molécule par l'arrachement de l'électron orbital



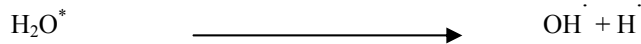
- soit à l'excitation de cette molécule si l'énergie de rayonnements est trop faible pour l'ioniser



L'ionisation aboutit en 10^{-14} s à la formation du radical OH^\cdot

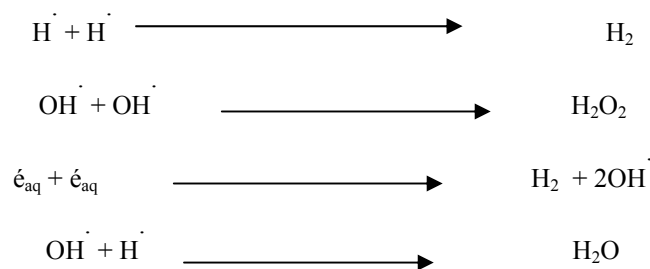


Par contre l'excitation va donner deux radicaux libres par une séparation homolytique :

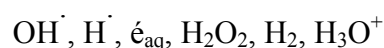


Ces radicaux libres représentent des espèces chimiques très réactives à durée de vie courte, les électrons primaires (incidents) et secondaires (éjecté après ionisation) perdent leur énergie après un certain temps ils se solvatent en s'entourant par des molécules d'eau polaires pour donner l'électron aqueux que l'on note e_{aq}^- .

En général la distribution de ces radicaux dans la solution à irradier n'est pas homogène, elles s'accumulent dans des petites zones appelés ``grappes`` ce phénomène va favoriser les recombinaisons suivantes :



Les produits de radiolyse après 10^{-9} s de passage du rayonnement dans la solution sont :

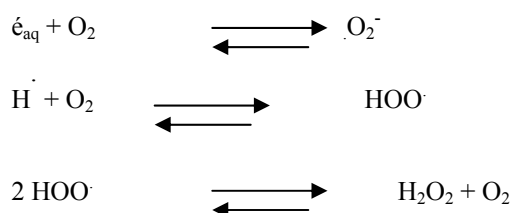


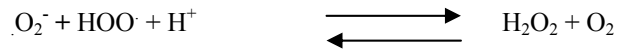
Après 10^{-8} s ces radicaux réagissent entre eux ou avec les solutés présents dans la solution ainsi l'effet de rayonnement serait :

Soit direct : quand le rayonnement agit sur le soluté.

Soit indirect : si l'effet de rayonnement est lié à l'action des produits primaires de la radiolyse de l'eau sur le soluté.

En présence de l'oxygène l'électron aqueux va réagir avec l'oxygène pour donner d'autres radicaux qui sont :

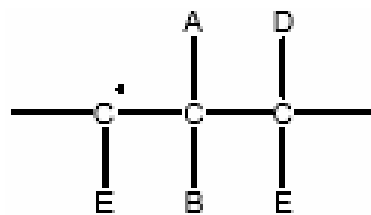




On notera qu'il n'est pas toujours facile de prévoir le site d'attaque d'une molécule polyfonctionnelle par un radical de la radiolyse de l'eau[11].

III.4/ Interactions polymère/rayonnements :

l'interaction polymère/rayonnement provoque la rupture homolytique d'une liaison latérale dans le polymère conduisant à un macroradical.



Macroradical primaire

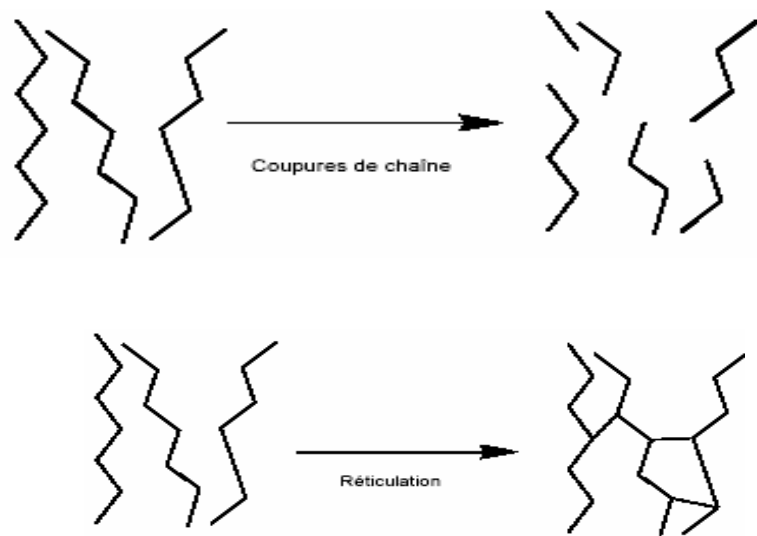
La propagation dépend fortement de l'atmosphère dans laquelle sont conduites les irradiations. En atmosphère désaérée, deux réactions antagonistes sont en compétition : la réticulation et la coupure de chaîne.

Par contre sous atmosphère oxydante (aérée), une troisième réaction rentre en jeu c'est l'oxydation par voie radicalaire [12].

III.4.1 Comportement des polymères sous irradiation sous atmosphère désaérée :

III.4.1.a Réticulation et coupure de chaîne :

Les deux types de réactions antagonistes (réticulation et coupure de chaîne) sont produites après irradiation :



Coupure de chaîne et la réticulation

Sous rayonnements la tendance des chaînes à réticuler ou à se couper dépend fortement de l'énergie de liaison entre unités du monomère. L'intensité de cette liaison peut être évaluée par la chaleur de polymérisation ou par le rendement en monomère sous pyrolyse. Un rendement important en monomère sous pyrolyse est le signe d'une liaison entre unités du monomères faible.

Dans le cas où la liaison monomère - monomère est faible, le macroradical initial se stabilise par coupure β .



Schéma de la coupure β

Par contre lorsque la liaison monomère - monomère est forte, cette réaction (coupure) est défavorisée et le macroradical réagit alors par arrachement d'hydrogène à la chaîne :



Le site radicalaire se déplace ainsi plus ou moins rapidement au sein du polymère jusqu'à ce qu'il rencontre un autre site radicalaire. Il y aura alors terminaison. Deux voies sont possibles, la dismutation ou la recombinaison (couplage)[13].



Le couplage conduit à une réticulation alors que la dismutation conduit à l'apparition d'une insaturation.

Les deux phénomènes (coupure et réticulation) entraîne une fragilisation du matériau.

Le glucose est un bon modèle d'étude de la dégradation radiolytique des saccharides, en milieu aéré ou désaéré les radicaux libres OH[·] et H[·] réagissent en arrachant un atome d'hydrogène dans les sites suivantes avec différents pourcentage[34] :

C₁ et C₂ 20%

C₃ et C₄ 10%

C₅ 15%

C₆ 30%

Et dans le cas général les sucres subissent des transformations durant l'exposition aux radiations en présence de l'eau.

III.4.1.B DEGAGEMENT DE PRODUITS VOLATILS :

Quand une rupture de liaison libère un substituant latéral de petite taille, il va tendre à diffuser hors du polymère. Les dégagements gazeux les plus fréquemment observés concernent[14] : H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂, SO₂. Le tableau -5 donne des valeurs des rendements gazeux pour plusieurs types de polymères aromatiques. Les irradiations sont effectuées sous vide, à 30 °C.

Le débit de dose est de **10 kGy/h**, la dose totale intégrée varie de **4 à 25 Mgy** et les rendements gazeux sont donnés en mol.g⁻¹.(MGy)⁻¹.10⁻⁷

Gaz détectés	Kapton	Upilex-R	PEEK semicrist.	PEEK amorphe	PES	Upilex -S	U-PS	U-Polymer
Total	1,8	1,8	2,2	3,5	5,0	7,0	15	45
H ₂	0,21	0,05	0,71	1,3	0,84	2,1	3,8	6,4
CH ₄	0,09	0,01	0,02	0,03	0,01	0,05	0,84	1,1
CO	0,39	0,29	1,2	1,3	0,62	1,0	2,8	20
CO ₂	0,81	0,50	0,2	0,81	2,1	1,8	2,5	15
N ₂	0,32	0,90	-	-	-	1,0	-	-
SO ₂	-	-	-	-	1,3	-	2,6	

Kapton, Upilex-R, Upilex-S : polyimides ; PEEK : poly(aryl ether ether ketone) ; PES : poly(aryl ether sulfone) ; U-PS : bisphenol A type Udel poly(aryl sulphone) ; U-Polymer : poly(aryl ester)

Tableau -5: le rendement gazeux pour des polymères aromatiques sous irradiation gamma sous vide d'après Seguchi[14]

le tableau-5 indique que dans le cas de polyaryl ether sulphone (PES) et le polyaryl sulphone (U-PS) le gaz de SO₂ est dégagée lors de l'irradiation, par contre dans le cas des polyimides (Kapton, Upilex-R,Upilex-S) le N₂ est dégagé lors de l'irradiation a cause de la liaison imide, dans le polyaryl ether ether cétone (PEEK) semi cristallin et amorphe le CO et le CO₂ sont dégagés, notons aussi que le PEEK semi cristallin présente une résistance aux rayonnements par rapport au PEEK amorphe car la quantité en gaz dégagée dans ce dernier est presque quatre fois plus grande que dans le cas de PEEK semi cristallin.

La quantité de gaz dégagée est un bon indice de résistance du polymère aux radiations. De plus, l'analyse des gaz est une technique très sensible à la dégradation des polymères par rapport à des caractérisations mécaniques [18]. Elle peut renseigner sur la nature des processus de dégradation. En effet, les polymères ayant un fort rendement radio-chimique (la quantité d'hydrogène dégagée lors des radiations) en hydrogène ont une tendance marquée à réticuler sous l'action des radiations[15].

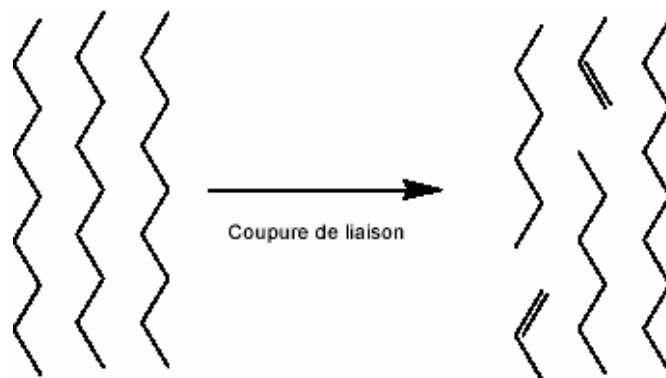
Dans certains cas, les produits volatils résultent de l'élimination de groupements voisins sur le squelette de la chaîne. Cette élimination donne généralement naissance à une double liaison. Quand le nombre de doubles liaisons formées devient important l'échantillon se colore [16].

Dans le cas des forts débits de dose, les produits volatils formés n'ont pas toujours le temps de diffuser hors du matériau. Il peut alors arriver que des contraintes internes générées par

l'accumulation des gaz provoquent l'apparition de micro-fissures qui vont initier la rupture du matériau.

III-4.1.c Destruction de cristallites :

Quand une rupture de liaison coupe le squelette carboné au sein d'une cristallite dans un polymère semi-cristallin, le radical formé peut rester sur place ou migrer vers la surface du cristal par un processus diffusionnel et le taux de cristallinité du polymère diminue ce qui a été observé expérimentalement [17].



Endommagement d'un cristal

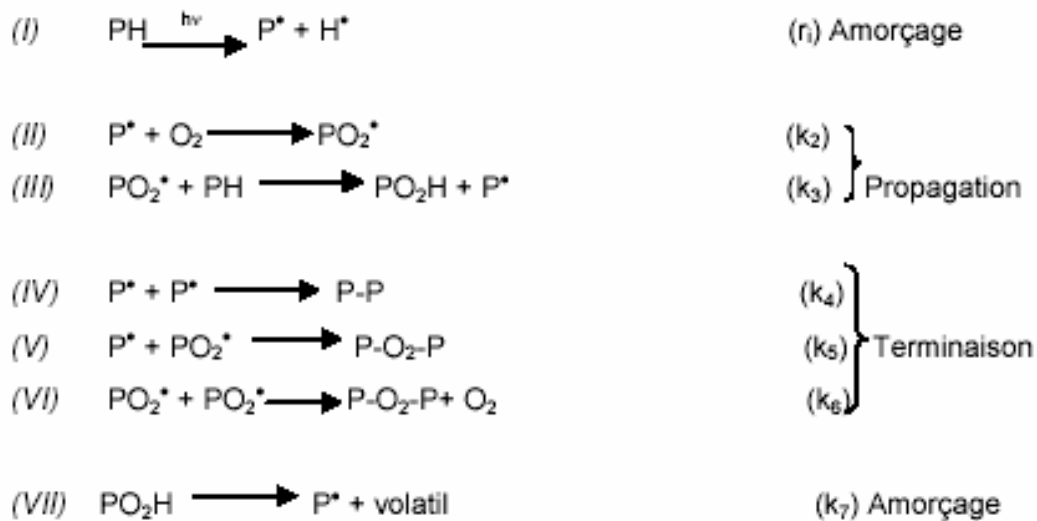
Il est à noter que l'exposition d'un polymère semi-cristallin à des radiations est l'un des rares cas où on peut constater une dégradation de la phase cristalline au cours du temps[18].

III.4.2 Comportement des polymères sous irradiations et sous atmosphère aérée :

En présence d'oxygène lors des irradiations, la dégradation du polymère est décrite par un schéma d'oxydation radicalaire [18].

III.4.2.a Processus d'oxydation :

L'oxydation d'un polymère PH est un processus radicalaire dont le schéma réactionnel type est le suivant :



Pour certains polymères, on peut observer une inhibition de la coupure β ou du couplage. Dans le premier cas, l'oxygène joue le rôle de stabilisant pour le polymère vis à vis de la coupure β comme dans le cas du poly méthacrylate de méthyle (PMMA). Dans le second cas, en général l'oxygène inhibe la réticulation. L'oxygène joue un rôle important dans le processus de la dégradation, en effet il oriente la dégradation vers la coupure de chaîne et donc vers une fragilisation brutale[18].

Les réactions (I) à (VI) constituent le schéma réactionnel standard de **Bolland [19]**. La réaction (VII) tient compte de la décomposition thermique des hydroperoxydes, elle peut être assimilée à une réaction d'amorçage. L'ajout de cette décomposition au schéma standard conduit à un système chimique dit en boucle fermée [20] car la réaction génère son propre amorceur : l'hydroperoxyde.

Dans le cas d'un vieillissement purement radio-chimique, la réaction (I) est l'étape d'amorçage unique. Cette réaction n'est pas chimiquement spécifique [21] contrairement à ce qui se passe lors d'un vieillissement thermique ou photochimique, où l'amorçage résulte de la décomposition de l'espèce la plus instable.

III.4.2.b Effet post irradiation :

L'irradiation d'un polymère provoque l'apparition de nombreuses espèces réactives qui peuvent avoir des durées de vie très longues. C'est notamment le cas des radicaux libres piégés dans des zones cristallines. Après l'arrêt des irradiations, ces espèces peuvent réagir avec l'oxygène atmosphérique diffusant au sein du matériau et amorcer une nouvelle réaction

radicalaire en chaîne. Ceci a déjà été observé dans la littérature [22]. Les hydroperoxydes accumulés pendant l'irradiation peuvent également se décomposer thermiquement et, là encore, amorcer une nouvelle oxydation du polymère. L'effet post-irradiation a été attribué à la décomposition des hydroperoxydes formés au cours de l'irradiation selon la littérature [23].

III.5 Résistance des polymères aux rayonnements :

La résistance des polymères aux rayonnements est liée à la nature des groupements chimiques présents dans leur structure et à leur résistance à l'oxydation.

III.5.1 Groupements chimiques et facteurs de stabilité aux rayonnements :

La fonction chimique la plus stable aux radiations est le groupement aromatique. Ce groupement qui, après excitation, retourne à l'état fondamental avec un très faible taux de coupure de liaison. Cette propriété est attribuée à la délocalisation des électrons π qui répartissent l'énergie absorbée sur un nombre important de liaisons.

Pour estimer cet effet, il est intéressant de comparer les rendements radio-chimiques du poly (styrène) et du poly (éthylène)[24].

Il a été constaté que les rendements gazeux des polymères aromatiques étaient cent à mille fois inférieurs à ceux des polymères aliphatiques [15]. **Seguchi** et **Sasuga** ont testé la résistance de nombreux polymères aromatiques aux radiations dans les années 1980[21, 25, 26, 27]. Cette étude a permis de faire le classement en terme de structures chimiques radio-résistantes schéma-2:

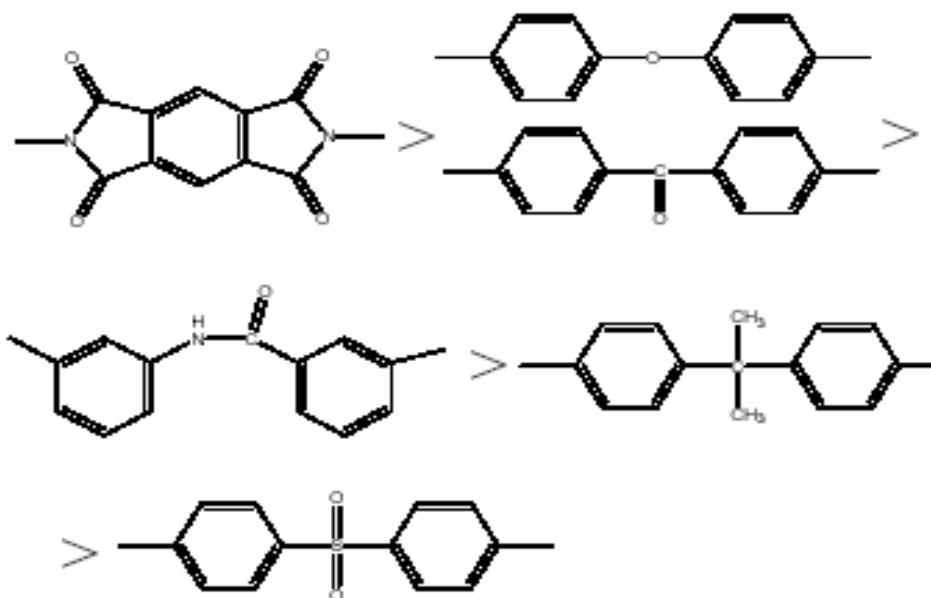


Schéma-2 : Classement des structures radio-sensibles

L'autre paramètre qui gouverne le comportement radio-chimique des polymères est l'aptitude des radicaux libres formés durant l'irradiation à participer aux mécanismes de dégradation. Toute diminution de la mobilité de ces radicaux libres entraîne une meilleure résistance aux rayonnements. Ceci inclut la rigidité des chaînes dans le cas général mais aussi la cristallinité, la taille et la morphologie des sphérolites pour les polymères semi-cristallins[18].

III.5.2 Groupements chimiques radio-sensibles :

Les liaisons carbone-chlore et carbone-fluor sont sensibles aux radiations. Ceci limite l'utilisation en milieu radioactif de deux polymères industriels le : poly (chlorure de vinyle) (PVC) et le poly (tétrafluoroéthylène) (PTFE).

Dans le poly (oxyméthylène), la liaison C-O-C montre un caractère fragile avec un rendement radio-chimique de coupure de chaîne élevé [28] . Egalement, il est établi depuis longtemps que les carbones de type quaternaire sont sensibles aux radiations. Par exemple, **Seguchi**, après analyse des gaz émis sous irradiation gamma ou électronique, conclut que le groupement isopropylidène est sensible aux radiations [27].

III.5.3 Facteurs de sensibilité à l'oxydation :

L'oxydabilité d'un polymère dépend essentiellement de deux facteurs. Le premier est relié à la facilité d'arracher un hydrogène de la chaîne dans la réaction de propagation du processus d'oxydation. Le deuxième facteur est lié à la vitesse de terminaison : plus celle-ci est élevée, plus la réaction d'oxydation est limitée.

La réactivité des hydrogènes donc leur vitesse d'arrachement dépend directement de l'énergie de dissociation de la liaison C-H [29]. il est alors possible d'établir un classement des sites oxydables dans le tableau-4 [30] .

Stabilité	groupement	Energie de liaison (KJ/mol)
INSTABLE	CH en α d'hétéroatome(N,O)	< 377
	CH allylique	< 377
	CH tertiaire	=377-382
± STABLE	CH secondaire	=395
STABLE	CH primaire	=406-418
	CH aromatique	>450

Tableau -4 : Sensibilité de H à l'oxydation

Ce classement permet d'avoir une idée des sites oxydables et de leur concentration au sein du polymère.

PARTIE B

Chapitre B I

SYNTHESE ET
CARACTERISATION DE LA
NC

I- SYNTHÈSE DE LA NC :

I-1 MODE OPERATOIRE :

La matière première employée est le coton hydrophile commercial.

Le coton est séché dans une étuve à 105°C pendant 30 min. Pour 10g de coton traité on prend environ 200ml d'acide sulfurique, et 100ml d'acide nitrique(2/1), on mélange les deux solutions dans un bêcher plongé dans un bain de glace, après l'imprégnation du coton dans cette solution, on mélange bien pour permettre une bonne pénétration de la solution dans le coton , en suite on laisse le mélange pendant 20min (la couleur de la solution devient orange et la température est maintenu à 80°C) le mélange réactionnel est versé doucement dans une grande quantité d'eau au moins 5 litres. Le nitrate de cellulose obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau puis traité avec une solution saturé de bicarbonate de sodium et lavé à l'eau distillé jusqu'au pH: 6,5-7 des eaux de rinçage. séchée à l'air libre pendant une journée , la quantité récupérée après séchage est de 6,49 g. Selon **Kim et Parc [6]** le point de fusion de la NC est compris entre 160-170°C, dans notre cas il est compris entre 185-190°C.

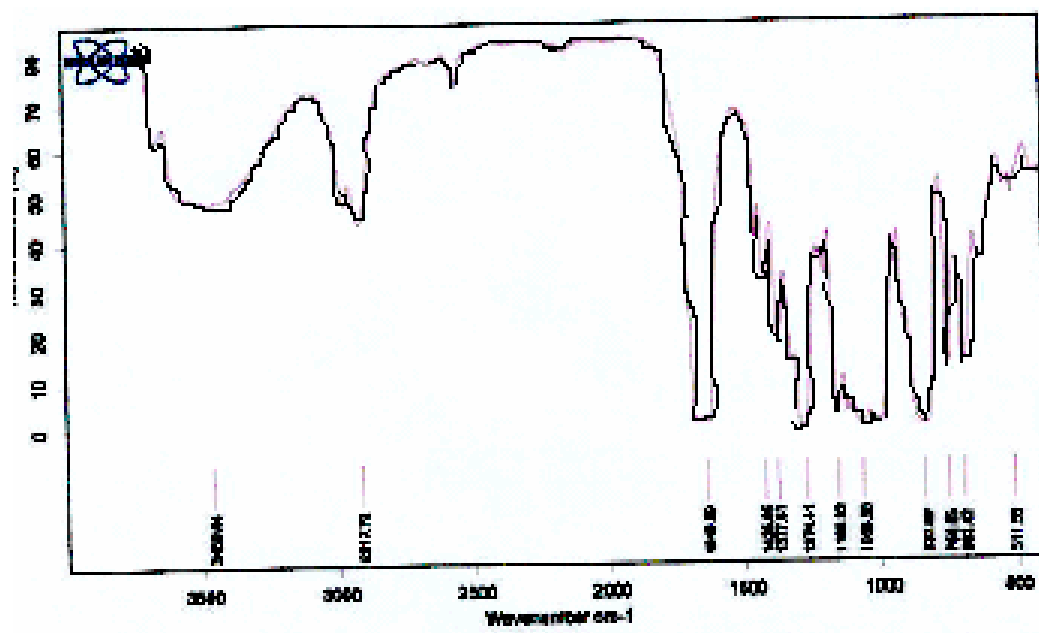
Cette différence de 15° entre le point de fusion de la NC obtenu dans la littérature et notre polymère peut être expliquée par la différence dans le degré de nitration (**DS**).

I.2 Caractérisation de la NC :

I.2.1 Etude par spectrométrie infra rouge (FTIR) :

Résultats et discussion :

Cette étude est réalisée à partir d'un film de polymère obtenu à partir d'une solution à 3% en poids de NC dans l'acétone, puis évaporation de la solution sur une boîte de pétri.



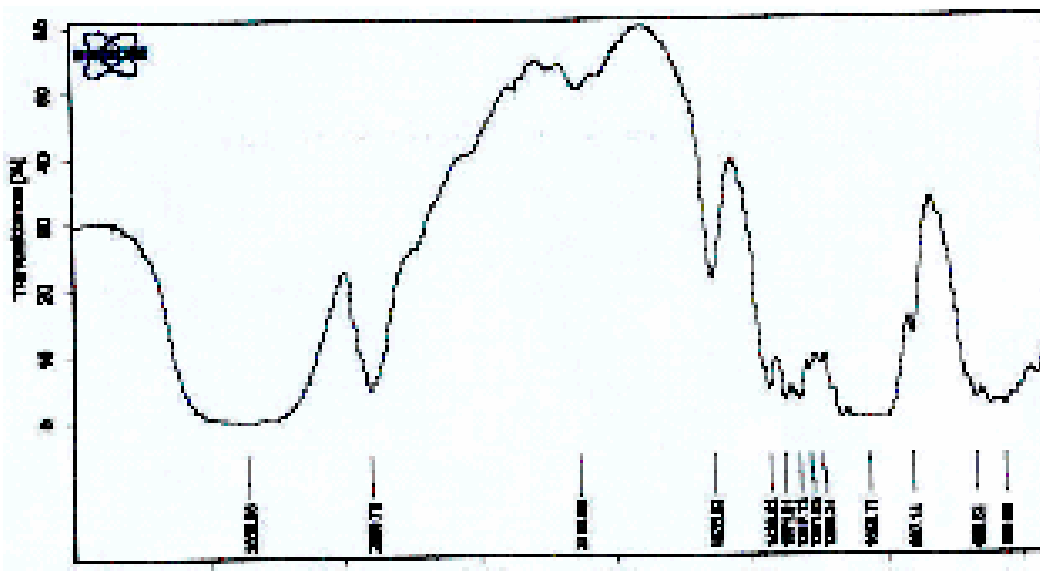
Spectre-1 FTIR d'un film de NC

Les bandes qui apparaissent dans le **spectre-1**, sont résumées dans le tableau-1 avec leur mode de vibration ainsi que leur type de liaison [1-5] :

Longueur d'onde (cm-1)	Type de groupements	Nature de vibrations
3600	O---H	Vibration de valence dans la zone cristalline
3459,44	O---H	Vibration de valence dans la zone amorphe
2917,72	C-----H	Vibration de valence
<u>1640,99</u>	NO ₂	Vibration de valence asymétrique dans la fonction nitrate
1425,95	----CH ₂ ----	Vibration de déformation

1377,61	O----H	Vibration de déformation
<u>1274,41</u>	NO ₂	Vibration de valence symétrique dans la fonction nitrate
1160,92	C---O----C	Vibration de valence asymétrique intracyclique
1066,56	C----O	Vibration de valence
<u>837,89</u>	O---N----O	Vibration de valence
750,85	----CH ₂ ----	Vibration de déformation

Tableau-1 : Bandes de vibration de la NC



Spectre de FTIR de la cellulose commerciale

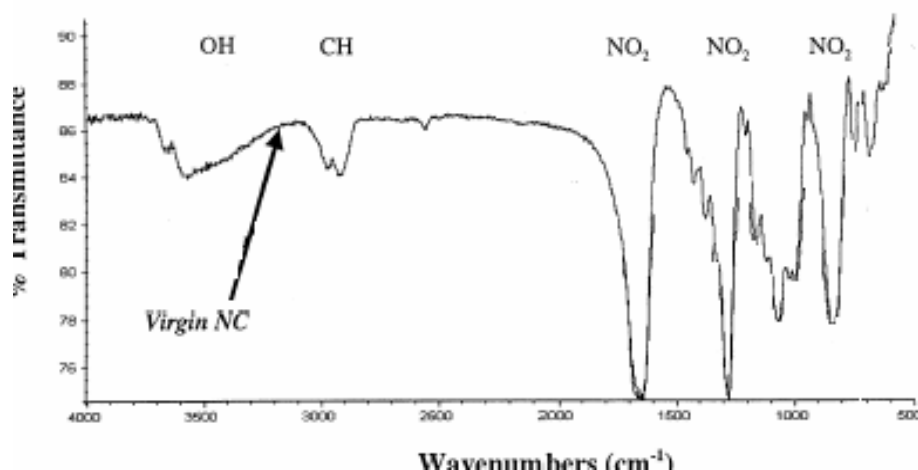
Une simple comparaison entre le spectre de la cellulose commerciale et le **spectre-1** de la NC synthétisée montre l'apparition de trois bandes caractéristiques aux groupements NO₂ dans la fonction nitrate (O---NO₂) :

- 1640,99cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence asymétrique de NO₂ dans la fonction nitrate . Dans la littérature cette bande apparaît à 1640 cm⁻¹.

- $1274,41\text{cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence symétrique de NO_2 dans la fonction nitrate, le domaine d'absorption de cette fonction dans la littérature [1] est à 1280cm^{-1} .
- la bande d'absorption caractéristique des liaisons O---N---O à $837,89\text{ cm}^{-1}$ apparaît dans la littérature [2] à 840 cm^{-1} .

En générale les éthers cycliques absorbent dans le domaine de $910 - 1250\text{ cm}^{-1}$ [3], dans notre cas les deux bandes à 1160 et 1066cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence de la fonction éther entre deux cycle de pyrane (intercyclique) et aux éthers cycliques, la fonction OH dans le cas de la cellulose selon la littérature [5] a deux bandes une à 3600cm^{-1} attribuée au groupement OH dans la zone amorphe et l'autre dans le domaine $3000-3500\text{cm}^{-1}$ attribuée au groupement OH dans la zone cristalline. Dans notre cas la première apparaît à 3600cm^{-1} et la deuxième à 3459cm^{-1} .

Pour évaluer la pureté de la matière première (cellulose) ainsi que la NC synthétisée, on compare le spectre-1 de la NC synthétisée avec celui de la littérature [4] appelé spectre de référence.



Spectre de référence NC [4] contenant ~13,2% d'azote

Le **tableau-2** montre les trois bandes caractéristiques de la fonction nitrate, qui apparaissent dans le **spectre de référence** et dans le **spectre-1** :

Longueur d'onde caractéristique de la fonction nitrate dans le spectre de référence-intensité	ν_{cm-1}	Longueur d'onde caractéristique de la fonction nitrate dans le spectre-1 du NC synthétisée	ν_{cm-1}
1640	Forte	1640,99	Forte
1283	Forte	1274,41	Forte
837,5	moyenne	837,89	Forte

Tableau-2 : Bandes caractéristique de la fonction nitrate

Le **tableau-2** montre que nos valeurs sont compatibles avec les données de la littérature.

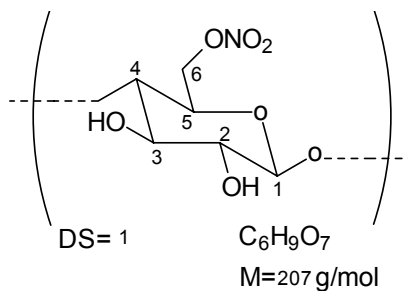
La comparaison entre le spectre de référence et le **spectre-1** montre que tous les pics sont identiques, ceci laisse supposer que la NC synthétisée a une pureté acceptable.

I-2-2 Analyse élémentaire:

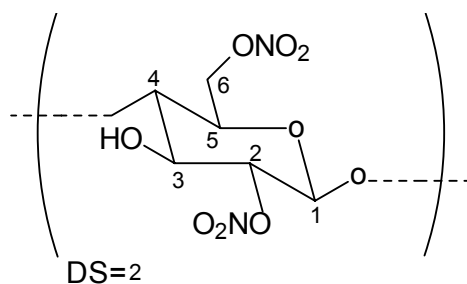
L'analyse élémentaire a été utilisée pour déterminer le pourcentage d'hydroxyles acétylés dans l'acétate de cellulose [3], il nous apparut intéressant d'utiliser ce moyen d'analyse pour déterminer le taux d'azote dans la nitrocellulose synthétisée dans notre laboratoire.

Rappelons que l'on peut utiliser l'Infra Rouge pour déterminer ce taux d'azote dans la NC par une analyse quantitative [7,8], en utilisant un étalon (NC commerciale avec un taux d'azote bien définie) on fait son spectre IR et on le compare avec celui de la NC de synthèse dans les mêmes conditions en déterminant la hauteur des pics caractéristiques de la fonction nitrate dans la NC à 1662 ou à 1270 cm^{-1} et on déduit le pourcentage directement, mais comme la NC n'est pas disponible dans le marché nous avons opté pour l'analyse élémentaire.

En effet les trois groupes hydroxyles dans la cellulose sont partiellement estérifiés par l'acide nitrique, le degré de nitration est en relation avec le pourcentage théorique dans chaque cas du motif schématisé ci-dessous :



- Pour la cellulose mono nitrate $C_6H_7O_2(OH)_2(ONO_2)$ le pourcentage d'azote est de **6,75% N** avec un degré de substitution (**DS**)=1
- Pour la cellulose Dinitrate $C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2$ le pourcentage d'azote est **11,11% N** avec un degré de substitution (**DS**)=2



- Pour la cellulose Trinitrate $C_6H_7O_2(ONO_2)_3$ le pourcentage d'azote est **14,14% N** avec un degré de substitution (**DS**)=3

Résultats et discussion :

L'analyse par la **CHN** d'un échantillon de la NC synthétisée a donné les valeurs moyennes des pourcentages suivantes :

% C = 25

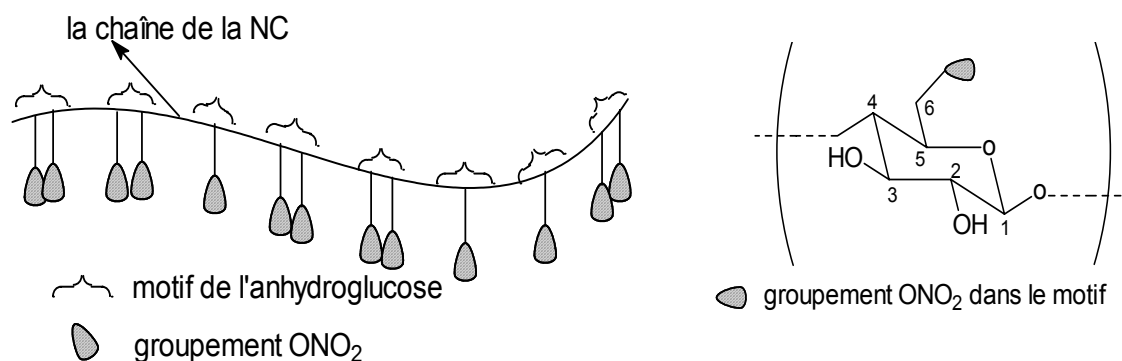
% H = 2,26

% N = 10,12

le pourcentage d'azote dans la NC synthétisée est égale à **10,12%** ce qui prouve que la cellulose (coton) est nitrée partiellement dans au moins deux sites dans le motif d'anhydro glucose sachant que si la nitrocellulose est nitrée dans un seul site le pourcentage serait de **6,75** par contre si elle est nitrée dans deux sites le pourcentage serait de **11,11**, dans notre cas le pourcentage est de **10,12** est le degré de substitution est d'environ **DS=1,81**.

Dans la littérature [9] on montre que dans un mélange de $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ une nitration non régiosélective a lieu et la réactivité du groupe OH dans le motif de l'anhydro glucose augmente dans l'ordre suivant : **C-3 < C-2 << C-6** l'ordre inverse a été observé dans le cas d'une dénitration.

Le taux d'azote trouvé **N = 10,12%** correspond à un degré de substitution **DS=1,81** cette valeur est entre la valeur d'une mono et une di nitration, elle correspond à une valeur moyenne. On peut supposer que le long d'une chaîne linéaire le motif peut être nitré dans un seul site c'est donc le carbone 6 qui sera nitré en premier, suivi d'un autre motif nitré dans deux sites donc dans ce cas la nitration se fera sur le carbone 6 et le carbone 2 et ainsi de suite d'une façon aléatoire pour que la moyenne de substitution soit 1,81. On peut également supposer la nitration sur le troisième site (le carbone 3 du motif), et que cette valeur de **1,81** est proche de **DS=2**. On peut estimer qu'au long d'une chaîne presque chaque motif est nitré en deux positions soit le carbone 6 et 2. Ceci nous permet de supposer le schéma suivant



I.3 Conclusion :

- L'apparition des trois bandes à $1640,99\text{ cm}^{-1}$, à $1274,41\text{ cm}^{-1}$ et $837,89\text{ cm}^{-1}$ par comparaison avec celles de la cellulose indique la nitration du polymère .
- L'existence de la bande à $3459,44\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux groupes OH montre la nitration partielle de la cellulose .
- La comparaison du spectre de la NC synthétisée avec celle de la littérature [4] nous donne une idée sur la qualité et la pureté de notre matière première. Il faut peut être rappeler que le coton est la source de la cellulose la plus pure $\sim 98\%$.
- L'analyse élémentaire nous renseigne sur le taux d'azote dans le polymère synthétisé qui de **10,12%** soit un degré de substitution **DS=1,81**.
- Cette nitration touche en moyenne deux sites sur le motif de la cellulose.

Bibliographies :

[1] Jutier J., Harrison Y., Premont S. et Prud'homme R., Journal of Applied Polymer Science, 1987, 33, 1359.

[2] Rosenberger M. et Shoemaker, Analytical Chemistry, 1959, 31, 1315.

[3] M.da conceicao cavalcante lucena et al./ polymer degradation and stability 80(2003) 149-155.

[4] David L. Freedmana, James M. Cashwell, and Byung J. Kim. Biotransformation of explosive-grade nitrocellulose under denitrifying and sul.dogenic conditions, Waste Management 22 (2002) ,283–292.

[5] Thèse de doctorat, Lakhanisky Theresa, contribution à l'étude de la réactivité de la cellulose.université catholique de louvain, septembre 1972.

[6]Kim, B.J., and J.K. Park, "Comprehensive Evaluation and Development of Treatment Technologies for Nitrocellulose Fines and Process Wastewater," JANNAD Interagency Propulsion Committee Safety and Environmental Subcommittee Meeting (Montgomery, CA, 1992).

[7] Saunders C.W., Charaterization of Cellulose Esters via GPC/FT-IR. PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1990, p23-25.

[8] Levitsky H. et Norwitz G., Analytical Chemistry, 1962, 34, 1167.

[9] Wu, T. K. Macromolecule 1980, 13, 74.

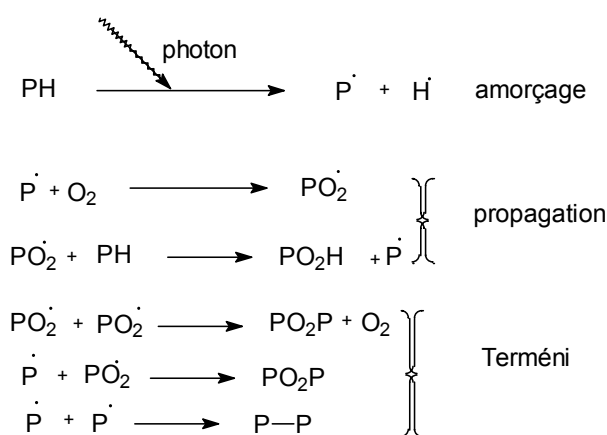
Chapitre B II :

DEGRADATION DE LA NC A L'AIR LIBRE

II.1 La dégradation du polymère :

La dégradation du polymère se fait essentiellement selon un processus chimique par des réactions radicalaires dont l'amorçage nécessite la rupture des liaisons covalentes [1].

L'oxydation du polymère va inclure des étapes d'amorçage de propagation et de terminaison. Cette décomposition de polymère dépend fortement du type et du degré de substitution, elle se traduit par un changement dans les propriétés physiques du polymère [1]. Dans le cas générale l'oxydation d'un polymère est liée à la vitesse d'arrachement de l'hydrogène dans ce dernier, **Bolland** propose un schéma standard d'oxydation [2]:



Avec PH: le polymère, P[·]: macroradical, PO₂[·]: radical pyroxyyl, PO₂H: hydroperoxyde

II.2 La dégradation de la NC à l'air libre :

Nous avons déjà mentionné que la NC est un produit instable qui se dégrade au bout d'un certain temps [3-7].

Dans notre cas, la NC est dégradée après une durée de stockage d'environ deux mois (oxydation par l'oxygène de l'air).

Il nous a apparu intéressant d'étudier le résidu de ce produit par spectrométrie Infra Rouge (FTIR) et par analyse élémentaire.

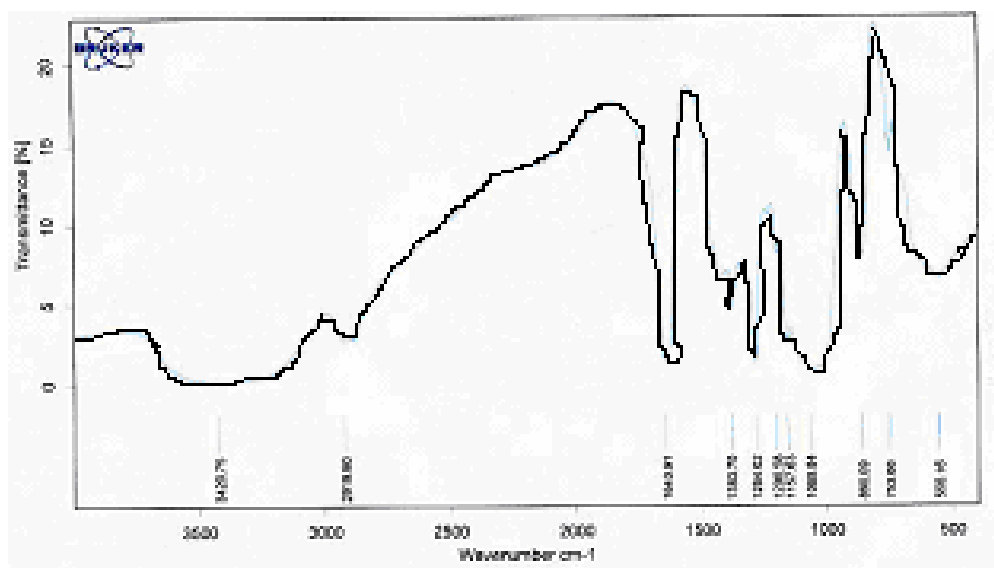
II.3 Récupération du résidu de la NC après la dégradation :

Les fibres de la NC dégradée sont traitées à l'acétone, le précipité obtenu est ensuite filtré et séché. Le solide récupéré est broyé sous forme de poudre, celle-ci est soumise à une étude par FTIR et par analyse élémentaire.

II.4 L'analyse de résidu par spectrométrie FTIR :

Résultats et discussion :

Le **spectre -2** montre une diminution de l'intensité des pics caractéristiques de la fonction nitrate dans la NC, en effet le rapport est de 1/4 lorsqu'on compare l'intensité du pic caractéristique de la fonction NO_2 ($1640,90 \text{ cm}^{-1}$) dans le spectre de la NC dégradée et le spectre de la NC pure (fraîchement synthétisée).



Spectre-2 : NC dégradée à l'air libre(le résidu)

Dans le tableau-3 ci-dessous se trouvent les valeurs et les intensités des pics caractéristiques de la fonction nitrate et de la fonction alcool dans la NC de synthèse et dans la NC dégradée à l'air libre, la comparaison de ces résultats confirment que la NC est dégradée partiellement pendant la période de stockage.

Longueur d'onde Spectre-1	La Transmittance	Longueur d'onde <i>Spectre-2</i>	La transmittance
3550 –3050 ν_{OH}	50%	3660-3000 ν_{OH}	90%
1640,99 ν_{NO_2AS}	80%	1640,91 ν_{NO_2AS}	25%
1274,41 ν_{NO_2SY}	80%	1284,02 ν_{NO_2SY}	25%
837,89 ν_{O-N-O}	80%	860,09 ν_{O-N-O}	10%

Tableau-3 : bandes caractéristiques de la NC avant et après dégradation

L'aire du pic à $3420,75\text{cm}^{-1}$ attribué aux fonctions OH dans le spectre-2 (dans la zone amorphe de cellulose) est plus grande que l'aire du pic de la fonction OH dans le spectre-1 (semblable au pic de la fonction alcool dans la cellulose commerciale). Il y a donc coupure de la liaison $O\text{---}NO_2$ qui donne l'oxyde d'azote NO_x (vapeur) et laisse la place à une nouvelle fonction OH dans la zone amorphe, ce qui se manifeste par une augmentation de l'aire du pic dans le spectre-2.

Concernant la bande attribuée aux vibrations de valence de la fonction OH, elle apparaît dans le domaine de $3000\text{--}3660\text{cm}^{-1}$ dans le **spectre-2** et dans le domaine de $3050\text{--}3550\text{cm}^{-1}$ dans le **spectre-1**, et si on la compare avec la valeur de la bande d'absorption de OH dans la cellulose qui va de 3000cm^{-1} à 3480cm^{-1} , la valeur de 3660cm^{-1} montre l'apparition de la fonction hydroperoxyde (ROOH) dans la NC après dégradation à l'air libre car la fonction OH dans l'hydroperoxyde (ROOH) absorbe en générale dans le domaine de $3660\text{--}3400\text{cm}^{-1}$ [8]. Dans notre cas deux domaines apparaissent à $3400\text{--}3000\text{cm}^{-1}$ correspondant aux absorptions des OH dans la fonction alcool (ROH) et à $3660\text{--}3400\text{cm}^{-1}$ qui correspond aux absorptions de OH dans la fonction hydroperoxyde (ROOH), ces résultats sont en accord avec les résultats des auteurs [8]. En générale le radical d'hydroperoxyde peut donner d'autres composés avec différentes fonctions[1] telles que : acide, cétone, alcool, aldéhyde.

Le schéma-1 montre ces produits :

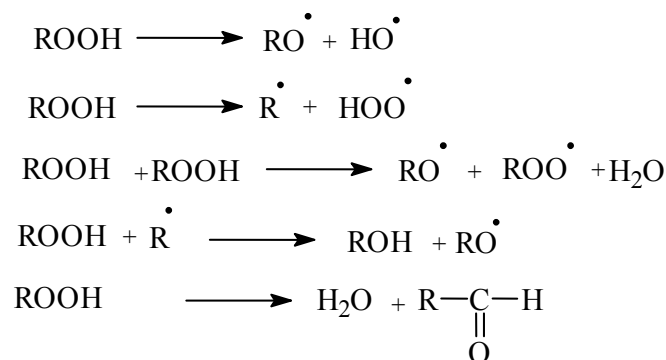


Schéma-1 : décomposition de l'hydroperoxyde

D'après ce schéma l'hydroperoxyde donne essentiellement l'aldéhyde et l'alcool comme produit neutre, ces deux fonctions sont détectables par IR, en effet dans l'IR les trois bandes caractéristiques des aldéhydes sont à 1725 cm^{-1} la bande correspondant au carbonyle et à 2740 et 2855 cm^{-1} . Elles correspondent aux hydrogènes attachés directement au carbonyle [11], dans notre cas ces trois bandes caractéristiques des fonctions aldéhydes ne sont pas observées. Cette décomposition est accompagnée par la production d'eau, celle-ci n'est pas détectée dans le **spectre -2** sachant que le résidu est séché avant l'analyse. le mécanisme détaillé pour la formation de l'aldéhyde à partir de l'hydroperoxyde est donné ci dessous dans le schéma-2.

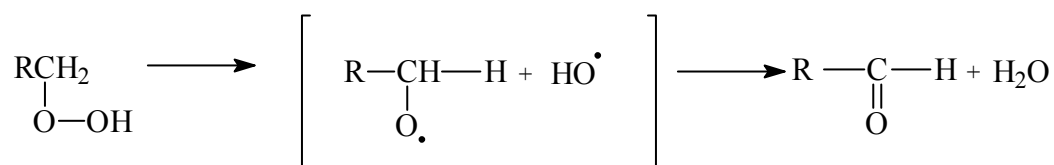


schéma-2 : formation de l'aldéhyde à partir de l'hydroperoxyde

Par contre l'alcool (ROH) produit par cette décomposition de l'hydroperoxyde est mis en évidence par les bandes qui apparaissent dans le domaine de $3660-3000 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations de valence de OH avec une augmentation de l'intensité du pic, ce qui est en accord avec l'augmentation du nombre des fonctions OH dans la NC (dégradée).

Le radical qui forme l'hydroperoxyde est instable [1,8] et il subit une transformation pour donner un autre radical stable (schéma-3)

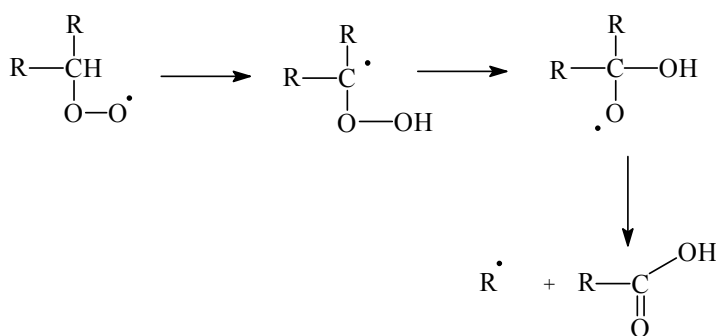
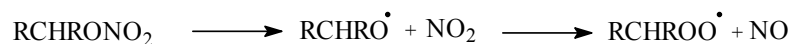


schéma-3

Ce radical va produire la fonction acide sur la NC (dégradée), en générale cette fonction acide (non aromatique) à quatre bandes caractéristiques en IR la première à 1250cm^{-1} spécifique à la liaison carbone – oxygène dans la fonction acide, la deuxième à 1700cm^{-1} attribuée au carbonyle, la troisième à $952-910\text{cm}^{-1}$ avec une intensité moyenne correspond au vibration de déformation de OH, la quatrième à $3335-2500\text{cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence (élongation) OH. Dans notre cas, aucune de ces bandes n'est observée dans le **spectre-2**, ce qui laisse supposer que ce radical ne se forme pas .

En générale l'aldéhyde n'est pas stable [1], il peut donner en présence de l'oxygène et de la lumière le peracide (RCOOH) suivant le mécanisme ci- dessous :

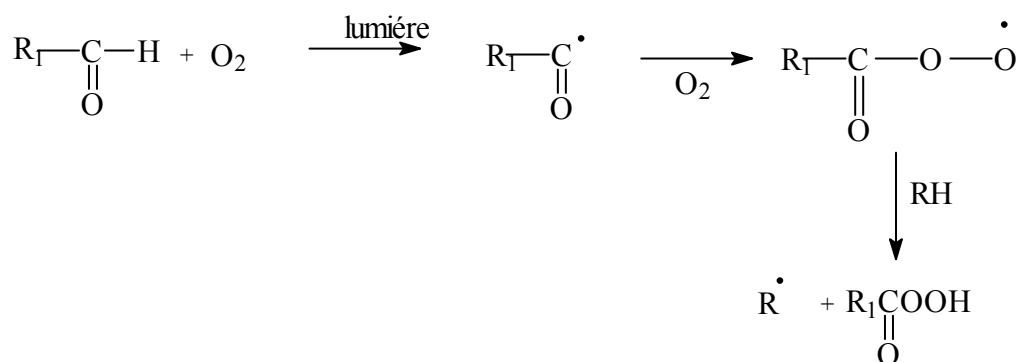


schéma-4

Le péroxyde absorbe dans l'IR à 1785cm^{-1} (carbonyle), cette bande caractéristique n'est pas observée dans notre cas.

Toutes ces fonctions : aldéhyde, acide, péroxyde n'ont pas été mis en évidence dans notre NC dégradée, ce qui laisse supposer que l'hydroperoxyde formé est stable et que l'aldéhyde est décomposé par libération de CO et l'acide par dégagement de CO_2 [1].

II.5 l'analyse élémentaire :

le résidu de la dégradation de la NC par oxydation à l'air libre récupéré après traitement est soumis à l'analyse élémentaire à fin d'étudier l'effet de la dégradation par oxydation sur la composition en azote de la NC, en effet l'analyse montre que le pourcentage en azote dans le polymère de la NC dégradé à l'air libre diminue de **10,12%** jusqu'à **2,94%** ce qui prouve que cette dégradation à l'air libre provoque la dénitrification de la NC à travers la rupture de la liaison ---O---NO_2 . Cette rupture se fait sur le carbone **C-2** en premier lieu ensuite sur le carbone **C-6** d'après la littérature [10] la réactivité des sites vis à vis de la dénitrification est de l'ordre suivant **C-6 < C-2 < C-3**, les résultats de l'analyse sont dans le tableau-4 :

Analyse élémentaire de la NC pure de la synthèse avant la dégradation		Analyse élémentaire de la NC après la dégradation à l'air libre	Motif de l'anhydroglucose dans la NC comme témoin $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{M} : 162\text{g/mol}$
%C	25	41,06	44,44
%H	2,26	5,06	6.17
%N	10,12	2,94	0
%O	62,62	50,94	49,38

Tableau-4 : composition de la NC avant et après dégradation

Le tableau montre que une dénitrification s'est produite lors de la dégradation à l'air libre par la diminution du taux d'azote dans le polymère, la comparaison entre les pourcentages en C,H,O dans le polymère dégradé et le pourcentage théorique dans le motif de l'anhydroglucose montre une homogénéité dans les valeurs :

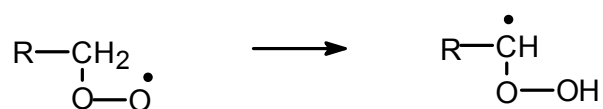
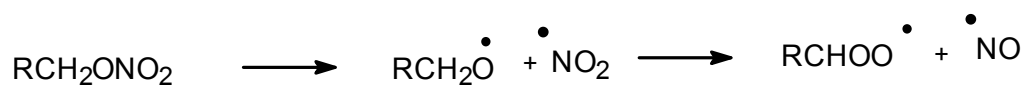
6,17 et 5,06 pour l'H

44,44 et 41,06 pour le C

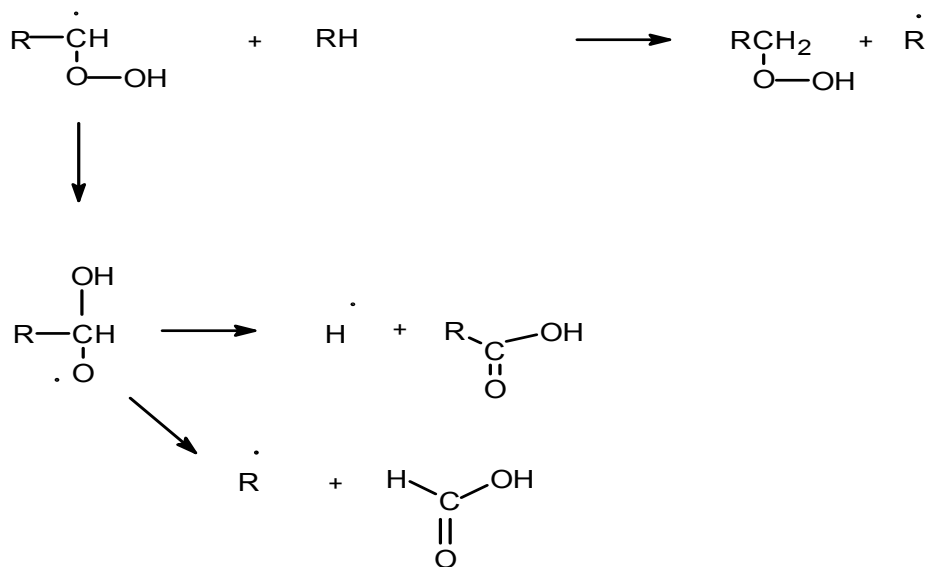
49,38 et 50,94 pour l'O

la diminution du taux d'azote dans la NC après dégradation par oxydation à l'air libre jusqu'à 2,94% prouve que la liaison O-----NO₂ est coupée, l'IR montre l'apparition de la fonction hydroperoxyde dans le domaine de 3660-3000cm⁻¹ dans le **spectre-2** . Un schéma permet d'expliquer la coupure de la liaison et la formation de l'hydroperoxyde [1,8] :

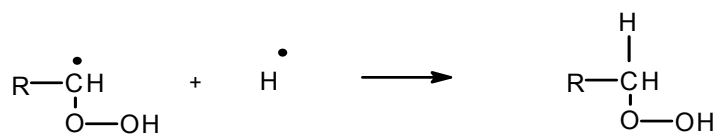
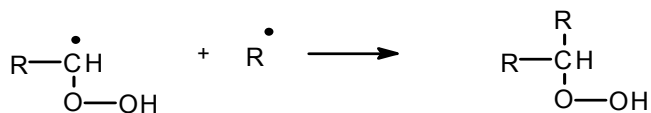
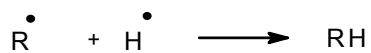
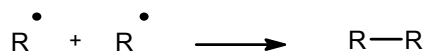
INITIATION



PROPAGATION



TERMINAISON



L'ensemble de ces résultats nous amène à supposer qu'une dénitration presque totale de la NC s'est produite lors de cette dégradation.

II.6 CONCLUSION :

- La comparaison entre l'aire du pic caractéristique de OH dans le **spectre -2** de la dégradation de la NC et celle de OH dans le **spectre** de référence de la cellulose commercial, prouve que la zone amorphe nitré a libéré la fonction nitro,.
- Le spectre de la dégradation de la NC à l'air libre montre que la durée de stockage de NC est courte en période d'été .
- La dégradation du polymère de la NC à l'air libre baisse le taux d'azote dans le polymère, la dégradation s'arrête à l'étape de formation de l'hydroperoxyde (ROOH).
- L'analyse élémentaire montre qu'une dénitrification presque totale dans la NC s'est produite lors de cette dégradation.

Références :

- [1] Rezgui Farouk , Etude du vieillissement naturel de films de polyethylene basse densité de skikda utilisés dans les serres agricoles, thèse de magister USTHB 1994. Page 21-55
- [2] J.L. Bolland, G. Gee, Kinetics studies in the chemistry of rubber and related materials: II: the kinetics of oxidation of unconjugated olefins., Trans Faraday Society, 42, p 236, 1946
- [3] Urbansky, T. Chemistry and Technology of Explosives; Pergamon: New York, 1965; Vol. 3.
- [4] Miles, F. D. Cellulose Nitrate; Oliver and Boyd: London, 1955.
- [5] Wu, T. K. Macromolecule 1980, 13, 74.
- [6] polymeric materials encyclopedia, Editor-in-chief josphpe. Salamone, CRC press, 1996, International Standard book Number 0-8493-2651-6.
- [7] Fifer, R. A. Fundamentals of Solid Propellant Combustion: AIAA: New York, 1984; Chapter 4.
- [8] Kimura, J.; Hayashi, H. Preprint of Japan Explosives Soc.; Kokura, Japan, October 10-11, 1994; pp 23-24.
- [9] Kimura, J. Prop. Explos. Pyrotech. 1989, 14, 89.
- [10] Wu, T. K. Macromolecule 1980, 13, 74.
- [11] The aldrich library of infrared spectra, second edition : CHARLES J.POUCHERT, 1975 by aldrich chemical company . printed in the united states of améric library of congress catalog card number 75-4475.

Chapitre B III

IRRADIATION DE LA NC SOUS

RAYONNEMENT GAMMA

III.1 Partie pratique :

III.2 Mode opératoire :

La NC employée dans cette étude est celle que nous avons synthétisée dans la première partie, elle a été étudiée par ces différentes analyses :

- FTIR : spectrophotométrie infra rouge .
- CHN : l'analyse élémentaire à fin de déterminer le taux d'azote dans la NC et le degré de substitution **DS**.

Il faut noter que cette NC synthétisée à partir de coton est sous forme de fibre pour l'utiliser dans le réacteur nucléaire et l'analyser par IR (pastille en suspension dans le KBr) il ne faut la transformer en poudre.

La NC de synthèse avec une teneur en azote de 10,12% est mouillée avec 30% d'eau, soit 0,3g de l'échantillon ensuite capsulée, puis soumise à un (flux neutronique)_{thermique} $\phi = 2,14 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2\text{s}$ et une puissance = 1Mw avec une durée de **15 min** dans un environnement **désaéré**.

Nous proposons comme moyen d'analyse la spectroscopie FTIR qui permet par comparaison d'observer les changements induits par l'irradiation gamma des bandes d'absorption caractéristiques du groupement nitrate dans la NC avant et après l'irradiation et de déterminer quantitativement le taux d'azote dans la NC après l'irradiation.

III.2 Résultats et discussion :

L'échantillon de la NC après l'irradiation est soumis à l'analyse par IR en suspension dans le **KBr** avec une concentration bien définie (que l'on note NC irradiée), la comparaison entre le spectre de la NC irradiée et le spectre de la NC non irradiée doit se faire dans les mêmes conditions : avec la même concentration en NC irradiée et non irradiée en suspension dans le KBr pour que la comparaison entre les deux spectre soit fiable et l'analyse soit quantitative.

Les bandes caractéristiques de la NC dans l'IR selon la littérature [31,32] sont :

- dans le domaine de 1620 à 1680 cm^{-1} correspondant à la vibration asymétrique du groupe nitrate.

- de 1267 à 1287 cm^{-1} correspondant à la vibration symétrique du groupe nitrate de la nitrocellulose.
- La bande d'absorption à 840 cm^{-1} correspond à l'étirement de la liaison (O-N-O)

Selon **Saunders [33]** les intensités de ces bandes caractéristiques sont mesurées soit par la hauteur soit par l'aire du pic, ces intensités sont directement proportionnelles à la présence relative d'azote dans la NC.

Dans la littérature, la NC étudiée est dissoute dans un solvant approprié (THF), par contre dans notre cas l'étude se fera directement en suspension dans le KBr.

On constate par superposition des deux spectres de la NC irradiée et non irradiée comme témoin que la largeur des domaines d'absorption des pics caractéristiques de la NC restent inchangés et ainsi que l'allure de la courbe comme nous montre la figure-1.

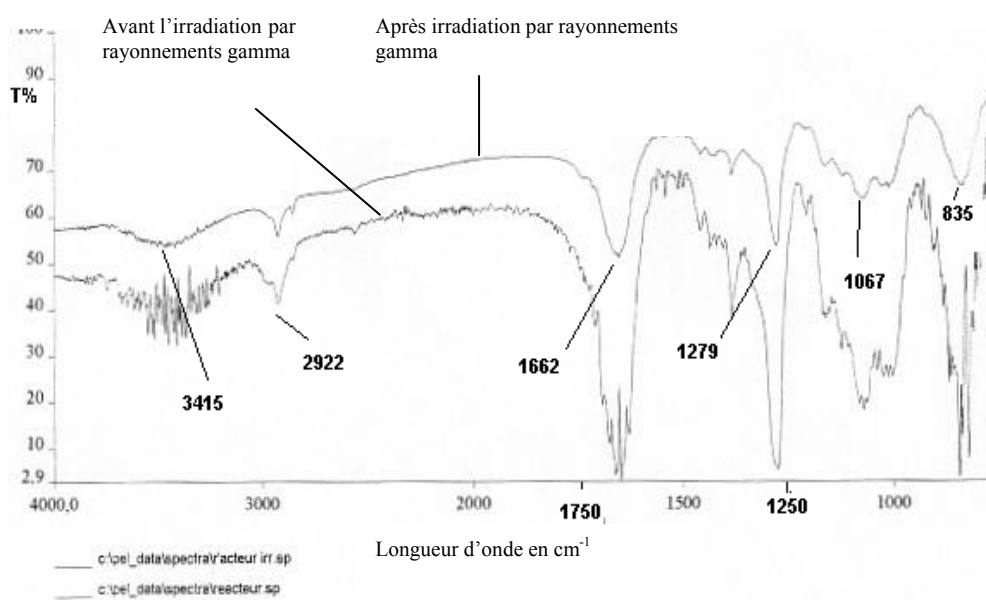


Figure-1 :

Spectre FTIR de la NC en suspension dans le KBr avant et après irradiation par rayonnements gamma

Cette superposition telle qu'elle s'est présentée dans la figure-2 permet d'observer certains changements causés par l'irradiation. Pour la bande à 1662 cm^{-1} on remarque que l'aire du pic ainsi que la hauteur du pic asymétrique ont changé après l'irradiation. L'aire et la hauteur du pic après l'irradiation ont diminué, de même dans le cas de la bande d'absorption à 1279 cm^{-1} nous remarquons que la forme de cette bande n'a pas changé (figure-3), et que seule son intensité a diminué. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [8].

Comme l'illustre la figure-2-2 et la figure-3-3.

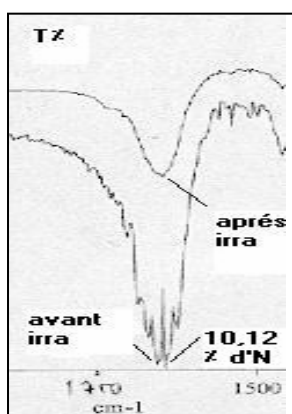


figure2

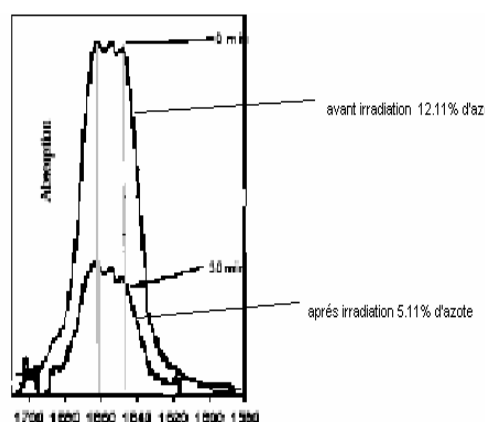


Figure-2-2

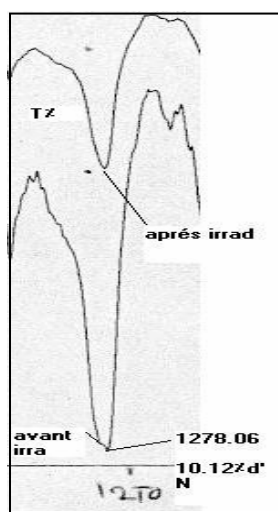


Figure-3

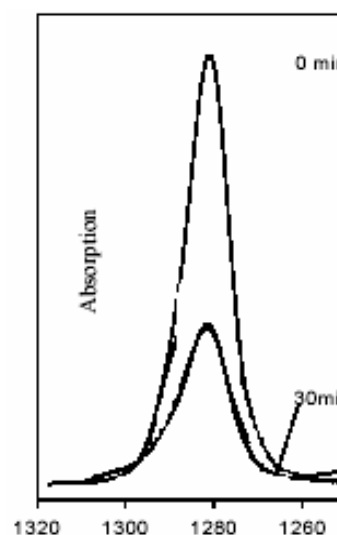


Figure-3-3

Le calcul de la hauteur du pic est simple par exemple dans la figure-3-3 le pic à 1280 cm^{-1} de la NC avec 12,11% a une hauteur de 3,6 cm, et après irradiation la hauteur du pic est de 1,5 cm soit l'équivalent de 5,04%, cette valeur est acceptable car la valeur mentionnée par [8] est de 5,1%.

Figure -3 : à 1279 cm^{-1} la hauteur de pic de la NC non irradiée avec 10,12% d'azote et Dans le cas de la littératures [8] la NC à 12,11% après une exposition à $0.925 \cdot 10^4 \text{Gy}$ soit 15min d'irradiation le taux d'azote diminue jusqu'à 5,1% par rapport au pic de

1280cm^{-1} et après une exposition à $1,85 \cdot 10^4\text{Gy}$ soit 30 min la teneur en azote diminue jusqu'à 3,8%.

Selon [8] la dose optimale pour dénitrer la NC et couper les chaînes au niveau de la liaison 1,4 est de $0,925 \cdot 10^4\text{Gy}$ pour des doses supérieures à $3,71 \cdot 10^4\text{Gy}$ le phénomène de réticulation devient important dans le polymère (le flux de neutrons thermiques = $5,57 \cdot 10^{10} \text{ n./cm}^2.\text{s}$)

Dans notre cas le flux de neutrons thermiques = $2,14 \cdot 10^{12} \text{ n./cm}^2.\text{s}$ et la durée d'exposition aux rayonnements est de 15 min le taux d'azote diminue de 10,12 % à 3,8 %

On peut expliquer cette diminution dans le taux d'azote dans la NC par la dénitrification causée par le rayonnement gamma, sans oublier les conditions dans lesquelles nous avons effectué cette irradiation :

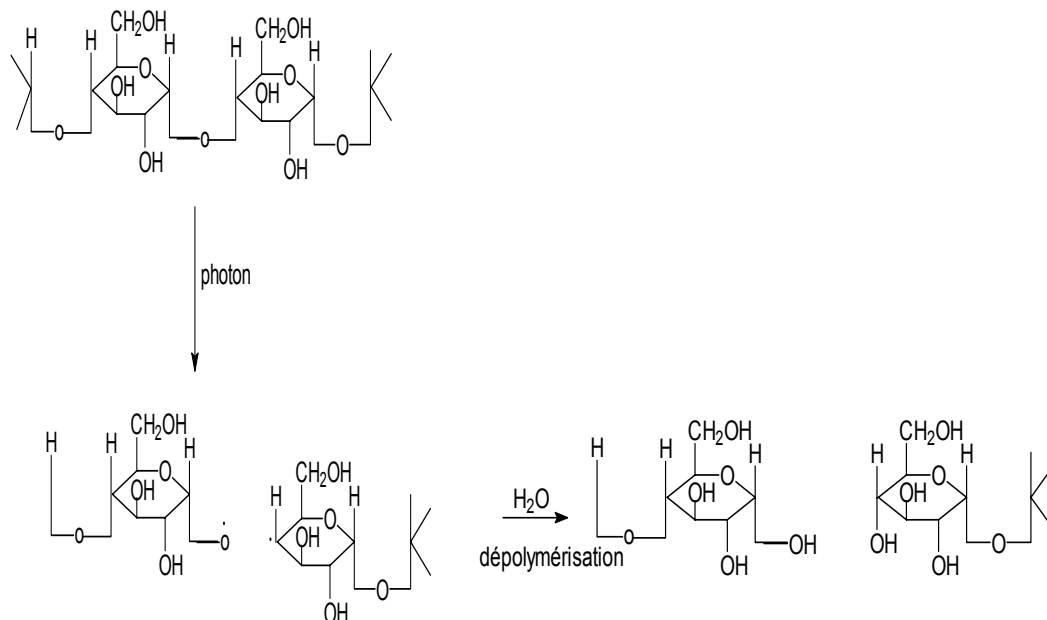
- présence de l'eau (l'échantillon de la NC étudiée est mouillée à 30%).
- le milieu d'irradiation est désaéré donc absence de l'oxygène dans le milieu.
- le schéma globale proposé pour la dégradation de la NC dépend de ces deux facteurs, en effet l'oxygène inhibe la réticulation dans le polymère, il jouera un rôle important dans le processus de dégradation car il oriente la dégradation vers la coupure de la chaîne, ces coupures ont été mentionnées la littérature [8].

Le mécanisme proposé pour expliquer la coupure des chaîne dans le polymère de NC est basée sur deux facteurs:

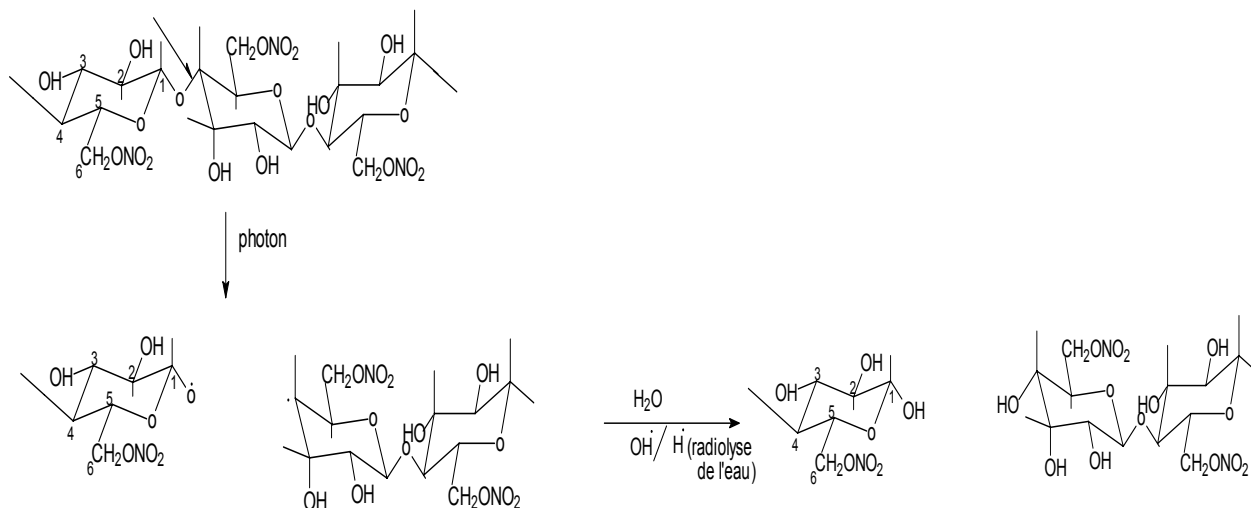
D'après la littérature [28], la liaison C-O-C montre un caractère fragile vis à vis des rayonnements gamma avec un rendement radio chimique de coupure de chaîne élevé c'est le cas du polyoxométhylène.

L'amidon a un squelette de base semblable à celui de la cellulose, la différence se trouve dans l'orientation de lien entre les motifs, dans le cas de la cellulose la liaison est de nature 1,4- β , par contre dans l'amidon la liaison est de type 1,4- α .

D'après la littérature [34] , le rayonnement gamma va rompre la liaison 1,4- α dans le cas de l'amidon . Le schéma de radiolyse gamma de l'amidon [34] est le suivant :



En se basant sur ces deux données [28, 34] nous proposons un mécanisme de coupure de chaîne ci dessous qui tient compte du fait que nous avons utilisé la NC mouillée et donc l'eau va intervenir dans le processus de dégradation. La présence des radicaux de radiolyse de l'eau essentiellement OH^\cdot et le H^\cdot peut aussi être envisagée :

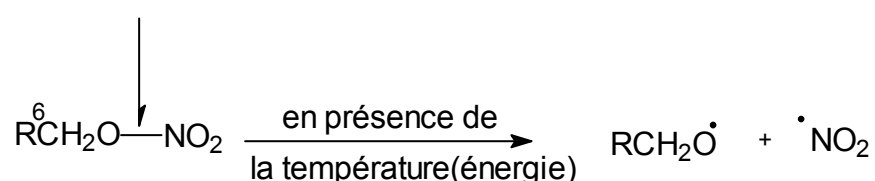


Dans ce cas nous avons supposé que la position n°6 dans le motif est nitré.

Les figures N°1,2,3 montrent bien la diminution de l'intensité des pics caractéristiques de la fonction nitrate dans la NC à 1662, 1279 et 840 cm^{-1} . Et d'après **Saunders** [33] l'intensité de ces pics est proportionnelle au taux d'azote dans le polymère, ce qui prouve qu'une dénitrification s'est produite lors de l'irradiation de la NC par

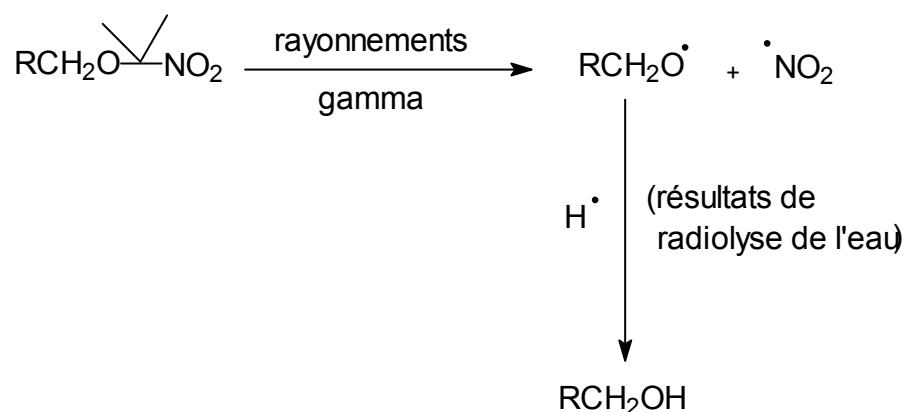
rayonnements gamma, en effet l'interaction entre le rayonnement gamma et notre polymère NC provoque la coupure homolytique de la liaison latérale O-NO₂ entre l'oxygène et l'azote.

Dans une étude de la dégradation thermique de la NC [35] les auteurs ont proposé un mécanisme pour expliquer la formation de l'hydroperoxyde, dans un premier temps ils envisagent la coupure de la liaison O-NO₂ entre l'oxygène et l'azote et le NO₂ dégagé lors de la dégradation thermique à l'état gazeux donne au contact de l'air d'autres gaz de nature NO_x :

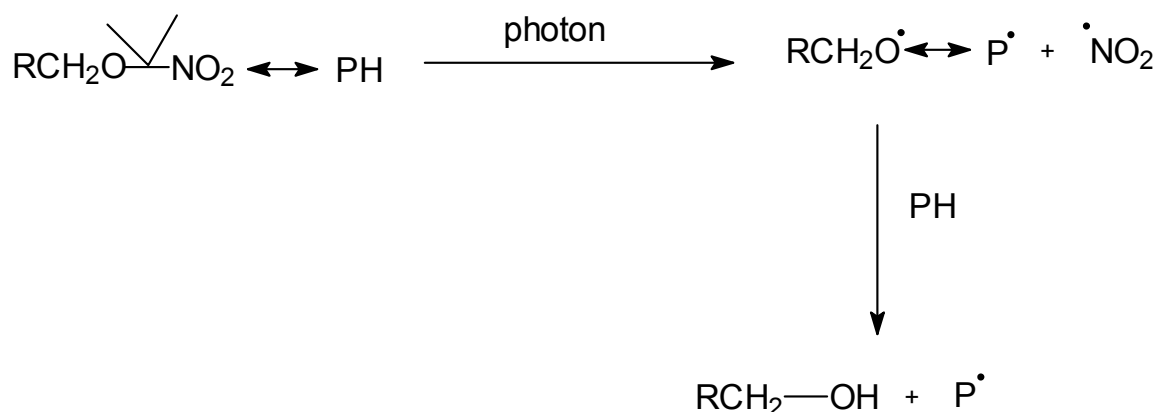


Ce mécanisme est très intéressant par ce que en effet la température fournie lors de la dégradation thermique de la NC représente une énergie responsable de la coupure de cette liaison , dans notre cas le rayonnement gamma représente aussi une énergie suffisante pour entraîner la rupture de la liaison O---NO₂ .

Nous proposons un mécanisme qui explique la dénitruration dans la NC après l'irradiation :



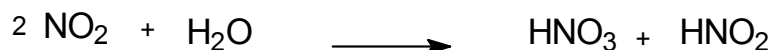
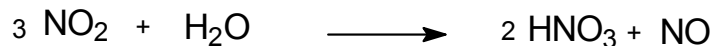
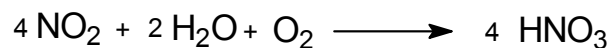
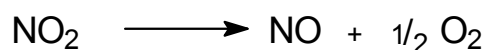
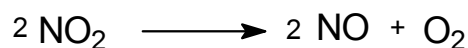
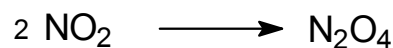
un deuxième mécanisme qui expliquerait la dénitruration (diminution dans le **DS**) de la NC après irradiation en tenant compte du mécanisme général cité dans la page suivante



Les hydrogènes en α de l'hétéroatome (N,O) sont labiles, la perte de H \cdot donne lieu à la formation de P \cdot [29,30] .

L'oxyde d'azote dégagé lors de l'irradiation est stable mais d'après la littérature [36] il peut réagir avec lui même ou avec les molécules d'eau et l'oxygène pour donner d'autres espèces, dans notre cas la NC est mouillée.

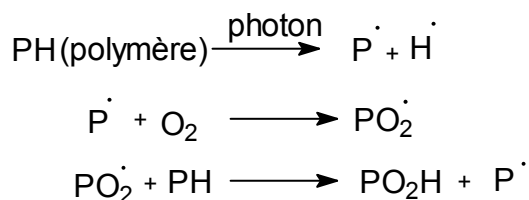
Les réactions supposées se produire après le dégagement de NO₂ sont :



D'après notre étude bibliographique nous nous attendions à la formation de l'hydroperoxyde. Les deux bandes caractéristiques de cette fonction sont à 3660 et

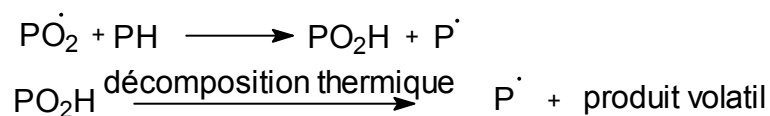
3580cm⁻¹[35] mais la figure-1 Page 56 ne montre pas ces deux bandes, deux hypothèses peuvent , alors être émises :

a) L'oxygène est responsable de la formation de l'hydroperoxyde selon la réaction suivante :



Dans notre cas l'oxygène n'intervient pas car le milieu où s'est effectuée l'irradiation est désaéré.

b) L'hydroperoxyde formé se décompose thermiquement selon le schéma suivant [18] :



Cette réaction montre la décomposition thermique des hydroperoxydes , le produit volatil est le CO₂ .

Selon la littérature [18] la stabilité d'un polymère vis à vis de l'irradiation est reliée à l'aptitude des radicaux libres formés durant l'irradiation à participer aux mécanismes de dégradation. Toute diminution de la mobilité de ces radicaux libres entraîne une meilleure résistance aux rayonnements. Ceci inclut la rigidité des chaînes dans le cas général mais aussi la cristallinité du polymère, dans notre cas on peut même supposer que la mobilité de l'ensemble des radicaux formés est limitée, en effet ils sont piégés dans les zones cristallines du polymère comme le montre le spectre de la NC après l'irradiation (figure-1, page 52), toutes les bandes sont conservées même après irradiation ce qui prouve que la NC montre une résistance aux rayonnements gamma dans le cas de cette dose à cause de la cristallinité de la NC car c'est un polymère semi-cristallins[18].

Pour relier les deux études de la dégradation de la NC par oxydation à l'air libre et la dégradation par irradiation par rayonnements gamma, nous proposons cette études :

Lors de l'irradiation et en présence de l'oxygène (milieu aéré) la dégradation d'un polymère est décrite par un schéma d'oxydation radicalaire[18].

Dans notre cas quand on compare les deux spectres de la dégradation par rayonnements gamma et par oxydation à l'air libre dans le domaine qui indique la présence de l'hydroperoxyde, on ne trouve pas la même allure de la courbe surtout dans le domaine de $3670-3000\text{cm}^{-1}$, à la lumière de cette comparaison **on** peut conclure que dans le cas de l'irradiation par rayonnements gamma l'oxygène n'intervient pas dans le processus de la dégradation de la NC parce que le milieu où s'effectue l'irradiation est désaéré.

III.3 Conclusion :

- l'irradiation par rayonnements gamma de la NC provoque la rupture homolytique de la liaison O---NO₂ il s'en suit une diminution du taux d'azote dans le polymère.
- Avec cette dose la NC montre une résistance aux rayonnements gamma.
- L'oxygène n'intervient pas dans le mécanisme de la dégradation de la NC dans le cas d'irradiation.

Le processus de la dégradation de la NC n'est pas le même par :

* Irradiation

* Oxydation à l'air libre.

Références :

- [1] D.W. Clegg, A.A. Collyer, Irradiation effects on polymers, chapitre 1, Elsevier Applied Science, New York, 1991.
- [2] F.A. Bovey, The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers., Interscience Publisher, New York, p 17, 1958.
- [3] W. Schnabel, Polymer degradation, principles and practical applications, chapitre 5, Carl Hanser Verlag, Munich, 1981.
- [4] O.Donnel, Effects of radiation on high technology polymers., chapitre 1, American Chemical Society Symposium Series, New York, 1989.
- [5] A. Charlesby, .Atomic radiation and polymers., Pergamon Press, Paris, chapitre 2, 1960.
- [6] E.J. Henley, E.R. Johnsen, The chemistry and physics of high energy reactions., University Press, Washington D.C., p 7, 1969.
- [7] E.J. Henley, E.R. Johnsen, The chemistry and physics of high energy reactions., University Press, Washington D.C., p 10, 1969.
- [8] Heppell-Masys, K.M., Effet des radiations gamma, des électrons et des neutrons sur la nitrocellulose, Comptes rendus de la vingt-sixième Conférence étudiante annuelle de la SNC et de l'ANC. Toronto (Juin 2001).
- [9] C. Bourgeois, Interaction particule matière, Techniques de l'Ingénieur, vol AF-3530 .
- [10] D.W. Clegg, A.A. Colleyer, Irradiation effects on polymers, chapitre 1, Elsevier Applied Science, New York, 1991.
- [11] Ferradini et Pucheant, biologie de l'action des rayonnements ionisants, ed. Masson. Paris page 213,1983.
- [12] F.A. Makhlis, Radiation physics and chemistry of polymers., John Wiley and Sons, New York, chapitre 3, 1975.
- [13] E.J. Henley, E.R. Johnsen, The chemistry and physics of high energy reactions., University Press, Washington D.C., p 159-160, 1969.
- [14] El Sayed, A. Hegazy, T. Sasuga, T. Seguchi, Polymer, Polymer, vol 33, n° 14, 2897-2903, 1992.

- [15] El Sayed, A. Hegazy, T. Sasuga, T. Seguchi, *Polymer*, vol 33, n° 14, 2904-2910, 1992.
- [16] R. Clogh, *Radiation resistant Polymers*, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, New York, 1988.
- [17] R.P. Kuski, *Journal of Polymer Science*, vol A1, n° 10, p 1745, 1972 .
- [18] Thomas devanne, *Vieillissement radiochimique d'un réseau epoxyde*, Soutenu le 16 mai 2003 à L'E.N.S.A, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Centre de Paris.
- [19] J.L. Bolland, G.Gee, .Kinetics studies in the chemistry of rubber and related materials: II: the kinetics of oxidation of unconjugated olefins., *Trans Faraday Society*, 42, p 236, 1946.
- [20] X.Colin, *Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques*, thèse ENSAM, p 61, 2000.
- [21] F.A. Makhlis, .*Radiation physics and chemistry of polymers.*, John Wiley and Sons, New York, p 132, 1975.
- [22] A. Charlesby, *Atomic radiation and polymers* , Pergamon Press, Paris, chapitre 12, 1960.
- [23] R.L. Clough, K.T. Gillen, *Journal of Polymer Science ; Polymer Chemistry Edition*, vol 19, p 2041, 1981.
- [24] W.W. Parkinson, R.M. Keyser, *Radiation chemistry of macromolecules*, M. Dole Edition, Academic Press, New York, vol II, chapitre 5, 1973.
- [25] T. Sasuga, N. Hayakawa, K. Yoshida, M. Hagiwara, *Polymer*, vol 26, 1039, 1985.
- [26] T. Sasuga, A. Hagiwara, *Polymer*, vol 32, 402, 1990 .
- [27] T. Sasuga, T. Seguchi, *Journal of Material Science*, vol 24, 1570, 1989
- [28] M.Dole, *Radiation chemistry of macromolecules*, M. DOLE Edition, Academic Press, New York, vol II, p 190, 1973.
- [29] Y. Kamiya, E. Niki, *Aspects of degradation and stabilization of polymers.*, Elsevier Science, Amsterdam, 1978.
- [30] X.Colin, *Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques*, thèse ENSAM, p 42, 2000 .

[31] Jutier J., Harrison Y., Premont S. et Prud'homme R., Journal of Applied Polymer Science, 1987, **33**, 1359.

[32] Rosenberger M. et Shoemaker, Analytical Chemistry, 1959, 31, 1315.

[33] Saunders C.W., Charaterization of Cellulose Esters via GPC/FT-IR. PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1990, p23-25.

[34] Ferhat, amine , incidences des rayons gamma sur la formation glucidique et lipidique de trois variétés de blé tendre cultivées localement,page1-29, thèse de magister, 2001, institut national agronomique el Harrach ,Alger.

[35] Kimura, J.; Hayashi, H. Preprint of Japan Explosives Soc.; Kokura, Japan, October 10-11, 1994; pp 23-24.

[36] Graedel, T. E.; McGill, R. Environ. Sci .Technol. 1986, 20, 1093.

Partie C
Chapitre C I
membrane

Mise au point bibliographique

I.1 DEFINITION :

Les membranes synthétiques sont des films fins de polymère. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques et leur morphologie elles permettent la séparation des mélanges sans changer leur composition [1].

La diffusion au sein de la membrane est provoquée par l'existence des pores. La force d'entraînement d'un composant en solution à travers la membrane dépend de plusieurs facteurs tels que la différence de concentration, la pression, le potentiel électrique et la température. La perméabilité aux gaz dépend de la différence de concentration dans la structure supra moléculaire de polymère constituant la membrane.

Dans les membranes d'électrodialyse (potentiel électrique comme force d'entraînement) on utilise des solutions ioniques très concentrées pour séparer les entités chargées [2].

En général les membranes employées pour la purification des bio-molécules ont des pores avec un diamètre compris entre 0,1-3,0 μm [4].

Les tailles des pores sont de 50-10³ nm pour la micro filtration, de 1-100 nm pour l'ultra filtration et inférieures à 2 nm pour l'osmose inverse.

I.2/ Matière première pour la fabrication des membranes:

Plusieurs polymères et matériaux ont été décrits dans la littérature pour la fabrication des membranes. une membrane est dite idéale si elle répond aux critères suivants [3]:

- perméabilité élevée (microporeuse),
- groupes réactifs pour le greffage,
- sélectivité au rejet,
- stabilité au pH et à la température,
- stabilité mécanique,
- longue vie (la rigidité).

Les membranes cellulosiques sont largement utilisées dans l'hémodialyse, dans la purification rapide des protéines et dans les phases stationnaires en chromatographie d'affinité elles ont des régions cristallines et amorphes dans lesquelles des liaisons faibles peuvent se former [4].

L'acétate de cellulose (CA) est largement utilisé pour la préparation des membranes d'osmose inverse employées dans la purification de l'eau et dans le dessalement des eaux de mer.

D'autres polymères tels que les polysulfones (PSu) et les polyethersulfone (PESu) ont servi à la préparation des membranes d'ultra-filtration, de même les polyoléfinés dans la production des membranes de micro-filtration.

Actuellement, les membranes en nitrocellulose sont utilisées dans le domaine pharmacologique et dans le domaine médical pour leur résistance aux oxydants (chlore et l'ozone) et leur stabilité dans les solutions dont le $3 < \text{pH} < 8$.

I.3 / Méthodes de Préparation des membranes :

il existe plusieurs techniques pour la préparation des membranes, le choix de la méthode dépend fortement du polymère et de la morphologie de la membrane désirée.

I.3.1/ Processus d'inversion de phase :

Le processus d'inversion de phase est généralement employé pour préparer des membranes (polymérique) asymétriques, cette méthode consiste à transférer la phase riche en polymère vers la phase pauvre. En effet, lorsqu'on dissout un polymère dans un solvant approprié, le mélange est laissé à l'air libre pour l'évaporation, après un certain temps on ajoute un non solvant qui entraîne la séparation des phases d'où la précipitation.

Cette précipitation s'explique par l'échange solvant /polymère – non solvant.

Pour un polymère donné, on choisit un non solvant qui jouera le rôle du milieu coagulant, ce dernier diffuse à travers la couche membranaire, provoque la coagulation progressive du polymère et donne lieu à deux phases :

- Une phase riche en polymère qui correspond à la membrane ;
- Une phase pauvre en polymère formant le support poreux (dans cette phase les chaînes du polymère sont éloignées les unes des autres).

Parfois en ajoutant à ce milieu une petite quantité de solvant de dissolution on favorise mieux sa pénétration [5] .

Le processus de base de la précipitation par l'immersion est illustré par le diagramme de phase d'un système ternaire (schéma 1). Dans la région uni -phasée le polymère est stable dans le

solvant mais quand on ajoute un non-solvant (l'eau, l'éthanol), la solution devient instable et la concentration relative du solvant diminue (par l'évaporation) ce qui donne la précipitation.

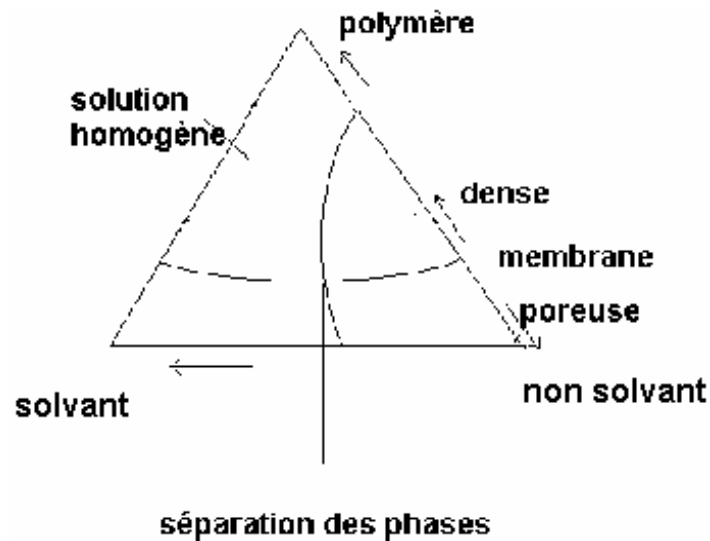


Schéma (1) :

Diagramme ternaire des phases pour les membranes préparées par le processus de l'inversion de phase

D'autres techniques par inversion de phase utilisent la précipitation par évaporation de solvant volatil donnant lieu à une membrane homogène. La précipitation par un non solvant de la phase permet d'obtenir des membranes asymétriques.

Parfois l'ajout d'un co-solvant change les propriétés du solvant qui se manifestent par des interactions entre le polymère et le solvant et entre le non – solvant et le solvant[6].

La morphologie de la surface de la membrane est liée à la composition du surnageant qui est en contact avec le non-solvant, bien que leur corrélation n'est pas connue avec précision [7 , 8].

La morphologie des membranes dépend des phénomènes thermodynamiques et cinétiques de séparation de phase dans un système ternaire polymère / solvant / non solvant, mais ces données ne sont pas suffisantes pour expliquer la formation d'une membrane [6].

Les propriétés physico- chimiques d'une membrane dépendent de la composition de la solution, du temps d'évaporation, de l'humidité atmosphérique, du bain de coagulation, de la température , des additifs et du temps de contact [4].

Trois milieux de coagulation ont été décrits dans la littérature: l'eau, les alcools et un mélange d'eau et de solvant utilisé pour la dissolution du polymère. On montre que les macropores sont formés dans l'eau, alors que ces pores diminuent en utilisant l'alcool, le mélange alcool - eau ou le mélange eau - solvant [9].

I.3.2/ Méthode pour la préparation des membranes dynamiques :

Elles sont préparées par dépôt in situ d'une matière dissoute sur la surface d'une membrane poreuse créant ainsi une barrière permselective . L'une de ces membranes faites d'alcool polyvinylique est transformée par un agent de réticulation en une couche ultra-mince permanente [10].

I.3.3/ Méthode par immersion :

Dans cette méthode, on utilise une solution très diluée obtenue à partir d'un polymère dissous dans un solvant volatil tel que l'hexane. Cette solution est ensuite déposée sur une surface micro poreuse d'un support. Parfois la membrane servant de support est immergée directement dans la solution de polymère[11].

I.3.4/ Membranes à particules:

ces membranes s'obtiennent en plastifiant leur surface par une quantité uniforme de particules de polymère fondu par chauffage. Les membranes de filtration de polytétrafluoroéthylène sont obtenues par cette méthode [12].

I.3.5/ Membranes par réaction chimique:

Cette membrane est formée directement à partir d'une solution de monomère par une réaction de polymérisation [13].

I.3.6/ Polycondensation à l'interface d'un support poreux:

Cette technique permet la formation d'une couche mince sur un support poreux par une réaction chimique entre deux monomères à l'interface de deux solvants non-miscibles. En

effet, le support poreux de la membrane immergé dans un soluté (ex : m-phénylènediamine), ensuite mis en contact avec un solvant organique donne après polycondensation un polyamide aromatique comme couche sur le support poreux, cette membrane est surtout utilisée pour l'osmose inverse [14,15].

I.3.7/ Par modification de la surface:

Cette méthode permet de changer les propriétés extérieures de la membrane, telles que (hydrophobie / hydrophilie). Pour cela plusieurs techniques sont employées:

- Greffage par une réaction chimique,
- Greffage par une réaction photochimique,
- hydrolyse de la membrane,
- Oxydation ou réduction des groupes fonctionnels sur la surface de la membrane[15] .

I.4/ Mécanisme de formation d'une membrane :

Le principe de base pour la formation des membranes à partir d'un polymère cristallisable est lié à la compétition entre le mélange liquide –liquide (solvant-non solvant) et solide-liquide (polymère-liquide).

Le mélange liquide-liquide est en relation directe avec la morphologie de la membrane, par contre le mélange liquide -solide provoque la cristallisation des segments réguliers du polymère en donnant lieu à une membrane.

La compétition entre le mélange liquide –liquide et le mélange solide –liquide peut être étudiée par les méthodes thermodynamiques (comportement des phases), cinétiques (par le transfert de la masse) et par le processus de précipitation par immersion.

Le mélange liquide-liquide dépend du taux d'échange (processus de diffusion) entre le solvant et le non solvant, par conséquent si le transport de masse est très rapide, le mélange solide- liquide peut être négligeable ainsi la solution sera homogène .

D 'autre part, si le transfert de masse est lent la solution de polymère se sature et la cristallisation se produit d'où la formation de la membrane.

L'évaporation à l'air libre de la phase solide –liquide entraîne également la cristallisation du polymère. Lorsque cette évaporation est lente ils y'a formation de pores assez larges avec une bonne distribution sur la surface permettant ainsi l'obtention d'une couche dense et épaisse

qui diminue la perméabilité et qui donne une membrane spongieuse. Avec une solution de polymère de grande viscosité, le nombre de pores sur la surface de la membrane est limité [17].

I.5/ Caractéristiques d'une membrane de nitrocellulose

le tableau-5 donné ci dessous résume les caractéristiques d'une membrane de NC d'après Scheicher et Schull [31]

Matériaux	Dimensions des pores	Type d'utilisation Résistance à la température	Compatibilité Chimique
Nitrocellulose	0,025 à 12 μm	Approprié à la plupart des application analytiques et industrielles $T < 125^{\circ}\text{C}$	- Résiste aux acides et bases dilués ne résiste pas aux esters (sauf le benzoate de benzyle) - ne résiste pas à l'éthanol en dessous de 15% - ne résiste pas aux solutions alcalines (sauf l'ammoniaque < 1M)

Tableau-5 : caractéristique d'une membrane de NC

I.6/ Utilisation des plastifiants :

En général, les polymères ont une température au-dessus de laquelle ils sont mous et déformables et en dessous de laquelle ils sont dures et fragiles (cassables). Celle-ci est dite température de transition vitreuse ou T_g , elle caractérise chaque polymère. Parfois on ajoute des additifs appelés plastifiants aux polymères qui constituent les membranes pour les rendre plus molles et plus déformables, ces derniers peuvent être des esters ou des éthers.

I.7/ L'effet de LiCl et du polyéthyléneglycol (PEG) sur la morphologie des membranes :

Avec la méthode d'inversion de phase utilisée en générale pour la fabrication des membranes asymétriques (polymérique) dites anisotropes, on ajoute des sels inorganiques (LiCl) pour contrôler la morphologie, les propriétés de transport et augmenter la taille des pores de la membrane.

Certains additifs organiques sont ajoutés à cette solution tels que le polyvinyl pyridine, le polyvinyl pyrrolidine, le diméthylphtalate, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'acide acétique et même l'eau.

Le taux de perméabilité dans les membranes d'acétate de cellulose augmente d'une façon significative avec l'addition des sels, cette augmentation est liée à deux facteurs :

- La formation d'un complexe entre les cations du sel et les molécules d'eau en solution (effet d'hydratation) .

- Au gonflement de la structure de polymère due à la formation du complexe. Le chlorure de lithium (LiCl) influe fortement sur la morphologie des membranes de polyamide aromatique, polysulfone et polyvinylidène du fluor.

On montre que les sels inorganiques forment des complexes avec les groupes carbonyles par l'interaction ions - dipôles dans les solutions polaires et aprotiques tels que : le diméthylformamide, le diméthylacétamide, la N-méthyl-2-pyridone (NMP). Ces complexes sont détectés par plusieurs techniques spectroscopiques : IR , RMN ¹H, du ¹³C et la microscopie électronique.

le chlorure de lithium est un agent de porosité employé souvent dans la préparation des membranes. En effet la forte interaction LiCl - solvant augmente la viscosité de la solution ce qui donne une membrane poreuse, cependant d'autres interactions peuvent se produire telle que l'interaction polymère – LiCl.

Bottino [32] a remarqué que la viscosité du système LiCl - PVDF-NMP résulte non seulement de l'interaction entre LiCl et le solvant (NMP) mais aussi des interactions entre le Li⁺ et les groupes donneurs d'électrons dans le polymère.

En présence d'un polymère polaire tels que l'acide polyamique (PAA) le complexe peut se former entre le LiCl et les groupes polaires [18] .

Le polyéthyléneglycol (PEG) avec un poids moléculaire de 10^4 est utilisé comme agent de porosité pour obtenir des pores larges et il améliore également les propriétés de transport dans la membrane [4].

I.8/ Fabrication des membranes à l'échelle du laboratoire :

I.8.a/ Membranes sans LiCl :

La fabrication d'une membrane asymétrique selon la technique d'inversion de phase [19] suit quatre étapes différentes :

- la préparation de la solution ternaire (polymère – solvant – non solvant),
- l'étalement de la solution sur une boîte de pétri pour obtenir une couche mince ,
- une évaporation lente de la solution,
- en présence d'un non solvant, la solution est évaporée partiellement ensuite maintenue à 8°C jusqu'à la formation de la membrane.

I.8.b/ membranes avec LiCl :

la fabrication des membranes avec LiCl se fait en ajoutant lors de la 1^{ère} étape à la solution ternaire du LiCl, les autres étapes ne subissent aucun changement a titre d'exemple nous citons deux sortes de membranes avec LiCl données dans la littérature :

a) Une membrane à base d'acétate de cellulose utilisant les étapes suivantes :

- pour 10g d'acétate de cellulose on ajoute 31 ml d'acide acétique glaciale et 71 ml d'acétone , le mélange est agité vigoureusement pendant deux heures puis laissé au repos pendant 24 heures , un sirop se forme.

le LiCl est dissous dans cette solution (sirop) selon les proportions suivantes : 0,1g d'électrolyte (LiCl) pour 1 g de la solution .

- cette nouvelle solution est versée dans une boîte de pétri en quantité juste suffisante pour obtenir une membrane de $200\ \mu\text{m}$ environ.
- l'évaporation du solvant à température ambiante se fait en deux heures environ la membrane obtenue, est recouverte d'eau distillée puis détachée avec précaution[20].

b) Une membrane à base d'un polymère de polyamique acide (PAA) est préparée selon le mode opératoire suivant :

on mélange une solution à 16 % en poids du polymère (PAA) dans la N-méthyl-2 pyridone (NMP)avec LiCl, la solution est versée dans une boîte de pétrie, après une évaporation

partielle (5 minutes), cette boîte est plongée dans un bain de non solvant en générale de l'eau distillée à une température de 8°C[18] .

Certains auteurs ont montré que le chauffage dans un bain d'eau à 70°C pendant 30 min, permet de former des pores de taille régulière avec une bonne distribution sur la surface de la membrane[30].

I.9/ Etude par microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage permet d'observer un objet dans un domaine de l'ordre de 1 à 3nm .

Dans le domaine des membranes , l'observation de la surface est très importante, en effet la microscopie électronique à balayage permet de déterminer la taille des pores ainsi que la structure symétrique ou asymétrique de la membrane coupée transversalement [21].

I.10/Caractérisation des membranes :

Plusieurs méthodes sont utilisées pour caractériser une membrane :

I.10.1 - La taille moyenne du pore :

Pour une membrane asymétrique poreuse , la détermination de la taille du pore (le diamètre) est très importante. En étudiant le transfert de la masse par le processus d'adsorption et d'extraction de la membrane, les caractéristiques de rejet des membranes asymétriques d'ultra filtration sont déterminées par la morphologie de la couche extérieure (surface de membrane) [9].

Le taux de rejet d'un corps dissous (**R**) est définie par la relation suivante :

$$R = 1 - C_p/C_r$$

Où C_p et C_r sont les concentrations de soluté (corps dissous dans une solution appropriée) dans les deux compartiments.

Le rapport entre la taille de particules du soluté et le rayon du pore (dans la membrane) est donné par la relation de **Ferry** :

$$R = [1 - (1 - \varphi)^2]^2$$

φ est le rapport du rayon de soluté sur le rayon de pore de la membrane , avec $\varphi = r_s/r_p$ $\varphi \ll 1$

r_s s'obtient à partir de la masse moléculaire du soluté par la relation empirique suivante :

$$r_s = 0,038 M^{0,4}$$

$[r_s]$ en nm , M : le poids moléculaire du soluté .

Cette méthode est utilisée pour des protéines ayant un poids moléculaire (M) de l'ordre de 7 à $20 \cdot 10^6$ g / mole . La concentration du soluté dans la solution est déterminée par spectroscopie UV ou par fluorescence avec une longueur d'onde fixée [21] .

I.10.2. Calcul des diamètre pores à partir de la diffusion :

La diffusion des petites molécules ou des ions au sein de la membrane à l'état pseudo-stationnaire est une méthode efficace pour déterminer la porosité d'une membrane .

Les solutés utilisés sont des sels minéraux (KCl, NaCl, KNO₃, NaNO₃) dissous dans une solution de formamide et d'acide chlorhydrique à 0,1 mole/ l .

L'utilisation de NaCl dans la solution a pour but de maintenir la densité de charge sur les pores de la membrane [21].

I.11 /Propriétés des membranes :

Elles sont définies dans une solution donnée et en absence de force de transfert .

I.11.1/Capacité d'échange :

Elle est définie comme étant le nombre de milliéquivalent de sites ioniques fixés par gramme de membrane sèche . Elle peut être déterminée par titrage acido-basique ou par l'utilisation d'un marqueurs radioactifs

I.11.2 /Taux de gonflement:

Le contact de la membrane avec une solution aqueuse provoque son gonflement [4]. Le taux de gonflement s'exprime par la quantité de solvant retenue dans la membrane selon la relation :

$$t_g = \frac{m_h - m_s}{m_h}$$

Où :

m_h : la masse de la membrane humide .

m_s : la masse de la membrane sèche .

Ce taux augmente lorsque la capacité d'échange est élevée .

I.11.3/ mesure de la porosité :

La porosité de la membrane est mesurée en déterminant la quantité d'eau adsorbée par la membrane [4]. Cette grandeur est calculée par la relation :

$$\% (\text{POROSITE}) = \frac{(w_1 - w_2) 100}{d_{\text{eau}} V}$$

w_1 : la masse de la membrane humide .

w_2 : la masse de la membrane sèche .

d_{eau} : la densité de l'eau pure à la température ambiante .

V : le volume effectif de la membrane à l'état humide .

Si cette grandeur est comprise entre 0 et 10 % la membrane est faiblement hydrophile donc fortement hydrophobe .

I.11.4 Mesure de l'angle de contact :

On peut estimer l'hydrophobie/ hydrophilie d'une membrane par la mesure de l'angle de contact d'une goutte de solvant (l'eau, l'éthanol , méthanol) sur la surface de la membrane.

Cette mesure est basée sur l'équilibre de 3 phases : solide / liquide / vapeur ou solide / liquide / liquide. Dans le cas des membranes les trois phase sont :

Membrane / eau / air, les molécules de solvant sont soit associées à la surface de la membrane soit répulsées. Cette mesure renseigne sur la mouillabilité de la membrane et la capacité d'adsorber les molécules d'eau.

Si l'angle de contact est égal à 0° la surface de la membrane est fortement hydrophile (idéale). Si cet angle de contact est inférieure à 90° la surface est considérée comme étant hydrophile par contre s'il est supérieure à 90° la surface de la membrane est hydrophobe. La mesure de l'angle de contact est réalisée par un goniomètre, le volume de la goutte d'eau est d'environ $1,8 \mu\text{l}$, la goutte est déposée sur une surface (20 mm sur 18mm) de la membrane avec une seringue analytique, la mesure est répétée 7 à 10 fois et le pourcentage d'erreur est de 15%.

Pour l'acétate de cellulose l'angle de contact pris à différentes températures est donné dans le tableau-6 ci-dessous :

Température °C	40	50	60	70	80
Angle de contact	$54,1 \pm 8,2$	$56 \pm 8,4$	$54,7 \pm 8,25$	$56,3 \pm 8,4$	$58,2 \pm 8,7$

Tableau-6 : Angle de contact de la membrane de l'acétate de cellulose

L'angle de contact est d'environ 56° , la membrane peut être considérée comme une surface moyennement hydrophile.

D'après **Zhange [33]** l'interprétation des valeurs des angles de contact est difficile en raison des changements d'énergie sur la surface de la membrane.

La variation de la température a un effet négligeable sur l'angle de contact donc l'hydrophilie de la membrane ne change pas après ce traitement [5].

I.12 /Etude d'adsorption sur la membrane :

Grâce aux interactions entre l'adsorbant et la surface de la membrane on a pu étudier la morphologie, la nature de la surface de la membrane et même le nombre de pores.

Plusieurs techniques sont employées pour réaliser l'adsorption, l'une d'elles est la suivante : l'adsorption est réalisée par une simple immersion de la membrane dans une fiole contenant les molécules à adsorber, après un temps donné (le temps nécessaire pour l'adsorption) on retire cette membrane et on mesure la concentration de l'adsorbant par UV.

On mesure la concentration de l'adsorbant dans la fiole avant (UV_0) et après l'adsorption (UV_f). D'après la littérature [5] la différence entre UV_0 et UV_f n'est pas détectable par cette technique (UV), pour cela on fait subir à la membrane une désorption. On rince la membrane

avec une solution dans laquelle l'adsorbant est soluble. La fraction d'absorbance est calculée par la relation :

$$\text{Fraction d'absorbance} = (UV_0 - UV_f) / UV_0$$

UV_0 l'absorbance avant l'adsorption

UV_f // après ///

En étudiant l'adsorption de l'acide humique sur une membrane à base d'acétate de cellulose **Clark et Lucas** proposent une méthode basée sur la diffusion et l'adsorption de cet acide dans un pore unidimensionnel pour définir la morphologie de la membrane. Ils introduisent un paramètre d'interaction **k.m** qui caractérise la force d'interaction entre l'acide et la surface de la membrane. Cette force d'interaction (adsorption) est reliée directement au diamètre du pore.

$$K.m = h/\alpha$$

K : coefficient de partage entre la molécule à adsorber et la surface de la membrane.

m : l'épaisseur de la membrane,

h : profondeur de la solution où en imprègne la membrane

α est calculé à partir de la relation ci-dessous:

$$(UV_0 - UV_f) / UV_0 = 1/(1+\alpha)$$

Les résultats expérimentaux rapportés dans la littérature sont donnés dans le tableau-7 ci-dessous :

Membrane à base de l'acétate de cellulose	pH=5,5		pH=6.5		pH=7.5	
	k.m	%de la masse adsorbée	K.m	%de la masse adsorbée	k.m	%de la masse adsorbée
T = 40°C	0.155	2.74	0.145	2.57	0.106	1.89
T= 60°C	0.193	3.39	0.185	3.25	0.133	2.36
T= 80°C	0.066	1.19	0.076	1.36	0.091	1.63
Hydrolyse à 40°C pendant 5min	0.133	2.36	0.107	1.91	0.123	2.19
Hydrolyse à 60°C pendant 5min	0.205	3.59	0.137	2.43	0.131	2.33
Hydrolyse à 80°C pendant 5min	0.107	1.91	0.131	2.33	0.143	2.53

Tableau -7 : Résultats expérimentaux données dans la littérature.

On remarque que le pourcentage de la masse adsorbée et la valeur de $k.m$ diminuent quand le pH et la température de la solution augmentent. On explique ces phénomènes par la répulsion électrostatique qui existe entre le pore et l'acide.

I.13 /Etude d'adsorption de l'eau sur une membrane cellulosique :

L'adsorption de la molécule d'eau dans les membranes cellulosiques telle que l'acétate de cellulose a été largement étudiée dans la littérature [19,23,24,25]. De nombreuses techniques ont été utilisées : la calorimétrie, la spectrométrie Infra-Rouge et Raman.

Dans ces études il ressort que la molécule d'eau est faiblement liée par des liaisons d'hydrogènes aux pores de la membrane et aux molécules d'eau adjacentes [19].mais d'après **P.M.Wiggins [23]** la liaison hydrogène entre la molécule d'eau et le pore de la membrane est faible cette contradiction peut s'expliquer par la durée d'exposition de la membrane dans l'eau. En effet, un temps d'exposition court favorise la formation des liaisons hydrogènes faibles qui se forment dans les sites hydrophiles des pores, par contre une période d'exposition longue donne des liaisons hydrogènes fortes et entraîne l'hydratation des régions hydrophobes du polymère .

La présence de l'eau dans la surface d'une membrane est déterminée par certains nombres de facteurs :

L'hydrophilie / l'hydrophobie de la surface du polymère, la période et les conditions d'exposition à l'eau.

Le diamètre moyen du pore est un facteur important qui influe sur les interactions de la molécule d'eau avec les groupes hydrophiles dans la structure extérieure de la membrane.

Cette étude d'adsorption a été faite à partir des spectres IR de la membrane sèche et humide et à partir du spectre d'eau à l'état liquide. En comparant les spectres de la membrane à l'état humide et à l'état sèche on observe la présence d'une liaison hydrogène eau - surface de la membrane .

La longueur d'onde pour la liaison OH dans l'eau adsorbée par la membrane est à 1636 cm^{-1} , cette valeur n'est pas observée dans le spectre de la membrane sèche même s'il y'a des fonctions OH dans le polymère de la membrane.

Une différence a été relevée dans la longueur d'onde des groupes hydroxyles non acétylés dans la membrane d'acétate de cellulose à l'état humide et sèche, cette différence est due aux molécules d'eau adsorbées .

Rappelons que l'eau présente 3 modes de vibrations à l'état vapeur :

- ν_{asOH} : 3755cm^{-1} faible intensité
- ν_{syOH} : 3657cm^{-1}
- ν_{OH} (liaison hydrogène) : 1595cm^{-1}

et deux modes de vibrations à l'état liquide:

- ν_{OH} stretching : $3400-3300\text{cm}^{-1}$
- ν_{OH} (liaison hydrogène) : $1650-1640\text{cm}^{-1}$

L'expérience a montré que la liaison hydrogène est plus forte à l'état liquide.

P.M.Wiggins [23] a étudié l'adsorption de l'eau sur la membrane d'acétate de cellulose par IR, il attribue la bande à 3604cm^{-1} de faible intensité aux liaisons hydrogènes dues aux interactions entre l'eau et le polymère.

Cette bande à 3604cm^{-1} est caractéristique des liaisons hydrogènes dans l'eau à la température ambiante ; une autre bande intense à 3408cm^{-1} est observée par **Toprak [24]** elle est attribuée à la liaison hydrogène entre le OH de l'eau et le polymère et entre les autres molécules d'eau (possibilité de former un dimère ou trimère). Ces longueurs d'onde observées représentent essentiellement la sous structure poreuse hydratée de la membrane .

Schultz et Asunmaa [25] ont montré que l'eau existe dans les pores de la membrane dans un état ordonné (sous forme d'agrégats ou de cristaux), cette état est appelée couche d'hydratation, la taille et la stabilité de ces cristaux (agrégat) est en relation avec les interactions entre les molécules d'eau et les groupes hydrophiles polaires des pores de la membrane par liaison hydrogène.

Les différents états d'eau adsorbée (la quantité d'eau, le type de cristaux , la nature de la liaison hydrogène, les différentes associations...etc) permettent d'élucider la nature hétérogène de la surface de la membrane.

D'après **Luck** la liaison hydrogène qui se forme entre la surface de la membrane et l'eau est faible, elle favorise une haute mobilité des ions à travers la membrane., lorsque les pores sont de petites tailles la perméabilité des membrane vis-à-vis des sels est faible.

I.14 /Application des membranes :

Dans le domaine de la Médecine :

Ces dernières années 50% du marché des membranes est destiné au domaine de la thérapie et des diagnostics médicaux. Elles sont employées pour la désintoxication extracorporelle du

sang par l'hémodialyse ou par l'hémo filtration , pour la purification des bio produits en particulier les protéine .

Plusieurs types de dialyseurs et de filtres de membranes de différents polymères sont sur le marché actuellement [27]. La majorité de ces filtres sont faits à partir des membranes celluloses,.

Ces membranes peuvent être modifiées par des additifs (ex : diethylaminethylcellulose) à fin d'obtenir une compatibilité plus élevée avec le sang.

Dans le domaine industriel :

le développement de nouvelles membranes asymétriques en acétate de cellulose par Loeb et Sourirajan [28] a montré que le flux de l'eau à travers ces membranes est important par rapport aux autres membranes utilisées dans ce domaine auparavant. Ces membranes asymétriques tiennent une place importante dans l'industrie et donnent lieu à plusieurs applications:

- dans l'osmose inverse,
- dans le dessalement des eaux,
- dans la production de l'eau ultra pure pour l'industrie microélectronique ,
- dans le traitement des eaux usées ,
- dans le traitement des déchets nucléaire pour la lutte contre la pollution,
- dans la séparation de gaz tels que :
 - la séparation d'air pour la production d'azote et d'oxygène,
 - la séparation hydrogène / azote dans les usines d'ammoniac ,
 - la séparation d'oxyde de carbone /hydrogène ,
 - séparation du dioxyde de carbone / méthane dans la purification de gaz naturel .
 - Une nouvelle application des membranes comme support solide pour les bio-catalyseurs tels que les enzymes et les biomolécules.

Ces membranes ont été choisies car elles sont moins coûteuses et plus résistantes aux agents de stérilisation tels que le chlore.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Gekas, V. Desalination 1988, 68, 77.
- [2] Pusch, W. Desalination 1986, 59, 105.
- [3] Cabasso, I. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 3rd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1987; 9, p 511.
- [4] LYang,w.w.hsiao, p. Chem, chitosan-cellulose composite membrane for affinity purification of biopolymers and immunoadsorption ,journal of membrane science 5084 (2001) 1-13 .
- [5] C.Combe, E.Molis, P.Lucas , R.Riley , M.M.Clark, the effect of CA membrane propeties on adsorptive fouling by humic acid , journal of membrane science 154 (1999) 73-87.
- [6] Jongok Won, Yong Soo Kang, Hyun Chae Park, Un Young Kim
light scattering and membrane formation studies on polysulfone solutions in NMP and in mixed solution NMP and ethyl acetate, Journal of Membrane Science 145 (1998) 45-52.
- [7] Y.S. Kang, J. Kim, H.C. Park, J. Won, H.-W. Rhee, B. Jung,
U.Y. Kim, Formation of integrally skinned asymmetric membrane without defect on skin layer for gas separation, Korea Polym. J. 5 (1997) 166.
- [8] B. Kunst, Ñ. Skevin, Gj. Dezelic, J.J. Petres, A light scattering and membrane formation study on concentrated cellulose acetate solutions, J. Appl. Polym. Sci. 20 (1976)1339.
- [9] Dongliang Wang, K.Li, W.K.Teo, preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes, journal of membrane science 163 (1999) 211-220.
- [10] Li, N. N. Novel Membranes,Formation and Process Applications NATO ASI Series E, Amsterdam 204, 1991, p 223.
- [11] Mulder, M. Principles of Membrane Technology; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 1991.
- [12] Bhave, R. R. Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Application; Van Nostrand Reinhold: New York, 1991.
- [13] Schwarz, H. H. et al. Polym. Bull. 1991, 25, 95.
- [14] Staude, E. Membranen und Membranprozesse; VCH: Weinheim, Germany, 1992.
Staude, E. Membranen und Membranprozesse; VCH: Weinheim, Germany, 1992.
- [15] Petersen, R. J. J. Membr. Sci. 1993, 83, 81.
- [16] Malsch, G.; Paul, D. Das Papier 1993, 47, 710.
- [17] Tai-Hong , Yao-Huei Huang , Li-Yen Chen,effect of solvent evaporation on the formation of asymmetric and symmetric membrane with crystallizable EVAL polymer, journal of membrane science 164 (2000) 111-120.

- [18] Hyuck Jai Lee , Jongok Won , Hoosung Lee , Young Soo Kang, Solution properties of poly(AmicAcid)-NMPcontaining LiCl and their effect on membranes morphologies,journal of membrane science 196 (2002) 267-277.
- [19] Damien Murphy, Maria Norberta de Pinho , An ATR-FTIR study of water in cellulose acetate membranes prepared by phase inversion, Journal of Membrane Science 106 (1995) 245-257.
- [20] Yoshitaka Gushikem, and Elvio A. Campos Cobalt(II) Hematoporphyrin IX Immobilized in a Cellulose Acetate Niobium(V) Oxide Composite Membrane: Preparation and Oxygen Reduction Study, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 3, 273-278, 1998.
- [21] Isabelle Masselin , Laurence Durand-Boulrlrier , Jean-Michel Laine, Pierre- Yves Sizaret , Xavier Chasseray , Daniel Lemordant , membrane characterization using microscopic images analysis, journal of membrane science 186 (2001) 85-96.
- [22] K.L. Jones, PhD thesis, the john hopkins university, baltimore , MD, 1996.
- [23] P.M. Wiggins, Water structure in polymer membranes, Prog. Polym. Sci., 13 (1988) 1.
- [24] C. Toprak, J.N. Agar and M. Falk, State of water in cellulose acetate membranes, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1,75 (1979) 803.
- [25] R.D. Schultz and S.K. Asunmaa, Ordered water and ultrastructure of the cellular plasma membrane, Recent Prog. Surface Sci., 3 (1970) 291.
- [26] S. Kulkarni, S. Krause, G.D. Wignall and B. Hammouda, Investigation of the pore structure and morphology of cellulose acetate membranes using small-angle membrane scattering , cellulose acetate active layer membranes,Macromolecules, 27(1994) 6777.
- [27] Sigdell, J. E. Artif. Organs 1986, 10, 156.
- [28] Loeb, S.; Sourirajan, S. ACS Advances in Chemistry, Series 38; Washington, DC, 1963; p 117.
- [29] Peinemann, K-V. et al. Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries; Elsevier: Amsterdam, 1994; Chapter Industrial Applications of Membranes to control VOC Emissions, Section BI, p 375.
- [30] E. Drioli, L. Giorno, Biocatalytic Membrane Reactors, Taylor & Francis, London, 1999, p.11.
- [31] Charles Madic et Xavier Vitart , séparation par distribution entre phases décantation .filtration ,techniques de l'ingénieur 4-1984 ,p 1415.
- [32] A.Bottino, G.Capannelli, S.Munari, A.Turturro, High performance ultrafiltration membrane cast from LiCl doped solutions, Desalination 68 (1988)167.

[33] W.Zhang, M.Wahlgreen, B.Sivik, Membrane characterization by the contact angle technique. II. Characterization of UF-Membrane and comparison between the captive air bubble and sessile drop as methods to obtain water contact angles, *Desalination* 72(1989) 263.

Chapitre C II

PREPARATION ET
CARACTERISATION DES
MEMBRANES A BASE DE LA NC

II.1 Préparation des membranes :

Le choix de la méthode dépend fortement du polymère et de la morphologie de la membrane désirée, le processus de l'inversion de phase est généralement employé pour préparer des membranes (polymérique) asymétrique [4-9].

II.1.1 Mode opératoire :

Pour la préparation des membranes on peut utiliser deux méthodes :

- la première c'est la précipitation par l'évaporation lente d'un solvant volatil.
- la deuxième par le processus d'inversion de phase cette technique inclus la précipitation par l'immersion dans un non solvant.

Une solution à 3% en poids de nitrocellulose dans l'acétone est préparée. pour la première technique :

- 8mL de la solution NC-acétone sont versés dans un verre de montre d'un diamètre de 8cm, la solution est évaporée à l'air libre pendant une nuit, après pour enlever le film on ajoute de l'eau distillée, on le laisse sécher dans un dessiccateur pendant un jour et on le garde dans un endroit sec.

La deuxième technique :

Elle consiste à imprégner la solution de NC-acétone avant l'évaporation totale du solvant dans un bain de non solvant l'éthanol afin de provoquer la précipitation, après on lave la membrane avec de l'eau distillée pour on enlève le non solvant, et on la sèche dans un dissiccateur .

D'après l'expérience l'étape de l'enlèvement de la membrane de verre est très difficile parce que la membrane est très dure et elle se casse facilement, on a pensé à ajouter un additif qui entraîne (propriété mécanique) une rigidité et une labilité aux membrane au contact de l'eau, cet additif est le plastifiant , il est nécessaire pour fabriquer une membrane stable et souple .

II.1.2 Addition du plastifiant :

En général les plastifiants portent des fonctions éther, esterext, le polymère de nitrocellulose est instable dans les esters (soluble) sauf dans le benzoate de benzyle [3], à cet effet on a essayé de reprendre nos membranes en incluant ce plastifiant dans leur préparation, après plusieurs essais on a obtenu la concentration optimale pour produire une membrane

stable ainsi pour 8mL de la solution NC –acétone à 3%, on utilise 0,15mL de benzoate de benzyle.

L'emploi de plastifiant dans la production des membranes de NC crée une propriété mécanique ; la nouvelle membrane devient dure et rigide, elle résiste au déchirement. On note que le plastifiant est libéré partiellement de la membrane après un certain temps, parce que ce plastifiant est liquide, et avec le temps il s'évapore et provoque la perte des propriétés de la membrane.

II.2 Etude de l'effet du plastifiant et de l'additif sel inorganique (LiCl) sur la morphologie de la membrane par FTIR et ME à Balayage :

La figure-1 montre que la membrane de nitrocellulose préparée avec 3%en poids dans l'acétone en présence du plastifiant n'est pas poreuse. En général avec la méthode d'inversion des phases on ajoute un sel inorganique (LiCl) pour créer des pores dans la membrane et contrôler sa morphologie [1,2,3] pour cela nous avons préparé de nouvelles membranes en ajoutant du LiCl afin d'obtenir des membranes poreuses, l'ajout de LiCl n'est pas aléatoire mais il est lié à la concentration du polymère dans la solution, en effet après plusieurs essais nous avons obtenu une concentration minimale pour laquelle la membrane garde ces propriétés.

Pour étudier l'effet de LiCl sur la membrane par FTIR et par la microscopie électronique nous avons comparé :

- en premier lieu les deux spectres IR de la membrane de la NC avec et sans le LiCl pour détecter l'apparition ou la disparition des liaisons en présence de LiCl.
- en deuxième lieu on compare les photos de la microscopie électronique de la membrane avec et sans LiCl (figure –1).

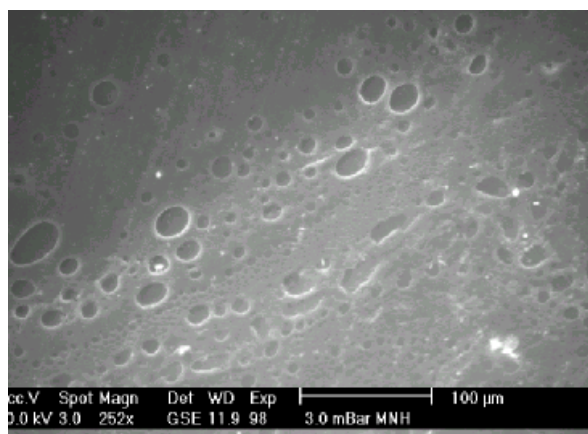


fig-1 : membrane de la NC avec le plastifiant

II.2.1 Résultats et discussion :

Nous avons préparé trois membranes : Mb 1, Mb 2, Mb3.

Le tableau-8 suivant résume les conditions de la préparation de ces membranes, avec LiCl qui est dissout dans une solution d'acétone soit une concentration de $1g_{LiCl}/40ml_{d'acétone}$:

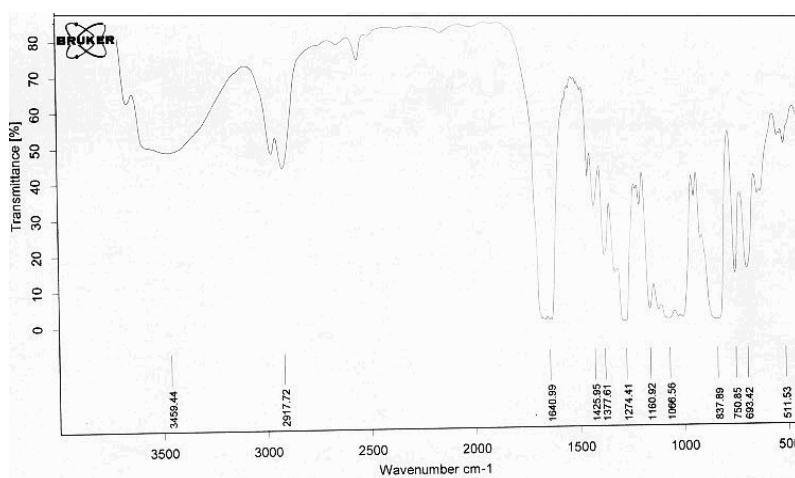
membranes	Concentration du polymère dans l'acétone	volume de plastifiant (BB liquide)	volume de la solution de LiCl	Température de laboratoire °C
Mb1	3%	0	0	21
Mb2	3%	0,15ml	0	21
Mb3	3%	0,15ml	0,25ml	21

Tableau-8 : Conditions des préparations membranes

Les trois membranes sont analysées par spectrométrie infra rouge (FTIR) et par microscopie électronique à balayage (ME à B).

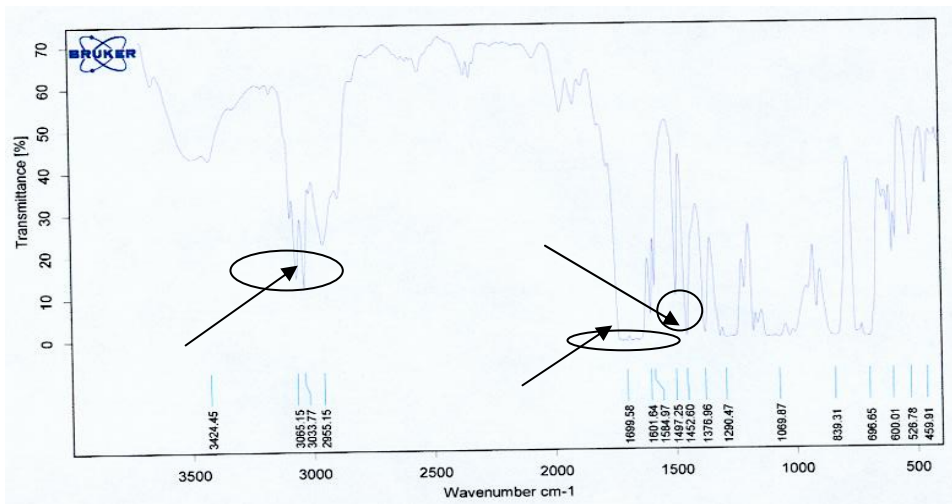
II-3 Etude par FTIR :

Le spectre-2 infra rouge de la membrane avec le plastifiant nous montre l'apparition d'une nouvelle bande à 1699 cm^{-1} caractéristique de la fonction carbonyle, cette bande n'existe pas dans le spectre-1 elle correspond au carbonyle dans la fonction ester qui existe dans le plastifiant benzoate de benzyle



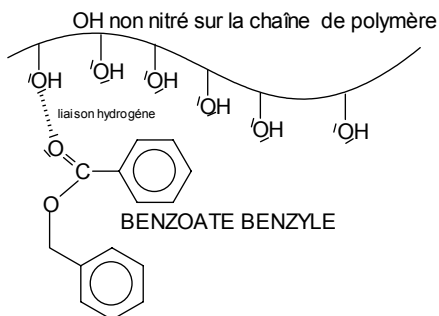
spectre-1 : FTIR de la Membrane MB1 .

, à 3066 et 3033 cm^{-1} correspondant aux liaisons hydrogènes entre les fonctions hydroxyles non nitrées dans le polymère de la NC et la fonction carbonyle dans le plastifiant.

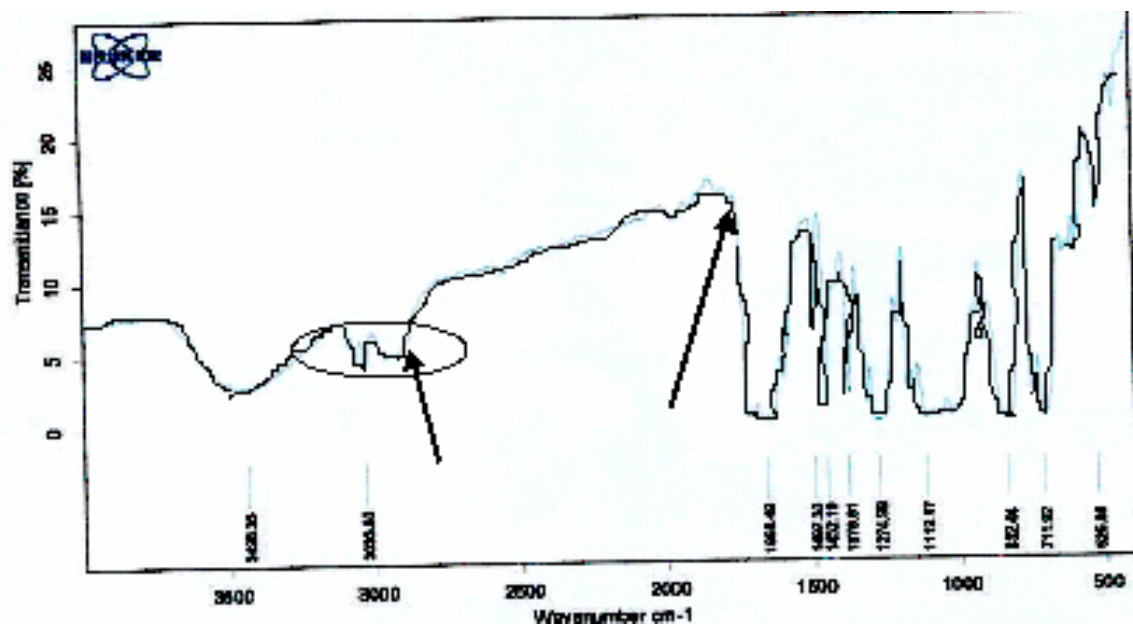


Spectre-2 : FTIR de la membrane Mb2

L'interaction entre le plastifiant et la membrane illustrée ci dessous :



Interaction membrane plastifiant



Spectre-3 : FTIR de la membrane Mb3

En ajoutant le LiCl à la membrane nous remarquons sur **le spectre-3** qu'il y'a une disparition de deux bandes à 3066 et a 1699,40 cm^{-1} qui peuvent correspondre soit à une fonction carbonyle ou à des liaisons hydrogènes cela laisse supposer que le plastifiant qui existe déjà dans la membrane va former avec le LiCl un complexe **[8]** parce que la bande qui correspond la fonction carbonyle dans le plastifiant n'existe pas à 1699 cm^{-1} dans le spectre-3, la

disparition de la bande de la fonction carbonyle entraîne la disparition de la liaison hydrogène qui existe entre la fonction carbonyle et les groupements OH non nitrés sur la chaîne de polymère de NC à 3066 cm^{-1} .

II.4/ Etude par la microscopie électronique à balayage (M E B) :

la microscopie électronique permet d'observer directement la présence des pores à la surface de la membrane, les photos de la membrane Mb2 de la nitrocellulose en présence de plastifiant et la membrane Mb3 de la nitrocellulose en présence de plastifiant et du LiCl sont données ci -dessous :

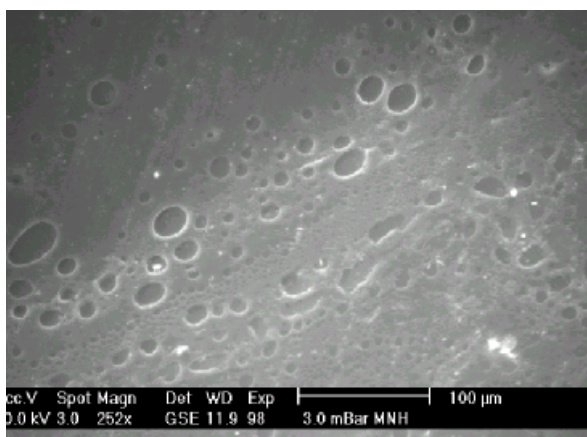


Fig-2
photo de la microscopie
électronique de la membrane Mb-2

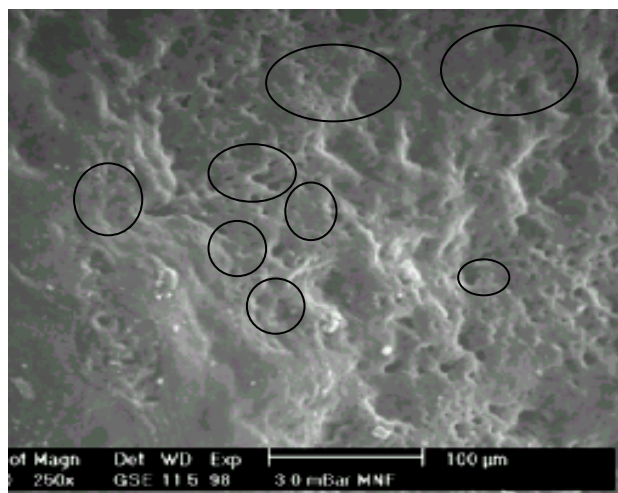


fig-3 photo de la microscopie électronique de la membrane Mb3

la figure-2 montre qu'en présence de LiCl il y'a formation de pores (cavité ou poches) sur la surface de la membrane. Elles sont entourées par un cycle noir sur la photo. Ces pores ne sont pas observés dans le cas des membranes avec le plastifiant seul. c'est le cas de la membrane Mb2 figure-1.

La présence de LiCl favorise la formation des pores ;

Dans la figure-2 nous avons agrandi une partie de cette photo afin de bien observer la nature et la densité de ces pores sur la surface de cette membrane Mb3.

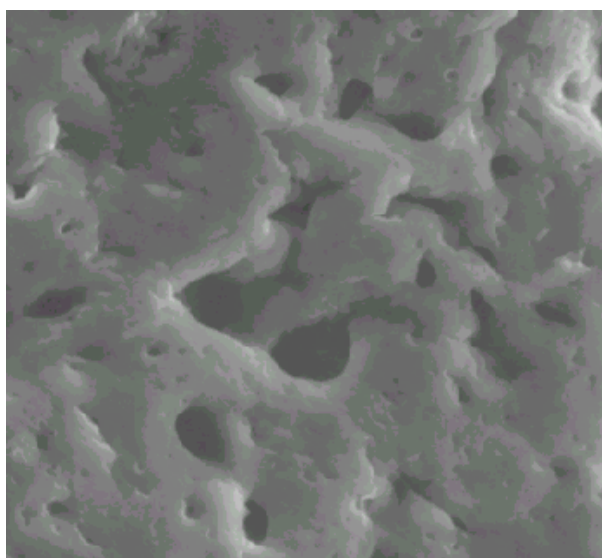


fig-3 agrandissement d'une partie de la fig-2

L'addition de LiCl dans la préparation des membranes permet la formation des pores (des cavités ou des poches) sur la surface de la membrane. Ces cavités sont indiquées sur la figure -3 par des flèches.

Nous remarquons que ces cavités sont de dimensions et de formes différentes.

II.5/ Etude de l'effet d'addition d'un non solvant et la différence de temps d'évaporation sur la morphologie de la membrane de Nitro Cellulose par la M E B :

Cette partie consiste à étudier par la microscopie électronique à balayage (M E B) [1-5] l'effet de variation de temps d'évaporation et de la précipitation par le contact de la solution polymère/solvant avec le non solvant éthanol.

En adoptant sur la méthode de préparation décrite dans la littérature [1,2] nous avons préparé cinq membranes ; (Mb1, Mb2, Mb3, Mb4, Mb5) les différentes méthodes de préparation sont résumées dans le tableau -9 ci dessous :

membrane	Volume de la solution NC/acétone à 3%/ml	Volume de plastifiant/ml	Volume/ml de la solution de 1g _{LiCl} /40ml _{acé} tone	Temps d'évaporation	Contact de mélange polymère/solvant avec le non solvant : ethanol	T °C
Mb1	8	0,15	0	1 jour	-	21
Mb2	8	0,15	0,25	15mn	+	21
Mb3	8	0,15	0,25	20mn	+	21
Mb4	8	0,15	0,25	30mn	+	21
Mb5	8	0,15	0,25	1 jour	-	21

Tableau-9 : méthodes de préparation des membranes

Une fois le temps d'évaporation atteint 15 min dans le cas de la Mb2 le mélange est mis en contact avec le non solvant (éthanol) ceci va provoquer la précipitation des segments réguliers du polymère donnant lieu à la formation de la membrane [8].

Toutes ces membranes sont analysées par la microscopie électronique à balayage.

II.5.1 Résultats et discussion :

Les propriétés physico-chimiques d'une membrane dépendent de plusieurs facteurs tels que ; temps d'évaporation, bain de coagulation (le contact avec le non solvant)[4].

Les figures de 1 à 5 correspondent respectivement aux membranes Mb1-5 montrent des différences entre elles, ce qui nous prouve que la morphologie de la surface de ces cinq membranes ne sont pas identiques et que cette différence est liée essentiellement à la méthode suivie pour préparer cette membrane. En effet le contact avec le non solvant et la différence de temps d'évaporation a une très grande influence sur la nature et la taille des pores et aussi sur la surface de la membrane [7,8].

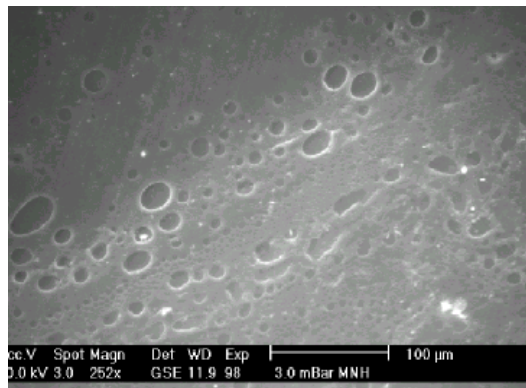


fig-1
Membrane Mb1

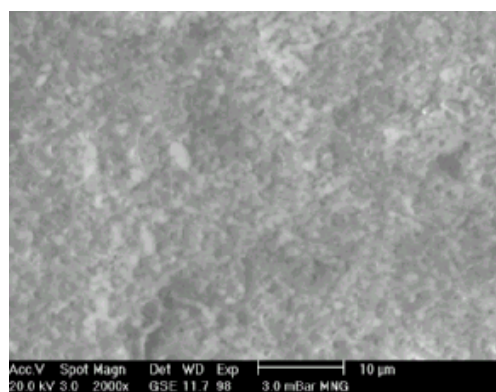


fig-2
Membrane Mb2

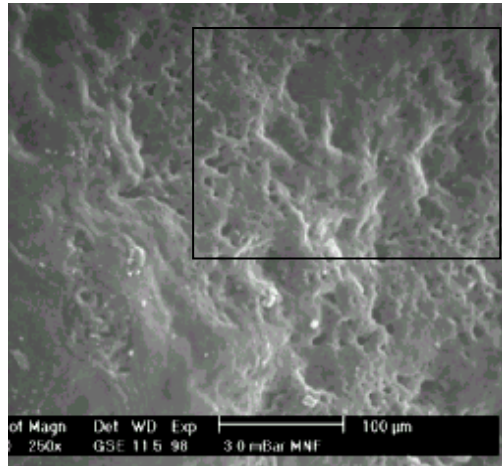


fig-3
Membrane de Mb3

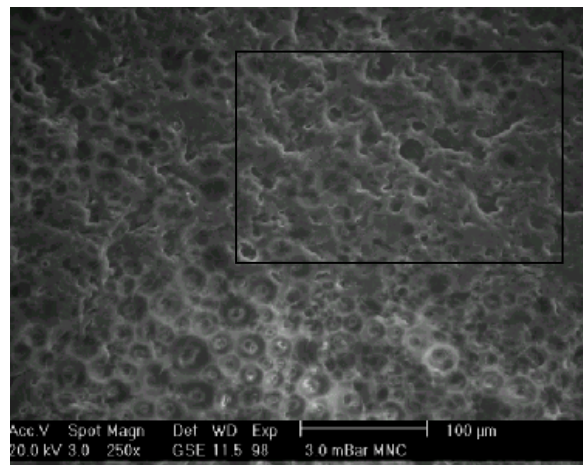


fig-4
Membrane Mb4

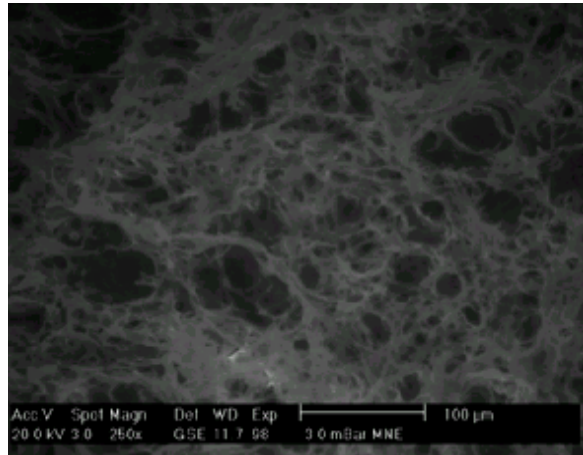


fig-5

Membrane Mb5

la figure –5 montre une différence par rapport aux autre figures car cette figure correspond à la membrane préparée sans l’ajout du non solvant.

Pour les figure-3 –4 et o5 en va agrandir ces photos (dans la partie encadré avec le cadre noir sur les figures) pour mieux voir la taille des pores et la densité de ces pores sur la surface de la membrane.

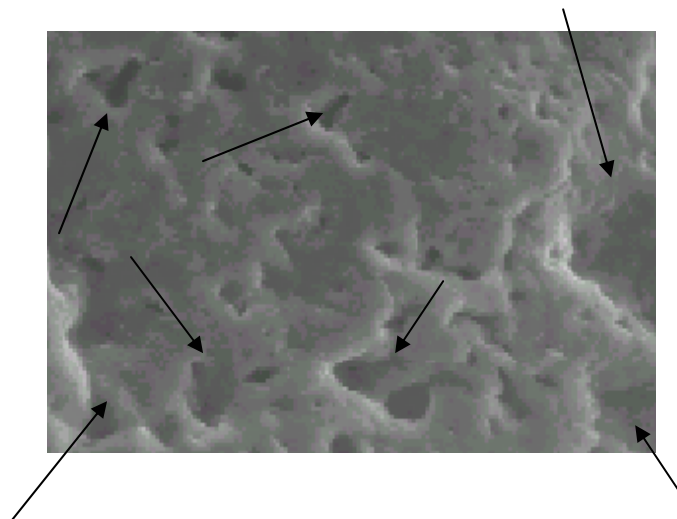


fig-6

Agrandissement d’une partie de la figure –3

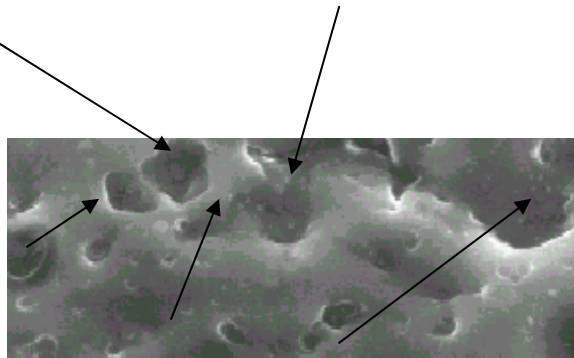
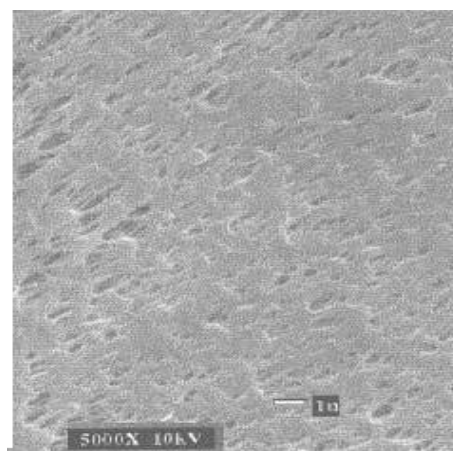


fig-7 agrandissement d'une partie de la figure-4

Ainsi il est aisé de remarquer qu'un temps court d'évaporation jusqu'à 15mn ne permet pas l'obtention d'une membrane poreuse par contre un temps long jusqu'à 30mn permet d'obtenir des pores mais avec une densité plus faible que dans le cas d'un temps d'évaporation de 20mn. Ce dernier est un temps idéale pour produire une membrane poreuse avec une très grande densité des pores (voir les figures 6,7).

La méthode employée pour préparer la membrane **Mb3** est la méthode idéale pour obtenir une membrane avec des pores dont le diamètre est compris entre 1 et 20 μm .

Nous proposons de comparer la photo de notre membrane **Mb3** avec une membrane préparée par [2-3] pour voir ainsi la nature et la taille des pores dans notre cas.



à titre de comparaison nous reproduisons la photo de la membrane préparée par les auteurs[2-3]

II.6 l'étude du phénomène d'adsorption d'eau sur la membrane de NC par spectroscopie Infra Rouge (FTIR) :

L'observation de la surface hétérogène de la membrane est difficile, la microscopie électronique est une technique la plus utilisée pour étudier la morphologie de la membrane (méthode dite directe) [1-3].

Une autre méthode est encore développée dans la littérature, en effet à partir de l'état d'eau adsorbée sur les membranes les chercheurs [4] ont pu étudier par FTIR la différence de la morphologie des surfaces des membranes d'acétate de cellulose.

il nous a apparu intéressant d'étudier l'état d'eau sur notre membrane pour définir sa nature (hydrophilie/hydrophobie) ainsi que sa surface poreuse.

II.6.1 Mode opératoire :

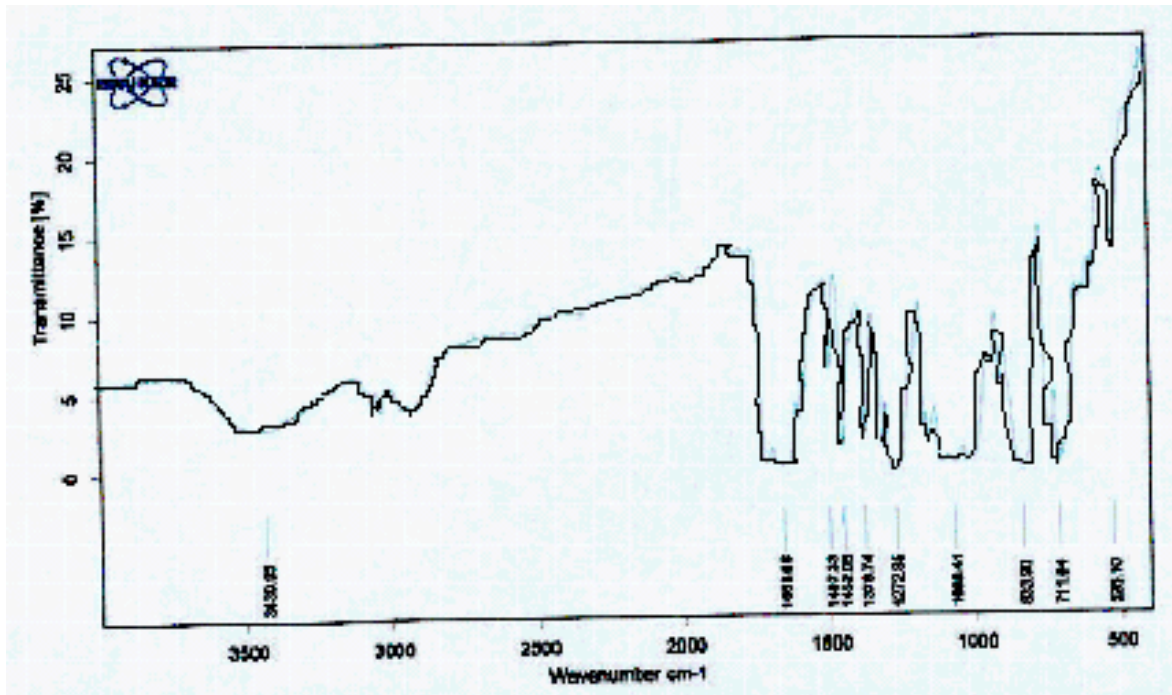
Une surface de 2,5 cm² de membrane de NC est imprégnée dans une solution d'eau distillée pendant une semaine, après séchage par un papier filtre pour enlever l'excès d'eau, est soumise à l'analyse par FTIR.

II.6.2 Résultats et discussions :

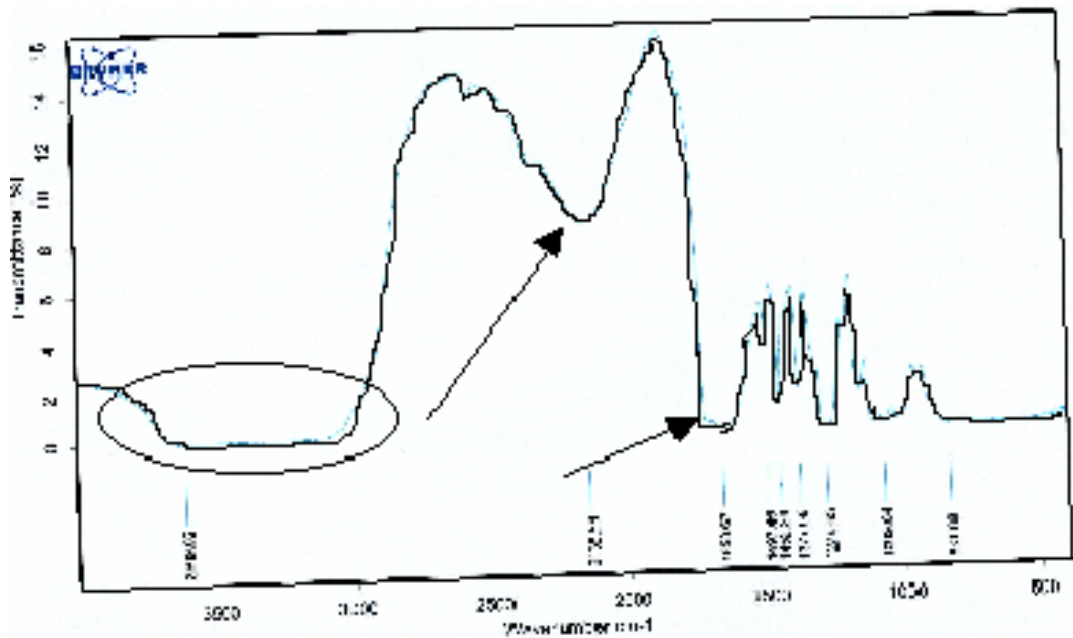
La structure de l'eau dans la membrane de l'acétate de cellulose a été étudiée [5-9], on montre que la structure de l'eau dans les pores de la membrane est liée à la liaison hydrogène formée entre le groupe hydroxyle de l'eau et le groupe acétyle dans le polymère. Cette liaison est de nature faible.

La structure de l'eau à la surface de la membrane est déterminée par plusieurs facteurs : l'hydrophilie /hydrophobie de la surface de la membrane, la période, les conditions d'exposition à l'eau et le diamètre moyen du pore.

Un temps court d'exposition favorise la formation des liaisons hydrogènes faibles dans le site hydrophile des pores, par contre une longue période d'exposition entraîne une forte liaison hydrogène et hydratation des régions hydrophobes dans le polymère [5,9].



Spectre-3 Membrane (mb1) non imprégnée dans l'eau



Spectre-4 membrane (mb1) imprégnée dans l'eau pendant une semaine

Le **spectre 4** montre deux nouvelles bandes situées à $3609,02\text{ cm}^{-1}$ et à $2138,58\text{ cm}^{-1}$ par rapport au **spectre 3** (page 92).

Topak [6] et **Luck [7,8]** ont étudié par L'IR l'adsorption de l'eau dans la membrane de l'acétate de cellulose, une bande à 3604 cm^{-1} (faible intensité) a été observée qui est due aux interactions fortes entre l'eau et le polymère par des liaisons hydrogènes. Dans notre cas cette bande ressort à $3609,02\text{ cm}^{-1}$ elle peut être attribuée aux liaisons hydrogènes formées entre la surface de la membrane et l'eau, cette bande montre essentiellement la sous structure poreuse hydratée de la membrane [4] , sachant que l'intensité de cette bande est forte cela prouve que les molécules d'eau existantes dans les pores de la membrane sont en état ordonné (agrégation ou cristaux) et que le diamètre des pores est grand , cette état est appelé une couche d'hydratation.

Une autre bande 1638 cm^{-1} a été observée par **Topak** correspondant à la liaison O---H , dans notre cas il se trouve que le groupement NO_2 absorbe à 1658 cm^{-1} pour cela nous supposons que la bande à 1638 cm^{-1} est confondue avec celle de NO_2 , en effet l'aire du pic a augmentée dans le **spectre-4** par rapport au **spectre-3**.

Nous remarquons qu'il existe une différence au niveau de l'intensité et du domaine d'absorption de la fonction hydroxyle dans la membrane à l'état sèche (**spectre-3** le domaine 3175 cm^{-1} - 3500 cm^{-1}) et à l'état humide (**spectre-4** domaine de 3680 - 3000 cm^{-1}) ceci est dû aux liaisons hydrogènes formées avec l'eau après adsorption .

La deuxième bande qui apparaît à 2138 cm^{-1} est attribuée aux liaisons hydrogènes qui existent entre le polymère et l'eau, dans la littérature[10] on montre en général que la liaison hydrogène entre H---O apparaît dans le domaine de 3125 - 1820 cm^{-1} .

Cette différence entre les deux spectres de la membrane à l'état sèche et à l'état humide indique l'existence d'une liaison hydrogène eau-surface de polymère.

Cette adsorption nous renseigne sur la nature des pores (hydrophile, hydrophobe, polaire, apolaire), en effet l'adsorption d'eau montre que les pores sont de nature hydrophile, ils sont accessibles à l'eau (molécule polaire), ceci nous laisse supposer que ces pores peuvent être accessibles à d'autres réactifs polaires et hydrophiles. Ainsi une immobilisation par liaison de type Van Der Waals peut être envisagée sur cette membrane.

- la superposition des deux spectres de la membrane de NC avant et après immersion dans l'eau montre l'apparition de nouvelles bandes, ces bandes représentent les molécules d'eau adsorbées sur la membrane.

- La présence d'eau dans la membrane justifiée par les liaisons hydrogènes formées entre les molécules d'eau et les pores de la membrane prouve que la membrane est poreuse .
- La forte intensité de pic caractéristique de la fonction hydroxyle dans le **spectre-4** laisse supposer que les pores de la membrane sont larges.

II.6.3 CONCLUSION

- La spectrométrie **FTIR** montre que le plastifiant est lié à la membrane par des liaisons hydrogènes.
- L'ajout du plastifiant (benzoate de benzyle) fait apparaître de nouvelles propriétés mécaniques pour la membrane de la NC.
- L'addition de LiCl dans la préparation des membranes provoque la création des pores dont le diamètre varie entre **1** et **20** μm .
- La Microscopie Electronique à balayage (ME à B) montre que la surface de la membrane est hétérogène par la présence de pores différents par leur diamètre .
- Les conditions de préparation de la membrane jouent un rôle très important En effet, le contact du mélange (solvant/polymère) avec le non solvant (éthanol) après un temps d'évaporation de 20 mn permet l'obtention d'une membrane idéale.
- La différence des spectres **FTIR** de la membrane avant et après imprégnation dans l'eau prouve qu'il y'a eu une adsorption .
- Cette adsorption permet de tirer les conclusions suivantes :
 - * Ces pores sont de nature hydrophile.
 - * Ils sont accessibles par les réactifs polaires.
 - * Une immobilisation par liaison du type **Van Der Walls** peut se faire entre la membrane de la nitrocellulose et un substrat (polaire) .

Références :

- [1] R.E. Kesting, synthetic polymeric Membranes. A Structural Perpective, 2nd ed., Wiley, New York, 1985, Chap.7.
- [2] T. Matsuura and S. Sourirajan, Fundamentals of Reverse Osmosis, National Research Council Canada, Ottawa, 1985, Chap3, p.165.
- [3] R.L. Riley, U. Merten and J.O.Gardner, Replication electron microscopy of cellulose acetate osmotic membranes, Desalination, 1 (1966) 30.
- [4] D.Murphy, M.N. de Pinho, An ATR-FTIR study of water in cellulose acetate membranes prepared by phase inversion, Membrane science, 106 (1995) 245-257.
- [5] P.M. Wiggins, Water structure in polymer membranes, Prog. Polym.sci, 13(1988) 1.
- [6] C.Toprak, J.N. Agar and M.Falk, State of water in cellulose acetate membranes, J.Chem. Soc, Faraday Trans.1, 75 (1979) 803.
- [7] W.A.P. Luck, D. Schioberg and U. Sieman, Infrared investigation of water in desalination membranes, J, Chem.Soc.Faraday Trans.2, 76 (1980) 136.
- [8] W.A.P. Luck, Contribution to the desalination membrane mechanism by studies of interactions in aqueous solutions and in polymer hydration, Desalination, 62 (1987)19.
- [9] P.M. Wiggins and R.T. Van RYAN, The solvent properties of water in desalination membranes, J.macromolec. Sci. Chem., A23 (1986) 875.
- [10] The aldrich library of ifrared spectra, second edition : CHARLES J.POUCHERT, 1975 by aldrich chemical company . printed in the united states of améric library of congress catalog card number 75-4475.

Chapitre D I
Immobilisation
mise au point bibliographique

I.1/ INTRODUCTION :

La grande spécificité d'action des biocatalyseurs et les conditions très douces dans lesquelles ils opèrent, leur confèrent un avantage certain sur les catalyseurs chimiques ordinaires. Cependant l'addition d'un biocatalyseur (glucose oxydase, glucose amylase, héparine, protéine...) en faible quantité dans le milieu réactionnel, et sa grande instabilité en solution, ne permettent pas sa récupération dans des conditions économiques acceptables. Pour cette raison, dans les procédés industriels, le biocatalyseur est souvent détruit en fin de cycle ensuite renouvelé au cycle suivant.

L'immobilisation sur support insoluble (membrane, charbon actif, bentonite, oxyde d'aluminium, silice poreuse...) qui s'accompagne souvent d'une augmentation de stabilité du biocatalyseur, permet de remédier à ces inconvénients. Le biocatalyseur supporté travaille dans ce cas en continu sur de longues périodes, avec des pertes limitées d'activité catalytique.

Ces dernières années, les membranes polymériques ont été largement étudiées comme support d'immobilisation des biomolécules. Elles sont utilisées dans des procédés de bio-séparation et de bio-détection des matières biologiques [1-4].

Les membranes fournissent un support idéal pour l'immobilisation du biocatalyseur par leur grande surface spécifique.

Le biocatalyseur immobilisé maintenu au site de la réaction ne contamine pas les produits, il est réutilisé après chaque réaction catalytique (n'appartenant pas au milieu réactionnel).

Le substrat qui est réparti sur l'interface entre le liquide (milieu réactionnel) et la membrane montre une sélectivité dans la réaction catalytique vis à vis des produits désirés [5].

Plusieurs méthodes sont utilisées pour immobiliser ces biocatalyseurs, telles que l'adsorption, l'inclusion et la liaison covalente ... [6-9].

I.2/ Méthodes d'immobilisation :

L'activité des biocatalyseurs est liée au maintien de l'intégrité dans leur conformation, en particulier au niveau du site actif.

Les procédés d'immobilisation doivent utiliser des méthodes douces et bien contrôlées, respecter la structure native du biocatalyseur. Les fonctions impliquées dans la réaction catalytique n'interviennent pas dans les liaisons créées entre le support et le bio catalyseur. Pour cela, plusieurs techniques d'immobilisation sont employées.

I.2.1/ Immobilisation par inclusion :

Les molécules de biocatalyseur sont retenues dans le réseau tridimensionnel d'un polymère insoluble dans l'eau, dans ce procédé le biocatalyseur n'est pas fixé au support et il conserve son intégrité moléculaire.

Cette méthode qui ne met pas en jeu les groupements réactifs dans le bio catalyseur convient à tous les types de biomolécules. Elle permet d'immobiliser la totalité de la masse de bio catalyseur mis en jeu en une seule étape. Aucun lien n'est établi entre le biocatalyseur et le polymère, ce qui limite les risques de dénaturation du biocatalyseur.

L'inconvénient de cette technique, est le transport de matière au sein du support par le phénomène de diffusion intra particules et la taille des pores qui doit être suffisante pour faciliter l'entrée du substrat et la sortie des produits de la réaction. Au cours d'une réaction, on constate une perte de bio catalyseur dans le milieu réactionnel.

I.2.2/ Immobilisation par adsorption :

L'immobilisation par adsorption met en jeu un grand nombre de forces d'interactions de faible énergie (les interactions de Van der Waals, les liaisons hydrogène, les liaisons hydrophobes) entre le support et le biocatalyseur.

Dans le cas de support non poreux sur lequel le bio catalyseur se fixe en surface, il se forme des couches successives de molécules de biocatalyseurs de moins au moins liées au voisinage des particules solides.

Lorsque le matériau est poreux, les molécules de biocatalyseur pénètrent dans les pores . Si le support est porteur de charges électriques, les liaisons ioniques peuvent s'établir en plus des forces physiques d'adsorption , ce qui confèrent au complexe formé une stabilité plus grande.

L'interaction du biocatalyseur- support peut impliquer l'une des liaisons de basse énergie (au dessous de 0,1 eV) :

- interaction de Van der Waals.
- liaison hydrogène,
- liaison ionique : acide, base,

- transfert de charge : dû à la délocalisation des doublets non liants.
- chemisorption : c'est la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbât et l'adsorbant.

Cette méthode se caractérise par sa grande facilité de réalisation, en effet, il suffit de mettre en contact le support et le bio catalyseur pour effectuer l'adsorption. Le mode opératoire ci-dessous montre bien cette simplicité :

Michaels et Michka [17] utilisent deux polyélectrolytes (polybenzyletriméthyle d'ammonium et le polysulfonate de styrène) solubles dans l'eau pour former leur membrane.

Le polyélectrolyte joue un rôle d'intermédiaire entre le biocatalyseur et la surface de la membrane. L'adsorption du polyéthylèneimine (PEI) sur la membrane cellulosique est réalisée en plongeant la membrane dans une solution de ce dernier pendant 10 min (le pH de la solution de PEI est ajusté avec d'acide Chlorhydrique (HCl) jusqu'à ce que la valeur du pH soit entre 8,5-10 pour obtenir la forme protonée du PEI). La membrane composite (cellulose - polyelectrolyte) est immergée dans une solution de biocatalyseur (5mg/ml) pendant 30 min à la température ambiante ensuite conservée dans l'eau à 4°C [15].

Il est possible de régénérer le complexe bio catalyseur-support si le biocatalyseur perd son activité au cours de la réaction par désorption.

L'inconvénient de cette méthode est le risque de désorption l'affinité respective entre le bio catalyseur et le support dépend de la répartition des groupes des biocatalyseur à la surface de support).

I.2.3/ Immobilisation par liaisons covalentes :

Cette méthode met en jeu une réaction chimique en créant une liaison irréversible entre la molécule de bio catalyseur et les groupes réactifs dans le support.

A ce type de liaisons s'ajoutent des phénomènes d'adsorption électrostatique qui renforcent la fixation. L'immobilisation covalente sur la surface externe d'un support peut réduire les limites de transfert de masse par rapport à d'autres techniques d'immobilisation, telles que l'inclusion ou l'adsorption dans un gel de polymère.

Quand le support contient les groupes fonctionnels appropriés tels que l'amine, l'hydroxyle, le carboxyle, et les groupes phénoliques [10-12], l'immobilisation covalente des enzymes devient faisable, par contre si la surface de la membrane ne possède pas ces groupes fonctionnels on peut la modifier par plusieurs techniques.

L'avantage de cette méthode est la rigidité de la liaison bio catalyseur- support, en effet on obtient des dérivés résistants aux variations de pH, au contact répété avec des solutions de sels minéraux. Cette liaison offre aussi une structure tridimensionnelle rigide au bio catalyseur (Protéine au enzyme).

Cette méthode présente également des inconvénients :

- La réaction qui permet de former la liaison biocatalyseur- support, peut donner lieu à d'autres réactions secondaires.
- La liaison covalente entre les groupes fonctionnels du bio catalyseur et le support entraîne une modification importante de la structure du bio catalyseur.
- La possibilité de former une liaison covalente avec le site actif dans la bio molécule provoque la dénaturation de la bio molécule (perte de l'activité).
- Dans ce cas, les quantités de la bio molécule immobilisées par gramme de support sont faibles par rapport à celles des méthodes par inclusion ou par adsorption.

I.2.4/ Immobilisation par un intermédiaire :

Ce procédé est employé pour obtenir des membranes sur lesquelles la bio fonction de l'espèce immobilisée est préservée pour son activité dans la réaction catalytique.

Cette immobilisation est spécifique parce qu'elle permet de garder le site actif loin de la surface de la membrane.

En général, l'immobilisation par l'intermédiaire n'entraîne pas un blocage de site actif [13-14].

Les facteurs qui influent sur l'augmentation de la quantité à immobiliser :

- La concentration des groupes à lier a un effet direct sur l'espèce à immobiliser.
- L'hydrophilie de la surface de la membrane.
- Le diamètre des pores sur la surface de la membrane influe sur l'accessibilité du site actif dans le biocatalyseur [15].

Cette méthode d'immobilisation utilise un support modifié (membrane - macromolécule) lequel est mis en contact avec une solution contenant les biomolécules (des protéines, des enzymes). Ce support sert à capter les biomolécules par des interactions de charge.

Si la molécule de protéine a une charge totale opposée par rapport à celle du support, la quantité d'espèce à immobiliser est plus grande.

Sur la surface de la membrane (ou de pore) le nombre de charges est limité pour cela les membranes (support) ne doivent pas être faites en polyélectrolytes.

Les polymères qui contiennent des groupes protonés tels que : les groupes d'ammonium quaternaire sont choisis comme macromolécules polycationiques pour être fixés sur la surface des membranes.

Le polymère peut être un polyéthylèneimine, polyvinylamine, polyallylamine, le chlorure triméthylque d'ammonium de polyvinylbenzyl, le polyacrilamide avec les groupes quaternaires d'amine, polyvinyl-4pyridine, de diéthyl-aminoéthyl- polysaccharides ou chitosane.

Parmi ces différents polymères, le polyethyleneimine est le plus utilisé à cause de sa disponibilité [16].

I.3/ L'effet de l'immobilisation sur l'activité du bio catalyseur :

Cette immobilisation entraîne :

- Une modification de la structure tridimensionnelle du bio catalyseur après fixation.
- Modification de l'environnement réactionnel : pH local, les interactions électrostatiques.
- Phénomènes de diffusion à l'intérieur du complexe support - biomolécule .
- L'encombrement stérique.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE :

- [1] H.Kobayashi, Y.Ikada, Covalent immobilization of proteins onto the surface of poly(vinylalcohol) hydrogel, *biomaterials* 12 (1991) 747.
- [2] T.Okada, Y.Ikada, In vitro and in vivo digestion of collagen covalently immobilized onto the silicone surface, *J.Biomed.Mater.Res.* 26(1992)1569
- [3] E.Behm, P.Ivanovich, H.Klinkmann, Selective and specific adsorbents for medical therapy, *Int. J.Artif. Organs* 12(1989) 1.
- [4] Y. Liu, X. Zhang, H. Liu, T.Yu, I. Deng, Immobilization of glucose oxidase onto the blend membrane of poly(vinyl alcohol) and regenerated silkfibroin : morphology and application to glucose biosensor , *J.Biotechnol.* 46(1996)131.
- [5] M.D.Trevan, *Immobilized Enzymes* , Wiley, New York, 1981 , p.2.
- [6] F.N. Onyezili, The enzyme coupling process in urease immobilization on O-alkylated nylon tubes, *J.Biochem.Biophys.Methods* 16(1988) 255.
- [7] V.G.Gavalas , N.A.Chniotakis, Lactate biosensor based on the adsorption of polyelectrolyte stabilized lactate oxidase into porous conductive carbon, *Mikrochem. Acta* 136 (2001) 211.
- [8] J.M. Gonzalez-Saiz, C.Pizarro, Polyacrylamide gels as support for enzyme immobilization by entrapment . Effect of polyelectrolyte carrier, *Eur .Polym.J.*37(2001)435.
- [9]Y.J. Chen , E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, Covalent immobilization of invertase onto the surface-modified poly-aniline from graft copolymerization with acrylic acid, *Eur. Polym. J.* 36 (2000)2095.
- [10] W.Tischer, F.Wedekind, *Immobilized enzymes : methods and applications*, *Top.curr. Chem.* 200 (1999) 95.
- [11] K.Mosbach, B. Danielson (Eds), *Methods in enzymology*, Vol. 135-137, Academic press, New York, 1987/1988, P.207.
- [12] S.Sano, K.Kato, Y. Ikada, Introduction of functional groups onto the surface of polyethylene for protein immobilization, *Biomaterials* 14(1993)817.
- [13] E.Klein, *Affinity membranes : a 10year review*, *J.Membr.Sci.* 179(2000)1.
- [14] D.A. Butterfield, D. Bhattacharyya, L.Bachs, *Catalytic biofunctional membranes containing site-specific immobilized enzyme arrays : a review*, *J.Membr. Sci.* 181(2001)29.

[15] Quang Trong Nguyen, Zhenghua Ping, Tuyen Nguyen, Pierre rigal, Simple method for immobilization of bio-macromolecules onto membranes of different types, *J.Membr. Sci* 213(2003) 85-95.

[16] S.Bequet , T.Abenoza, P.Aptel, J.M Espanan, J.C.Remigy, A. ricard, New composite membrane for water softening, desalination 131(2000)299.

[17] A.S.Michaels, R.G.Michka, Polycation-polyanion complex : preparation properties of poly(vinylbenzyltrimethylammonium)-polystyrenesulfonate, *J.phys.chem.*65 (1961)1765.

Chapitre D II

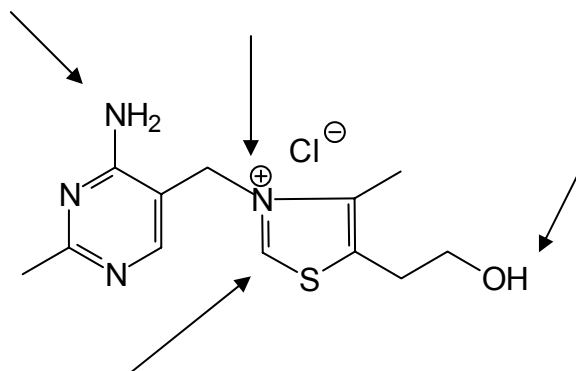
**IMMOBILISATION PAR
INCLUSION SUR UNE
MEMBRANE DE
NITROCELLULOSE**

Cette partie concerne l'immobilisation par inclusion de la thiamine (biocatalyseur) sur une membrane nitrocellulosique.

II.1 Choix du biocatalyseur (substrat) :

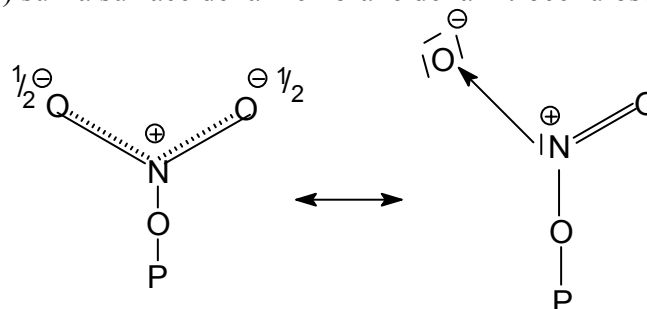
Nous avons vu dans l'étude d'adsorption (chapitre II) qu'une molécule polaire peut s'adsorber sur la membrane de NC et que les pores de cette membrane sont de nature hydrophile d'où une possibilité de former des liaisons hydrogènes avec le substrat.

Après plusieurs tests avec différents biocatalyseurs, notre choix est porté sur la thiamine pour deux raisons :



Cette molécule contient deux fonctions : une fonction hydroxyle et une fonction amine, ces deux dernières en particulier la fonction hydroxyle peut former des liaisons hydrogènes intermoléculaires avec l'oxygène de la fonction hydroxyle non nitrée sur la surface de la membrane de la NC.

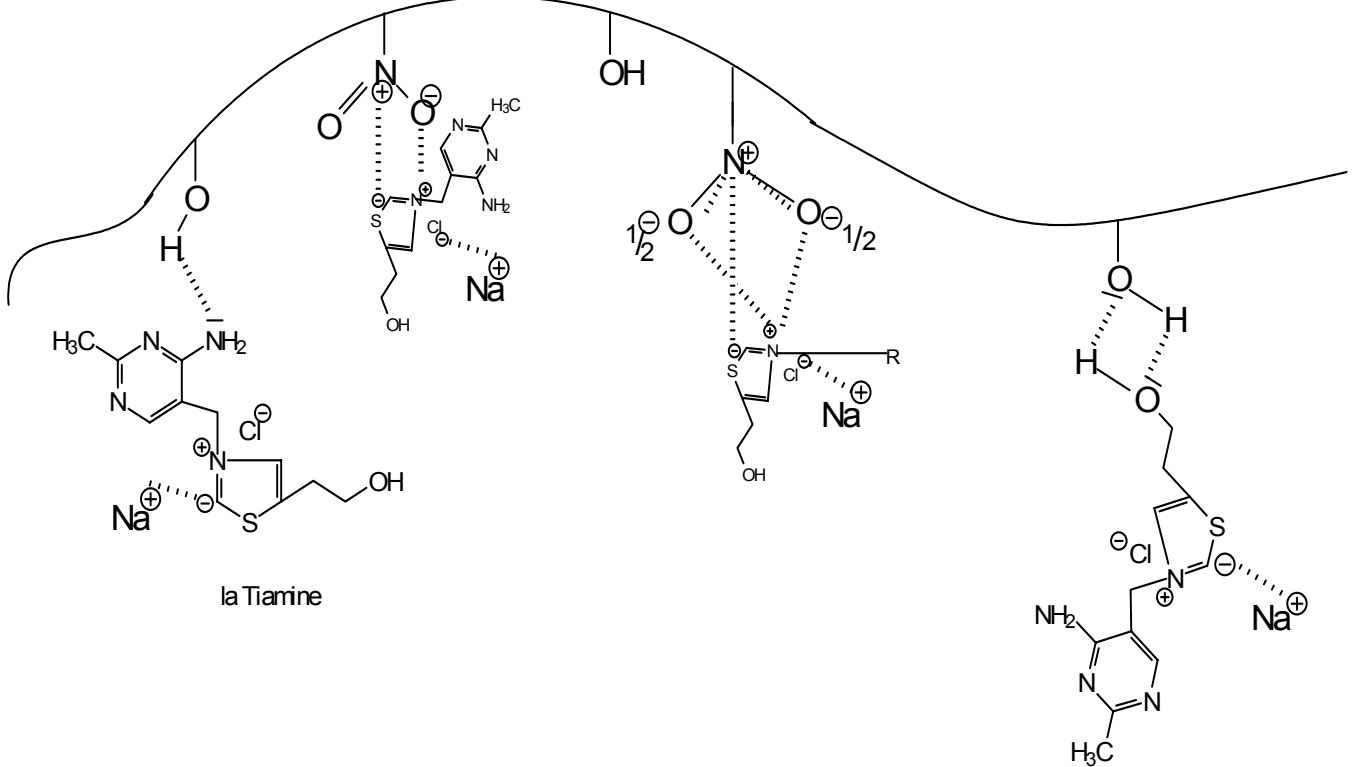
cette molécule porte également un dipôle permanent sur le cycle du thiazole ce qui lui permet de s'immobiliser par des interaction électrostatique du type **Van Der Waals** avec la fonction nitro (NO_2) sur la surface de la membrane de la nitrocellulose.



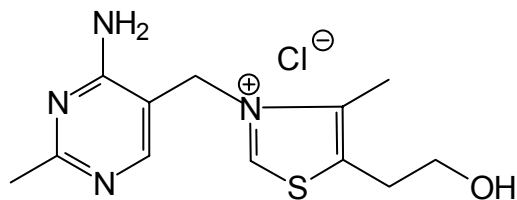
P : Chaîne polymérique de la NC

Un schéma peut être envisagé pour ces différentes interactions :

sein du pore à la surface de la membrane

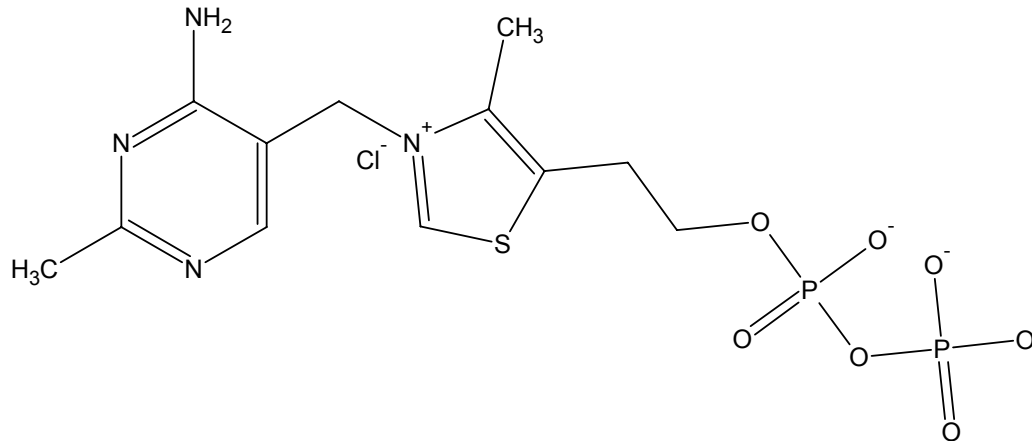


La thiamine appelée la vitamine B1 ou l'aneurine indispensable au métabolisme des sucres pour fournir l'énergie. Elle est soluble dans l'eau et elle est détruite par la chaleur ($T > 100^\circ\text{C}$). Contrairement à d'autres vitamines (ex : A) l'organisme humain n'est pas capable de faire des réserves en vitamine B1 : c'est pourquoi il doit en recevoir quotidiennement une quantité suffisante à partir de l'alimentation (pain complet, riz brun, lait, fruits secs...).



La thiamine

Une fois parvenue dans les cellules, la thiamine reçoit des groupements phosphore pour donner principalement la forme de pyrophosphate de thiamine ou TPP.



Pyrophosphate de thiamine

Cette transformation la rend physiologiquement active :

- La thiamine joue surtout le rôle de coenzyme dans le processus de transformation des glucides, des protéines et des lipides de l'alimentation. Ce qui lui permet de transformer le glucose de l'organisme en énergie.
- Le pyrophosphate de thiamine participe aussi à la dégradation de certains acides aminés qui sont utilisés pour fournir de l'énergie tels que la valine, l'isoleucine et la leucine. Il est encore utilisé pour la production d'acétylcholine nécessaire au fonctionnement des muscles, y compris le muscle cardiaque, ainsi que le processus de mémorisation.

II.2 Choix de la méthode d'immobilisation :

En générale les méthodes d'immobilisations employées sont soit l'immobilisation par création de liaisons covalentes, par adsorption ou par inclusion.

Dans notre cas l'immobilisation par liaisons covalentes est difficile à réaliser à cause de l'instabilité de la thiamine vis à vis de la température. Rappelons que cette méthode met en jeu une réaction chimique en créant une liaison irréversible qui demande de l'énergie pour la réaliser soit une température supérieure à 100 °C ce qui détruit la thiamine.

L'immobilisation par adsorption ne permet pas de fixer la totalité désirée de la thiamine sur la membrane, il peut y'avoir aussi la possibilité de perte de ce biocatalyseur dans le milieu réactionnel.

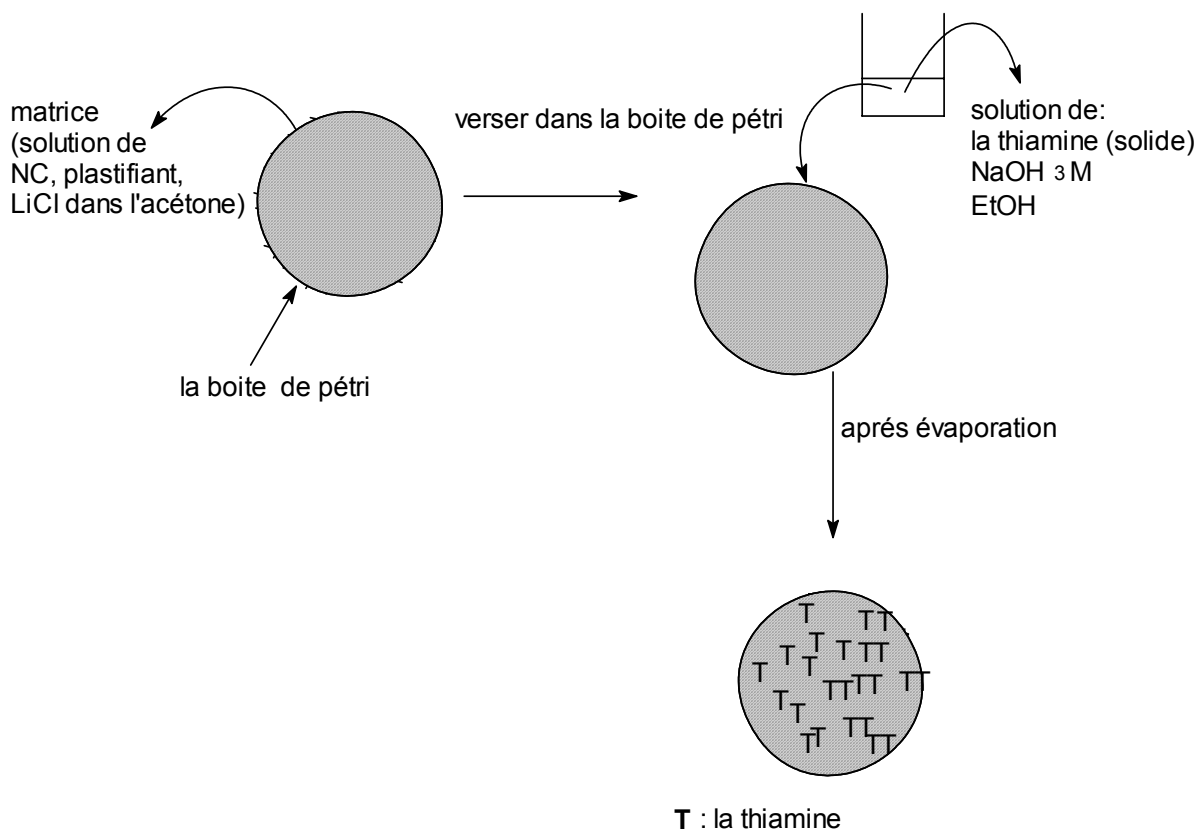
II.3 Technique d'immobilisation :

Nous avons choisi la méthode de l'inclusion parce qu'elle permet d'immobiliser la totalité de la thiamine désirée et elle est facile à réaliser.

Le biocatalyseur est inclus dans la membrane par la technique suivante :

On prépare la membrane de NC selon les étapes décrites dans la partie pratique des membranes, avant d'évaporer le mélange qui permet la formation de la membrane on introduit une solution qui contient la thiamine, l'eau, l'éthanol et une solution de soude 3M.

Le schéma ci-dessous décrit ces différentes étapes :



Pour immobiliser 0.35g de thiamine on doit utiliser 0.7ml d'eau distillée, 3.2ml d'éthanol, 0.7ml de NaOH 3M/H₂O.

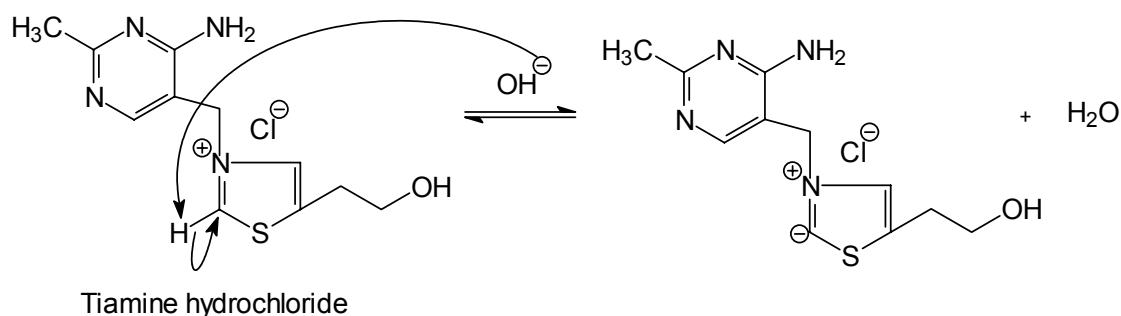
Pour cette solution on utilise :

- 8ml de solution de NC (3% dans l'acétone)
- 0.25ml de plastifiant (benzoate de benzyle)

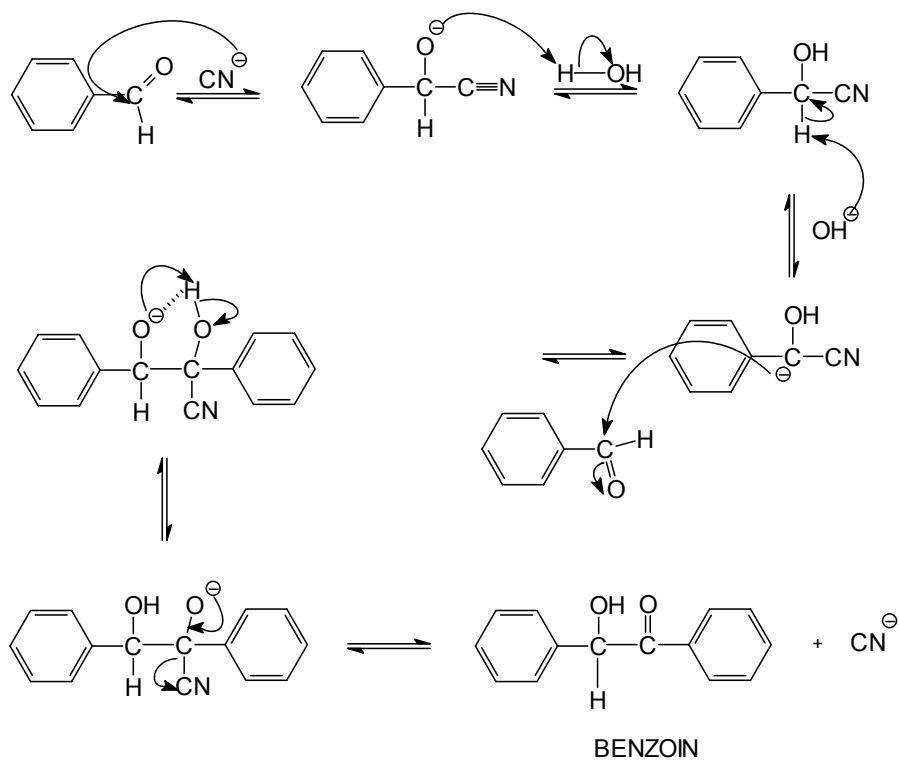
- 0.15ml de solution de LiCl dissous dans l'acétone.

II.4 Etude de l'activité de la thiamine supportée :

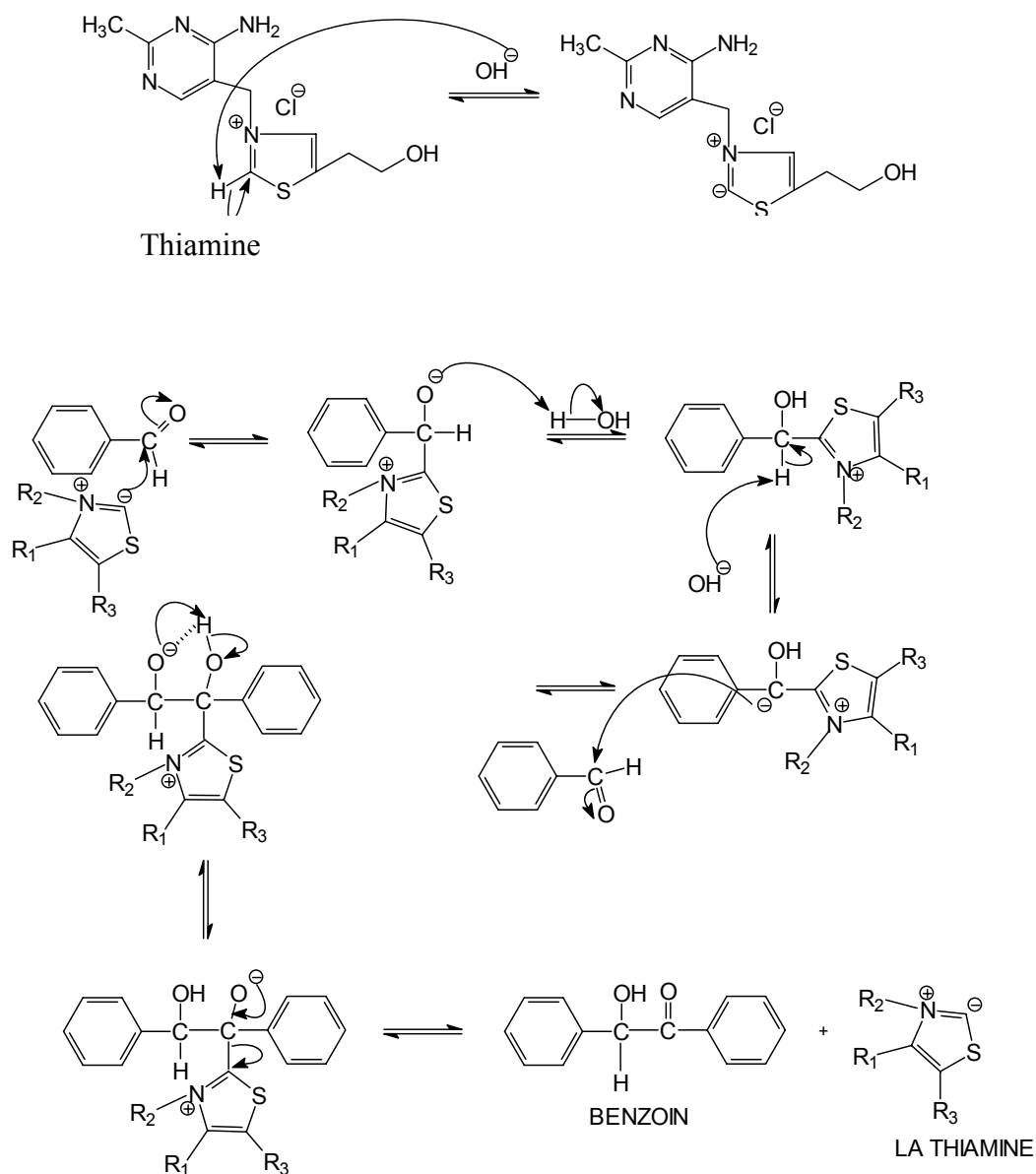
On montre dans la littérature que la réaction de condensation de deux molécules de benzaldéhyde pour la formation d'une nouvelle liaison carbone-carbone appelée condensation de benzoïne, est catalysée par deux catalyseurs différents : l'ion cyanure et la thiamine.



Le mécanisme de la réaction de condensation de deux molécules de benzaldéhyde en présence de l'ion cyanure est donné dans le schéma suivant :



Pour des raisons de toxicité de l'ion de cyanure CN^- , ce dernier a été remplacé par la thiamine comme catalyseur dans cette réaction de condensation. Le mécanisme de la réaction est donné comme suit :

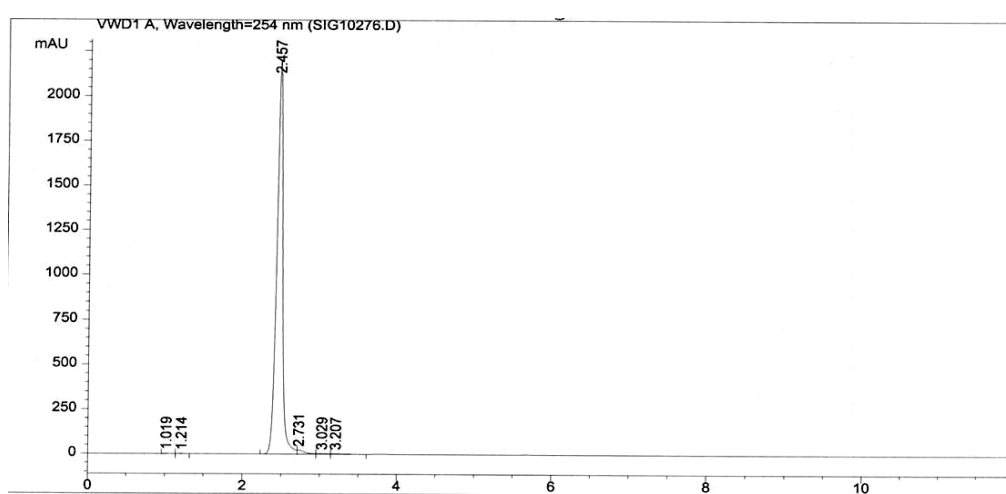


Une fois la thiamine immobilisée sur la membrane de la NC, nous avons testé son activité en effectuant la réaction catalytique de la condensation du benzaldéhyde dont le rendement est de 6%. Le produit récupéré après la réaction catalytique est analysé par HPLC, nous avons utilisé comme témoin le produit obtenu à partir de la thiamine non supporté et la benzoïne pure (commerciale).

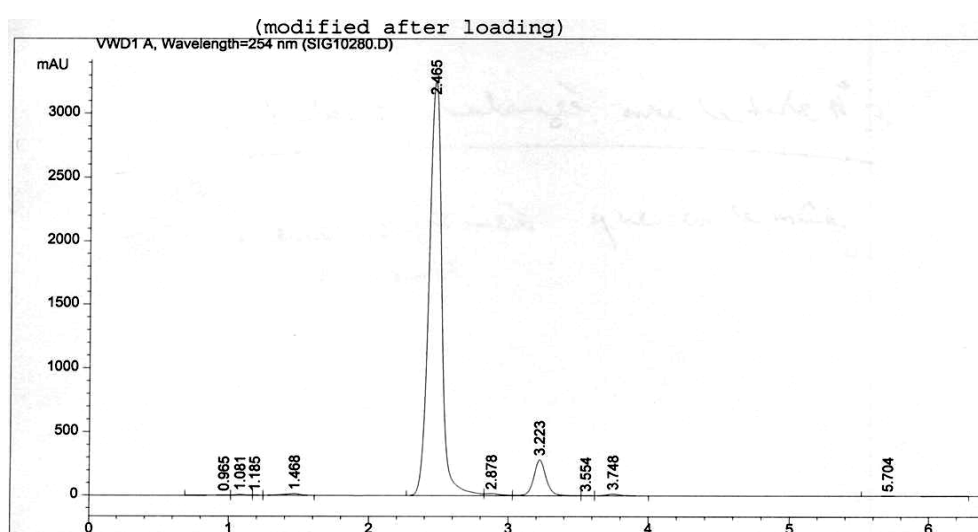
II.4.1 Résultats et discussion :

Nous avons utilisé l'HPLC pour analyser les deux produits de la réaction de condensation du benzaldéhyde en présence de la thiamine supportée et non supportée.

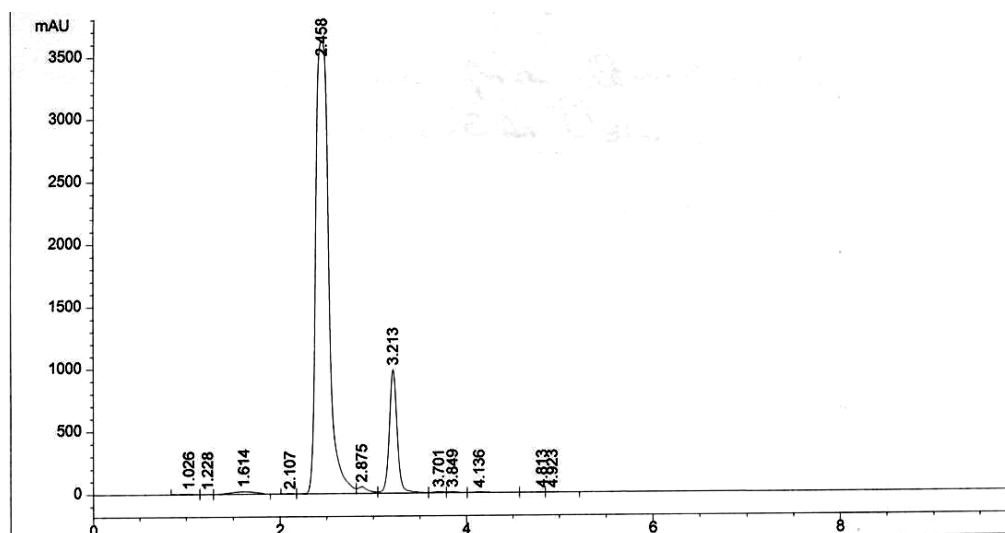
Le chromatogramme-2 du produit de la réaction catalytique en présence de la thiamine supportée montre l'apparition d'un pic à 2,465 mn correspondant à la benzoïne. En effet le temps de rétention correspondant à la benzoïne dans le chromatogramme-2 est identique à celui du chromatogramme-1(2,457 mn) de la réaction catalytique en présence de la thiamine non supportée.



Chromatogramme-1



chromatogramme-2



Chromatogramme de la benzoine pure commerciale

Le chromatogramme de la benzoine pure dont le pic est de 2,458 mn confirme l'attribution faite dans les chromatogrammes -1 et 2.

II.5 Etude de la perte de la thiamine après la réaction catalytique:

L'avantage de l'immobilisation par inclusion est de permettre de fixer la totalité du substrat (thiamine) sur la membrane de NC, mais l'inconvénient de cette technique comme nous l'avons mentionné dans la partie théorique sur l'immobilisation, c'est que le support (la membrane) libère une partie du substrat au contact du milieu réactionnel.

La fixation de la thiamine peut être expliquée par deux procédures :

- le substrat est piégé dans une poche ou une cavité sur la surface de la membrane (phénomène de diffusion au sein du pore) pour cela une simple agitation peut provoquer la perte du substrat.
- La possibilité de former des liaisons hydrogènes entre la thiamine et les groupes OH sur la surface de la membrane ainsi que des liaisons de type **Van Der Waals**.

Théoriquement nous pouvons supposer qu'une quantité de la thiamine peut être libérée lors de la réaction catalytique (le contact avec le milieu réactionnel), pour prouver cette perte nous avons utilisé la chromatographie liquide **HPLC** à fin de détecter la quantité de la thiamine libérée dans le milieu réactionnel après la réaction catalytique.

II.5.1 Mode opératoire :

La réaction catalytique consiste à mettre en contact la membrane - thiamine et le milieu réactionnel qui contient le benzaldéhyde dans l'éthanol, le mélange est chauffé à 60°C pendant 30min.

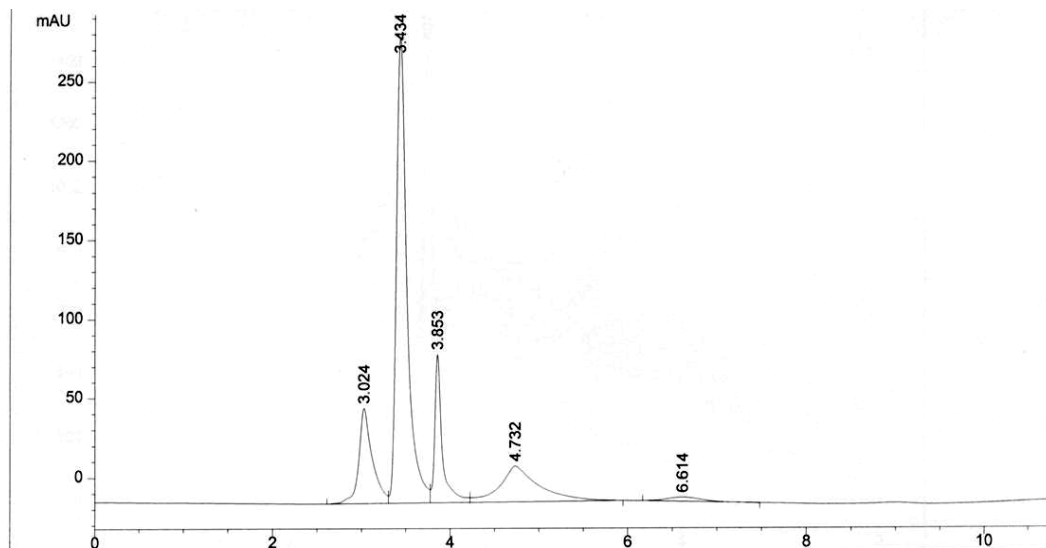
Après la réaction, ce mélange réactionnel est étudié en **HPLC**, comme étalon on utilise la thiamine pure solubilisée dans l'éthanol dans les mêmes conditions (avec la même masse immobilisée sur la membrane).

Les conditions sont :

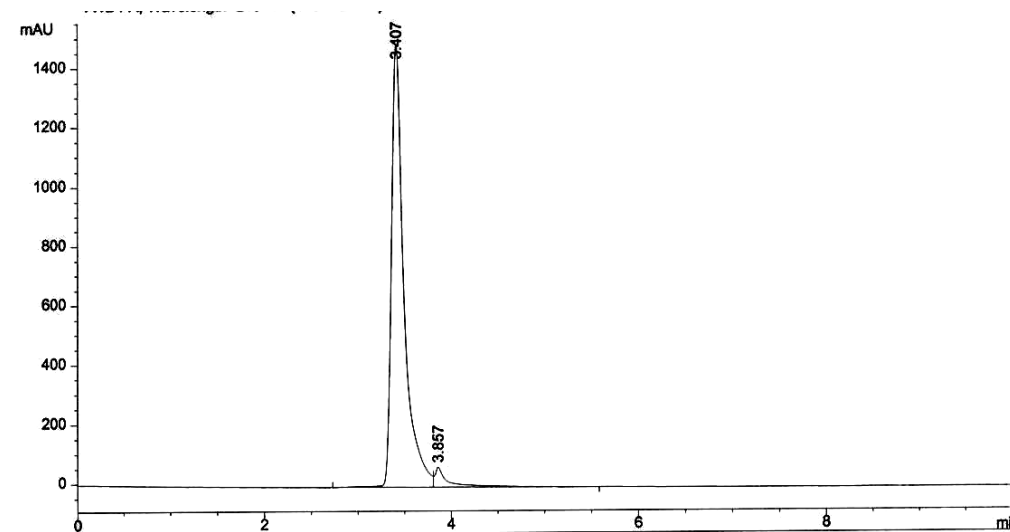
- colonne C18.
- phase mobile 25Mm KH_2PO_4 , pH= 3/ H_2O , CH_3CN (97:3)
- débit : 1ml/mn
- détecteur UV à 210nm
- volume injecté 5 μl
- température 22°C.
- solvant l'eau/ éthanol

II.5.2 résultats et discussion :

Le chromatogramme-1 du mélange réactionnel montre un pic intense avec un temps de rétention **tr = 3.434 mn** avec d'autres pics correspondant aux autres produits contenus dans le mélange réactionnel.



chromatogramme-1



Chromatogramme-2

Le chromatogramme-2 qui sert d'étalon (thiamine pure) donne un pic avec un temps de rétention $tr = 3.407\text{mn}$. Par comparaison nous attribuons le pic dans le chromatogramme-1 à 3.434 mn à la thiamine libérée après la réaction catalytique, en effet ce pic prouve qu'une quantité de thiamine est libérée après la réaction. A partir de l'aire des pics nous pouvons calculer le pourcentage de la thiamine libérée dans le mélange réactionnel.

L'aire du pic de l'étalon dans le chromatogramme-2 correspond à une masse de 0.35g, l'aire du pic dans le chromatogramme-1 correspondant à la perte de la thiamine dans le milieu réactionnel est de 0.06 g soit 17 % de la quantité de la thiamine immobilisée.

L'analyse du produit de la réaction de condensation de benzaldéhyde en présence de la thiamine supportée confirme que la condensation a lieu et que la thiamine supportée est active.

La réaction catalytique en présence de la thiamine non supportée donne la benzoïne avec un rendement de 7%, la même réaction a un rendement de 6% en présence de la thiamine supportée, en effet cette diminution du rendement peut être expliquée par l'accessibilité des réactifs (molécule de benzaldéhyde) au sein de pore, et même l'orientation de site actif dans la thiamine supportée (le dipôle) vis à vis les réactifs dans l'espace.

Le but de cette immobilisation permet la conservation du biocatalyseur, sachant que la membrane contenant la thiamine peut être utilisée plusieurs fois.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons effectué nous a permis de réaliser quelques objectifs :
Nous avons synthétisé la nitrocellulose par une méthode validée.

La spectrométrie infra rouge ainsi que l'analyse élémentaire nous ont permis de caractériser la NC synthétisée. Ce polymère montre une sensibilité notable vis à vis l'oxygène atmosphérique ; les solution doivent être conservées à l'abri de la lumière et sous atmosphère inerte.

Nous avons montré que les motifs de polymère de la NC se conserve après irradiation au rayonnement gamma contre la liaison O---NO₂ est détruite partiellement.

Nous avons pu préparer une membrane asymétrique poreuse par inversion de phase et par évaporation.

Nous avons également montré que l'ajout de LiCl et la différence de temps d'évaporation a un effet important sur la membrane, cette membrane présente une affinité à l'eau ce qui la rend bio-compatible avec des molécules polaires pour l'utiliser comme support.

Enfin, l'immobilisation de la thiamine par inclusion à été réalisée. Cette thiamine supportée a servi de catalyseur dans la synthèse de la benzoïne.

Ce travail préliminaire qui nous a permis de maîtriser les techniques de préparation des membranes de NC constitue pour nous un point de départ pour les études des activités des catalyseurs immobilisées sur les membranes nitrocellulosiques.

Appareillage

FTIR : spectromètre Infra Rouge à transformée de fourier : Bruker Vector 22.

CHN : analyse élémentaire : Perkin Elmer 2400 serie II.

Pf : appareil de point de fusion

Réacteur nucléaire : Nour COMENA (Draria).

Microscopie Electronique à Balayage : COMENA

HPLC chromatographie à haute pression : Hewlett Packard 1100.

Colonne : C 18 CHROMPACK, dim : 250 mm X 4.6 mm.