

2m 11. 2566.6

Université de Montréal

**Résines polymères contenant des cavités
polaires de grandeur définie**

par
Marcela Krause
Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maître ès science (M. Sc.)
en chimie

Septembre 1997

© Marcela Krause 1997



2011.07.14

QD

3

054

1998

V.003

Université de Montréal

Résines polymères contenant des cavités
polaires de grandeur définie

par
Maurice Kavanagh
Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maîtrise en chimie (M. Sc.)
en chimie

Septembre 1997

1997



Université de Montréal

Faculté des études supérieures

ce mémoire intitulé :

**Résines polymères contenant des cavités
polaires de grandeur définie**

présenté par :

Marcela Krause

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Professeur Mario Leclerc _____, Président-rapporteur

Professeur Julian Zhu _____, Directeur de recherche

Professeur Thomas Ellis _____, Membre du jury

Mémoire accepté le : 17. 12. 19 97

SOMMAIRE

La technique de l’empreinte moléculaire nous a permis de développer des nouvelles résines polymères avec des cavités polaires de taille et forme définies. Dans ce travail, nous avons préparé plusieurs séries des résines polymères poreuses à base de styrène-divinylbenzène. Le tensioactif di-(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium (AOT) est capable de former des micelles inverses et de solubiliser une grand quantité d’eau. Les micelles inverses d’AOT ont été utilisées comme gabarit pour créer les cavités à l’intérieur de la matrice polymère. Des cotensioactifs polymérisables ont aussi été utilisé afin d’introduire des groupements polaires neutres et chargés dans les cavités. Les résines polymères ont été préparées par polymérisation radicalaire sous irradiation ultraviolette à l’aide d’un agent d’amorçage.

Les polymères ainsi obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques. Leurs compositions ont été étudiées par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) de ^{13}C à l’état solide et par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La méthode d’adsorption gazeuse a été utilisée pour l’étude de la superficie et de la taille des cavités des résines. Ainsi, nous avons étudié l’effet de la concentration du cotensioactif et de la teneur en eau sur la taille des cavités. Nous avons démontré que la stabilité thermique des résines polymères est bonne, même à une température au-delà de la température de transition vitreuse du polystyrène, en raison de leur taux de réticulation élevé.

Nous avons testé l’utilisation des résines polymères ont été utilisées comme phases stationnaires de colonnes chromatographiques pour la séparation de quelques paires de cations dans une solution aqueuse. Ainsi, l’effet de la

concentration et de la nature des groupements fonctionnels du cotensioactif sur l'adsorption de ces cations a été testé en utilisant l'absorption atomique pour déterminer la concentration des cations adsorbés dans les résines.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	III
TABLE DES MATIÈRES	V
LISTE DES FIGURES.....	IX
LISTE DES TABLEAUX	XII
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XIV
REMERCIEMENTS.....	XVII
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 TECHNIQUE DE L'EMPREINTE MOLÉCULAIRE	2
1.1.1 Structure de la matrice polymère.....	4
1.1.2 Types d'interactions.....	4
1.1.3 Applications des matériaux à l'empreinte moléculaire	5
1.2 LA MOLÉCULE D'AOT	6
1.2.1 Microémulsions d'AOT	6
1.3 TENSIOACTIFS POLYMÉRISABLES	10
1.3.1 Structure des monomères et des polymères amphiphiles	11
1.3.2 Les applications des polymères amphiphiles	14
1.4 POLYMÈRES FORMÉS À PARTIR DE MICROÉMULSIONS	14
1.5 BUT DE CE TRAVAIL.....	16

2. ADSORPTION GAZEUSE.....	19
2.1 POROSITÉ ET ADSORPTION	19
2.1.1 Thermodynamique et forces d'adsorption.....	19
2.1.2 Surface interne et externe.....	21
2.1.3 Classification de la taille des pores	21
2.2 ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	22
2.2.1 Condensation capillaire et boucle d'hystérésis	24
2.3 MODÈLES PHYSIQUES DE L'ADSORPTION GAZEUSE.....	28
2.3.1 Modèle de Langmuir.....	28
2.3.2 Modèle de Freundlich	29
2.3.3 Modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	30
2.3.4 Modèle de <i>t-plot</i>	31
2.3.5 Modèle de Dubinin et Radushkevich (DR)	33
2.3.6 Modèle de Barret, Joyner et Halenda (BJH).....	34
2.4 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE L'ADSORPTION GAZEUSE	36
2.4.1 Le dégazage, la détermination de l'espace libre et de l'isotherme d'adsorption	38
3. PARTIE EXPÉRIMENTALE	40
3.1 SYNTHÈSE DES COTENSIOACTIFS	40
3.1.1 Synthèse du 2-(<i>p</i> -vinylbenzyloxy)éthanol et du 6-(<i>p</i> -vinylbenzyloxy) hexanol.....	40
3.1.2 Synthèse du méthylsulfate de 4-vinyl- <i>N</i> -méthylpyridinium	41
3.2 PRÉPARATION DES RÉSINES POLYMÈRES.....	42
3.2.1 Purification des monomères	42

3.2.2 Préparation des polymères	42
3.3 INSTRUMENTATION ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION	50
3.3.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et infrarouge (FTIR).....	50
3.3.2 Chromatographie	50
3.3.3 Adsorption gazeuse	51
3.3.4 Microscopie électronique de transmission	52
3.4 CHROMATOGRAPHIE SUR COLONNE	52
3.4.1 Préparation des colonnes et des éluants.....	52
3.4.2 Choix des paires des ions et préparation des échantillons.....	54
3.4.4 Test des colonnes des résines polymères	56
4. RÉSULTATS ET DISCUSSION	59
4.1 POLYMÈRES POREUX	59
4.2 CARACTÉRISATIONS SPECTROSCOPIQUES DES RÉSINES POLYMÈRES.....	60
4.3 CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES PAR ADSORPTION GAZEUSE.....	62
4.3.1 Isothermes d'adsorption et de désorption.....	62
4.3.2 Détermination de la superficie spécifique BET	65
4.3.3 Courbes de distribution de la taille des pores	68
4.3.4 Méthode du <i>t-plot</i>	69
4.3.5 Détermination de la superficie cumulative	72
4.3.6 Méthode de Dubinin-Radushkevich.....	73
4.3.7 Les paramètres des pores en fonction de la concentration de cotensioactifs.....	73
4.3.8 Effet de la teneur en eau sur les paramètres de pores	77

4.3.9 Étude de la stabilité thermique des polymères.....	78
4.4 ÉTUDES CHROMATOGRAPHIQUES DES RÉSINES POLYMÈRES	81
4.4.1 Chromatographie sur couche mince (CCM)	81
4.4.2 Séparation des cations sur la colonne	81
5. CONCLUSION	93
RÉFÉRENCES.....	96
ANNEXE A SYNTHÈSE DES COTENSIOACTIFS CHARGÉS	106
A.1 SYNTHÈSE DU COTENSIOACTIF DE CHARGE POSITIVE.....	106
A.2 SYNTHÈSE DU COTENSIOACTIF DE CHARGE NÉGATIVE.....	108
ANNEXE B SÉRIES DES POLYMÈRES ME ET MI.....	110
ANNEXE C PARAMÈTRES PHYSIQUES DÉTERMINÉS PAR ADSORPTION GAZEUSE.....	117
ANNEXE D SÉPARATION DES PAIRES DE CATIONS PAR CHROMATOGRAPHIE DE COLONNE.....	121

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Représentation schématique de l’empreinte d’une cavité de taille et de forme spécifiques dans un polymère réticulé obtenue à l’aide d’une molécule gabarit.....	3
Figure 1.2	La structure chimique de la molécule du tensioactif di-(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium (AOT).	7
Figure 1.3	Schéma d’une micelle d’AOT présentant trois types d’eau solubilisée.....	8
Figure 1.4	Les différentes géométries de polymères amphiphiles.....	12
Figure 1.5	Exemples de monomères amphiphiles possédant une tête polaire.....	13
Figure 1.6	Schéma représentant les cavités obtenues lors de l’utilisation des cotensioactifs	18
Figure 2.1	Les types d’isothermes d’adsorption	23
Figure 2.2	Classification des différents types de boucles d’hystérésis proposée par IUPAC.....	27
Figure 2.3	Illustration d’une courbe de distribution de la taille des pores pour un solide poreux	37

Figure 3.1	Représentation graphique de la préparation des polymères ayant des cavités formées par des micelles inverses d'AOT et d'un cotensioactif polymérisable.....	43
Figure 4.1	Le spectre infrarouge d'un polymère sans cotensioactif avant et après lavage	61
Figure 4.2	Les conformations rotationnelles de l'AOT.....	62
Figure 4.3	Spectres RMN ^{13}C à l'état solide	63
Figure 4.4	Isothermes d'adsorption et de désorption des polymères constitués de S-DVB.....	64
Figure 4.5	Micrographies par microscopie de transmission électronique.....	66
Figure 4.6	Le graphique de l'équation BET du polymère MH3	67
Figure 4.7	Courbes de distribution de la taille des pores obtenues à partir des isothermes d'adsorption et de désorption du polymère MH3..	70
Figure 4.8	Le <i>t-plot</i> du polymère MH3	71
Figure 4.9	La courbe DR du polymère MH3	74
Figure 4.10	Variation de la superficie spécifique BET, du volume et du diamètre maximal des pores en fonction du rapport molaire du cotensioactif pour la série MA.	76
Figure 4.11	Variation de la superficie spécifique BET, du volume et du diamètre maximal des pores en fonction de la teneur en eau W pour la série MC.....	79

Figure 4.12 Effet de la température sur la superficie, le volume et le diamètre des pores pour un polymère poreux.....	80
Figure 4.13 Quantité adsorbée cumulative (Q) de Ca(II) et Zn(II) en fonction du volume de la phase mobile pour une solution de cations au pH 2.....	83
Figure 4.14 Quantité adsorbée cumulative (Q) de Ca(II) et Ni(II) en fonction du volume de la phase mobile pour une solution de cations au pH 2.....	84
Figure 4.15 Quantité adsorbée des cations Ca(II) et Ni(II) dans la résine MD5 en fonction du pH.....	86
Figure 4.16 Quantité adsorbée cumulative (Q) des cations en fonction du volume de la phase mobile pour une solution des paires de cations au pH 6. Résine MD5 (S-SO ₃ ⁻ Na ⁺), [AOT] = 0,2 M ; W = 12 ; S-DVB (1/1, v/v) ; grandeur de particules entre 40 et 60 mailles.....	87
Figure 4.17 Quantité adsorbée cumulative (Q) des cations Ca(II) et Zn(II) en fonction du volume de la phase mobile pour une résine sans pores mais comportant des groupements fonctionnels de charge négative.....	90

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Classification des pores proposée par IUPAC.....	22
Tableau 3.1 Échantillons préparés avec HEMA comme cotensioactif (série MA).....	45
Tableau 3.2 Échantillons préparés avec VBOE comme cotensioactif (série MB).....	46
Tableau 3.3 Échantillons préparés avec [VBOE]/[AOT] = 0,35 comme cotensioactif (série MC)	47
Tableau 3.4 Échantillons préparés avec NaSS comme cotensioactif (série MD).....	47
Tableau 3.5 Échantillons préparés avec VBOH comme cotensioactif (série MG).....	49
Tableau 3.6 Échantillons préparés avec 0,2 M de VBOH comme cotensioactif (série MH).	49
Tableau 3.7 Quantité d'échantillon optimale en fonction de la superficie spécifique pour une analyse d'adsorption gazeuse.....	52
Tableau 3.8 Polymères utilisés comme phases stationnaires lors de la séparation des paires des cations par des colonnes chromatographiques.	53
Tableau 3.9 Concentration des cations dans la solution éluée et volume d'éluant collecté pour chaque colonne.	55

Tableau 3.10 Conditions de calibration et d'analyse lors de la détermination de la concentration de cations par absorption atomique.....	56
Tableau 4.1 Les valeurs de superficie déterminées par différentes méthodes.....	72
Tableau 4.2 Les valeurs du volume et des diamètres de pores déterminés par les méthodes de DR et BJH.....	75
Tableau 4.3 Les valeurs de l'enthalpie d'hydratation, du rayon et de la mobilité ionique pour chaque cation.....	89

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Å	Angström
AA	Absorption atomique
AIBN	2,2'-azo-bis(isobutyronitrile)
AOT	Di-2-éthylhexylsulfosuccinate de sodium
BET	Brunauer, Emmet et Teller
BJH	Barret, Joyner et Halenda
C	Constante BET
CCM	Chromatographie sur couche mince
d	Doublets
DBK	Dibenzylcétone
D_m	Diamètre moyen des pores
D_{max}	Diamètre maximal des pores
DR	Dubinín-Raduschkevich
DSC	Analyse thermique différentielle
DTAB	Dodécyltriméthyl ammonium
DVB	Divinylbenzène
EGDMA	Diméthacrylate d'éthylène glycol
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier
h	Heures
HEMA	Méthacrylate du 2-hydroxyéthyle
HPLC	Chromatographie liquide de haute performance
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
kJ	KiloJoule
m	Multiplets

MHz	Méga-Hertz
min	Minute
MMA	Méthacrylate de méthyle
mmol	Millimole
mol	Mole
N	Newton
N_A	Nombre d'Avogadro
Na11-EAAU	11-(N-éthylacrylamido)undécanoate de sodium
Na-PSS	Polystyrène sulfonate de sodium
NaSS	4-styrènesulfonate de sodium
nm	Nanomètre
P	Pression
ppm	Parties par million
PS	Polystyrène
q	Quartets
qu	Quintuplets
R	Constante des gaz
r_k	Rayon de Kelvin
RMN	Résonance magnétique nucléaire
r_p	Rayon des pores cylindriques
S	Styrène
s	Singulet
S_{BET}	Superficie spécifique mesurée par BET
S_{cum}	Superficie cumulative
SDS	Dodécylsulfate de sodium
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
S_{ext}	Superficie externe
S_p	Superficie des pores
SVMP	4-vinylméthylpyridinium

T	Température
t	Épaisseur du film de gaz adsorbé
t	Triplets
T_g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Tétraméthylsilane
VBOE	2-(p-vinylbenzyloxy)éthanol
VBOH	6-(p-vinylbenzyloxy)hexanol
V_L	Volume molaire
V_m	Volume du gaz adsorbé correspondant à une monocouche
V_{mic}	Volume des micropores
V_p	Volume total des pores
VP	Pyridine vinylique
W	Rapport molaire $[H_2O]/[AOT]$
γ	Tension de surface
δ	Déplacement chimique
μm	Micromètre

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier, en premier lieu, mon directeur de recherche, le Professeur Julian Zhu, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, pour son soutien, sa disponibilité et ses conseils.

Mes remerciements vont aussi à l'Agence Canadienne de Développement International (ACDI) pour son appui financier et à Madame Caroline Reid pour toute sa gentillesse et sa disponibilité à mon égard.

Je tiens à remercier l'Alliance Canadienne des Sciences et des Technologies de l'Environnement (ESTAC) pour le soutien financier de ce projet.

De même, mes remerciements vont au Professeur Sara Gnecco de la Universidad de Concepción pour m'avoir soutenue pendant des années et m'avoir donné son amitié et le goût de la chimie.

Je désire remercier le Professeur Michel Lafleur et Rachida pour m'avoir permis de réaliser les analyses de FTIR avec leur appareil. Je remercie, aussi, Messieurs Clément Chayer et Robert Mayer pour leur aide précieuse pendant la durée de ma maîtrise.

Merci au Professeur G. Liu et au Dr Jiangu Ding de l'Université de Calgary pour leur aide lors de l'analyse des polymères par microscopie électronique de transmission.

Je remercie mes collègues de laboratoire, plus particulièrement Karima, Aline, Laurent et Sébastien pour leur aide et leur bonne humeur, ainsi que les étudiants du laboratoire du Professeur M. Leclerc.

Merci à Carlos et Pauli, pour toutes les heures passées à lire et corriger ce mémoire, et pour le reste aussi. Merci à Ana, Francisco, Sandra, Diego et à tous mes amis d'ici et d'ailleurs.

Merci à ma famille pour sa présence et son affection constantes même à l'autre bout de cet énorme continent. *¡Gracias Omama!*

1. INTRODUCTION

La taille et la forme des pores des matériaux polymères sont très importantes dans les applications, tels que la catalyse et les séparations chromatographiques. Plusieurs techniques sont disponibles pour la préparation des polymères. Cependant, pour la préparation des polymères contenant de cavités de taille et formes spécifiques et bien définies, la technique de l’empreinte moléculaire peut être utilisée. Cette technique utilise une molécule gabarit pour l’obtention des matériaux poreux ayant des propriétés de reconnaissance moléculaire.

Ces résines peuvent être utilisées comme phases stationnaires dans la séparation chromatographique telle que la chromatographie d’exclusion stérique (SEC) et la chromatographie liquide de haute performance (HPLC). Une des caractéristiques importantes de la phase stationnaire est la présence de cavités de taille et de forme définies dans la résine pour permettre la séparation des macromolécules des différentes masses molaires [1,2]. En outre, les solides en trois dimensions ayant des cavités spécifiques deviennent très intéressants pour fixer des composés des différentes tailles [3]. L’effet de la taille et de la forme moléculaire des molécules sur ses propriétés de transport a été confirmé par des études de diffusion des molécules de solvants et de solutés dans un polymère [4].

Dans notre laboratoire, nous avons utilisé des micelles inverses pour obtenir des cavités dans des résines polymères à base de styrène et divinylbenzène [5,6]. Dans ce chapitre, le principe et le développement de l’empreinte moléculaire sont introduits ainsi que les micelles inverses, les microémulsions et le développement des polymères amphiphiles.

1.1 Technique de l’empreinte moléculaire

La reconnaissance moléculaire joue un rôle très important dans les activités biologiques, comme dans le cas des récepteurs, des enzymes et des anticorps. Cette reconnaissance moléculaire est essentielle dans le développement des matériaux polymères fins pour diverses applications spécifiques.

Pour répondre à ce besoin, l’utilisation de gabarits ayant de tailles et de formes spécifiques dans la préparation des résines polymères poreuses réticulées a été développée. Ces résines polymères sont appelées des “*imprint polymers*” (polymères à l’empreinte moléculaire). La figure 1.1 montre une représentation schématique de la méthode d’empreinte moléculaire. Une molécule gabarit (*template*) est utilisée pour organiser des monomères avant leur incorporation à la matrice polymère. Les monomères possèdent un groupe polymérisable, en général de type vinylique. Ils ont aussi des groupements fonctionnels capables d’interagir avec le gabarit. Un agent réticulateur est ajouté au système avec un solvant inerte (porogène) et un agent d’amorçage. Après la polymérisation, le gabarit est retiré et une cavité ayant des capacités de reconnaissance demeure dans le polymère fortement réticulé.

Les premiers essais de l’empreinte moléculaire ont été réalisés par Dickey et Curti vers les années 1950. Ils ont essayé d’obtenir le premier analogue synthétique d’anticorps par polymérisation d’une solution de silicate de sodium en présence d’un colorant organique [7,8]. Vingt ans après, en 1972, Wulff et Sarhan ont été les pionniers dans la préparation de polymères analogues d’enzymes à l’aide de la technique de l’empreinte moléculaire [9]. Ils ont employé le phenyl- α -D-mannopyranoside comme gabarit et deux molécules d’acide *p*-vinylphenylboronique comme monomère.

En général, les polymères résultants sont des matériaux macroporeux avec des superficies internes élevées (50-600 m²/g) et avec des diamètres de pores très larges (environ 10-60 nm) [10,11]. Les cavités ainsi formées sont accessibles aux petites molécules de solvants et de réactifs.

L'organisation des monomères par le gabarit est effectuée par des liens covalents ou par des forces intermoléculaires faibles, tels que les forces électrostatiques, les ponts hydrogène et les interactions de caractère hydrophobe [11]. La polymérisation est effectuée soit en masse, soit par dispersion ou en suspension [12,13]. Après la polymérisation, le gabarit est extrait par moyen d'une solution basique ou acide [12], d'un lavage dans une colonne de HPLC [14] ou d'une extraction à l'aide d'un extracteur Soxhlet avec un solvant approprié [5].

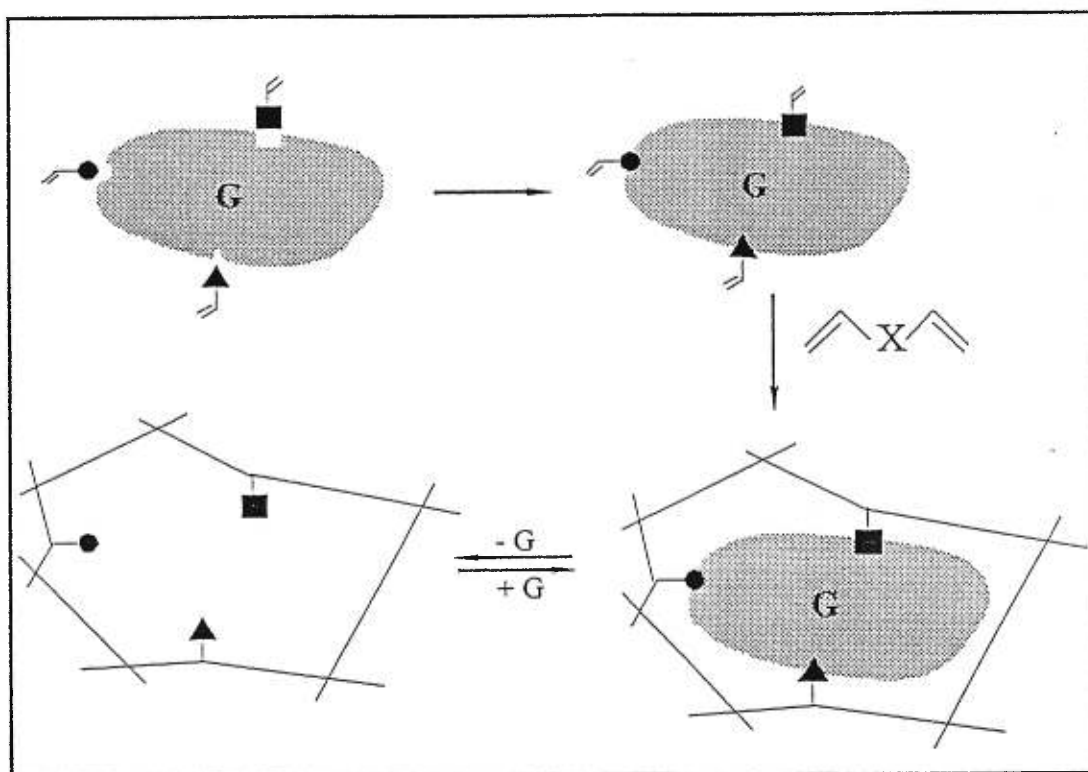


Figure 1.1 Représentation schématique de l'empreinte d'une cavité de taille et de forme spécifiques dans un polymère réticulé obtenue à l'aide d'une molécule gabarit (G).

1.1.1 Structure de la matrice polymère

La structure de la matrice polymère est très importante pour les applications du polymère. Les conditions nécessaires pour avoir un polymère avec des propriétés intéressantes sont [10] : (a) une certaine rigidité, pour maintenir la forme du gabarit après son extraction, (b) de la flexibilité, pour permettre un équilibre rapide lors d'études cinétiques, (c) une bonne stabilité mécanique, pour les applications dans HPLC à haute pression ou dans la catalyse lors de l'utilisation d'un réacteur à agitation, (d) une bonne stabilité thermique, pour des applications à hautes températures auxquelles la cinétique est plus favorable et (e) des cavités accessibles aux petites molécules, ce qui dépend de la porosité et de la superficie interne des cavités.

1.1.2 Types d'interactions

Les interactions entre le gabarit et le monomère sont covalentes ou non-covalentes. Les interactions covalentes présentent l'avantage que le monomère reste dans une position spatiale bien définie pendant la polymérisation, mais l'extraction du gabarit peut être difficile. Les composés dérivés de l'acide boronique sont très utilisés dans la préparation de polymères qui présentent des interactions covalentes. En général, ces polymères ont des applications dans la séparation chromatographique [15-17].

Dans le cas des interactions non-covalentes, un excès de monomères fonctionnels par rapport au gabarit est nécessaire pour maximiser la formation des cavités. Ainsi, une quantité considérable de groupes fonctionnels est incorporée d'une façon aléatoire dans la matrice polymère. Par conséquent, ce type de polymère n'est pas très sélectif. Par contre, le gabarit peut être extrait facilement et les interactions entre le polymère et le substrat sont rapides et réversibles. L'interaction non-covalente la plus importante est celle de nature électrostatique [18]. Afin d'obtenir des polymères possédant une haute sélectivité, les interactions non-covalentes peuvent être utilisées en combinaison avec celles de type

covalent [16].

Dans chaque cas, c'est la structure du gabarit qui détermine quel type d'interaction est le plus approprié. Pour des applications chromatographiques, par exemple, les interactions non-covalentes sont privilégiées. Elles permettent d'obtenir plus facilement les polymères et l'excès du monomère n'a pas d'effet dans les séparations. Par contre, pour des matériaux utilisés en catalyse, l'orientation spatiale des monomères et des groupes actifs dans la cavité est très importante. Dans ce cas, donc, les interactions covalentes sont privilégiées.

Les complexes métalliques sont aussi utilisés pour obtenir des systèmes de stoechiométrie définie sans utiliser des liens covalents [19]. Les matériaux ainsi obtenus sont utilisés comme phases stationnaires pour la séparation des ions et des substances solubles dans l'eau [20,21].

1.1.3 Applications des matériaux à l'empreinte moléculaire

Les matériaux polymères obtenus par l'empreinte moléculaire sont utilisés comme phases stationnaires pour la résolution de composés racémiques [16,22], tels que la résolution des agents anti-inflammatoires [23] et de la pentamidine (drogue utilisée dans le traitement du SIDA) [24]. Des polymères dérivés de la théophylline, du diazépam [25] et du chloramphénicol [26] ont été également utilisés pour la détection de drogues dans des études de radio-immunologie.

En outre, les senseurs chimiques préparés avec cette technique sont beaucoup plus stables que les biosenseurs et possèdent donc une vie moyenne plus longue [10,27]. Sherrington *et al.* ont utilisé un dérivé de la benzophénone (cétone de Michler) comme gabarit et un dérivé de l'acide méthacrylique comme monomère pour la préparation des polymères macroporeux utilisés comme des senseurs optiques [28]. Ce genre de polymères ont aussi été utilisés comme microréacteurs dans la synthèse des composés stéréosélectifs [29] et comme catalyseurs avec des fonctions similaires à celles des enzymes [30].

1.2 La molécule d'AOT

La molécule du di-(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium (Aérosol OT ou AOT) présente un caractère amphiphile, c'est-à-dire qu'elle possède deux chaînes aliphatiques hydrophobes et une tête polaire hydrophile (figure 1.2). La tête polaire est composée d'un ion sulfonate, d'un contre-ion sodium et de deux groupements esters. L'AOT est un tensioactif capable de former des micelles inverses. Ces micelles présentent un coeur hydrophile et une couronne hydrophobe, tandis que les micelles normales présentent un coeur hydrophobe et une couronne hydrophile. Étant donné le caractère polaire du coeur des micelles inverses, l'eau peut être facilement solubilisée dans une solution micellaire.

La formation des micelles inverses dépend principalement de la géométrie moléculaire du tensioactif. La molécule d'AOT présente la forme d'un cône tronqué en raison des contraintes stériques des deux chaînes aliphatiques. Par conséquent, en présence de solvants non-polaires et d'eau, les molécules d'AOT sont orientées de telle sorte que l'énergie du système est minimale, c'est-à-dire que la tête hydrophile est orientée vers la phase aqueuse et que les chaînes hydrophobes sont orientées vers le solvant [31]. Cette molécule a été longuement étudiée par plusieurs chercheurs parce que les micelles inverses d'AOT peuvent solubiliser une grande quantité d'eau sans ajouter un cotensioactif [32]. La quantité d'eau solubilisée dans les micelles inverses est exprimée par le rapport molaire de l'eau à l'AOT (W), donc $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$.

1.2.1 Microémulsions d'AOT

Un système des microémulsions contient, au moins, un tensioactif, un solvant organique et de l'eau. Il s'agit d'une solution stable et isotropique. La taille des microstructures générées dans une microémulsion est d'environ 10 à 100 nm [33]. Une des applications importantes des microémulsions est la solubilisation des enzymes dans des solvants organiques. Celle-ci permet le développement des biocatalyseurs pour des réactions synthétiques dans une phase

organique [34].

Lorsque la teneur en eau (W) est supérieure à 15, les systèmes AOT-eau-hydrocarbures se présentent sous forme de microémulsions [35]. Ces systèmes ont été beaucoup étudiés par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) [37-41] et par la spectroscopie infrarouge (IR) [42-44].

Ikushima *et al.* ont étudié le système eau-AOT-éthane par la spectroscopie IR [44]. La bande d'absorption du groupement OH est très large et asymétrique, ce qui indique que l'eau est présente en différents états dans les micelles inverses. Cette bande se compose de trois types de molécules d'eau dans les micelles (figure 1.3).

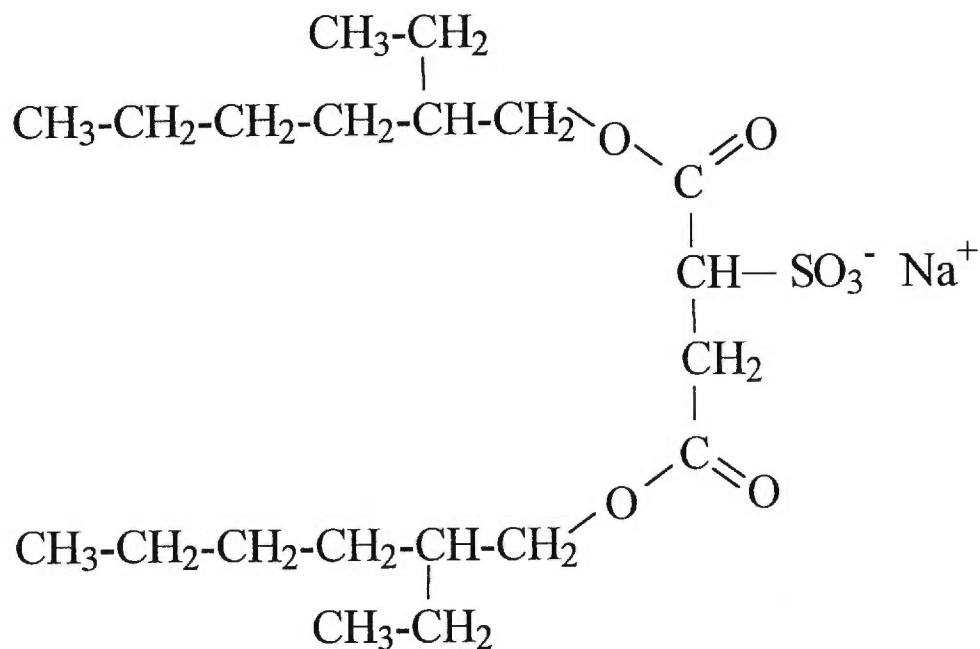


Figure 1.2 La structure chimique de la molécule du tensioactif di-(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium (AOT).

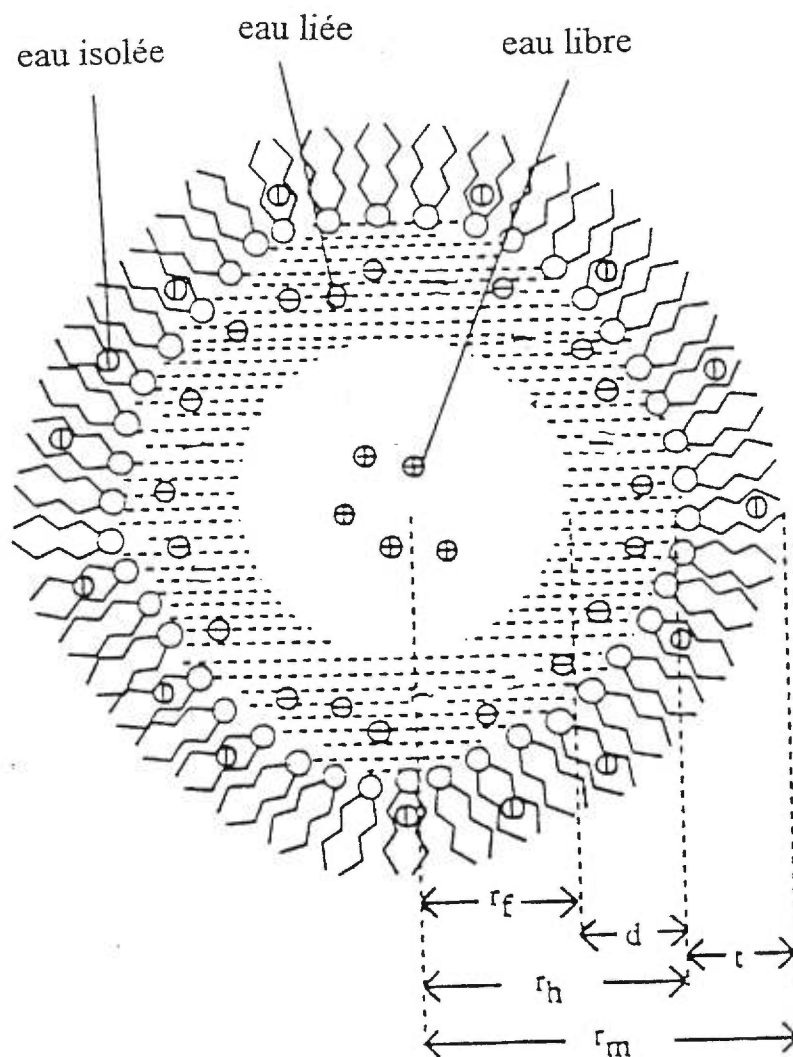


Figure 1.3 Schéma d'une micelle d'AOT présentant trois types d'eau solubilisée [44]. Les symboles \oplus , \ominus et \odot représentent respectivement les molécules d'eau libres, liées et isolées. r_m correspond au rayon de la micelle, r_h au rayon du centre aqueux, r_f au rayon de la couche d'eau libre, t à l'épaisseur de la couche interfaciale et d à l'épaisseur de la couche d'eau liée.

Le premier correspond aux molécules d'eau présentes dans l'interphase micelle-solvant (eau isolée). Le deuxième correspond à l'eau liée par ponts hydrogène au groupe sulfonate de la molécule d'AOT. Le nombre maximum de molécules d'eau liées correspond au nombre d'hydratation de la micelle. Le troisième type correspond à l'eau libre dans le coeur de la micelle. Lorsque la teneur en eau est petite, les molécules d'eau sont liées à la molécule d'AOT. Ensuite, avec une augmentation de W , les molécules d'eau sont solubilisées tant dans l'interphase AOT-solvant qu'à l'intérieur de la micelle. Lorsque W est très grande, le nombre de molécules d'eau libres devient comparable au nombre de molécules d'eau liées, tandis que le nombre de molécules d'eau isolée est relativement petit [44].

La taille des micelles inverses a été étudiée par différentes méthodes, telles que l'ultracentrifugation [45], la diffusion de la lumière [46-49], la diffraction de neutrons aux petits angles [50], la fluorescence [51], la phosphorescence [52], la diffraction des rayons-X [53] et la méthode de luminescence [54]. Ces techniques ont démontré que la taille des micelles augmente d'une façon linéaire en fonction de la teneur en eau W . Cependant, d'autres facteurs, tels que la nature du solvant organique, la température et la force ionique ont aussi un effet important dans le contrôle de la taille des ces micelles.

Le rayon du centre aqueux (r_h) et la superficie spécifique occupée par la tête polaire du tensioactif (A_h) sont déterminés comme suit [55] :

$$r_h = \left(\frac{3nWV_L}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (1.1)$$

$$A_h = \frac{4\pi r_h^2}{n} \quad (1.2)$$

où V_L correspond au volume moléculaire d'une molécule d'eau (à 25 °C, $V_L = 29,9 \text{ \AA}^3$), n est le nombre d'agrégation, c'est-à-dire le nombre de molécules du tensioactif dans chaque micelle. En général, n augmente avec la longueur de la chaîne aliphatique, la température et la teneur en eau. Par contre, n diminue avec une augmentation des ions Na^+ dans le coeur de la micelle [51]. À partir des mesures de fluorescence, Lang *et al.* ont estimé la taille des micelles inverses d'AOT en changeant la température, la teneur en eau et le solvant organique [51]. Pour un système eau-AOT-n-decane, $W = 13$ et à 25 °C, par exemple, le nombre d'agrégation est de 245, ce qui correspond à r_h de 0,28 nm et A_h de 0,41 nm².

Les systèmes contenant des micelles inverses sont très complexes et constitués de plusieurs éléments [56]. Ces systèmes présentent différents types d'interactions, tels que la fusion et la fission intermicellaire, l'échange des molécules du tensioactif entre les micelles et l'échange des ions présents à l'intérieur des micelles [57,58].

Les micelles inverses d'AOT sont utilisées comme microréacteurs dans la préparation de nouveaux matériaux et dans des applications biotechnologiques [31]. Pileni *et al.* ont préparé des nanoparticules de différents métaux en utilisant les centres aqueux des micelles inverses [59-62]. Les cristaux ainsi obtenus ont des applications potentielles dans la fabrication de filtres optiques, de couches antireflet, d'adsorbants solaires, d'emmagasiner de données et de dispositifs microélectroniques [62]. De plus, les micelles inverses d'AOT sont utilisées pour déterminer l'activité enzymatique [63,64] et pour l'extraction de protéines [65,66].

1.3 Tensioactifs polymérisables

Les tensioactifs polymérisables sont des monomères amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils présentent une partie hydrophile et une autre hydrophobe. Ils ont surtout été utilisés pour leur ressemblance avec les systèmes biologiques [67,68]. Après la polymérisation, les polymères ont des propriétés similaires à celles du

tensioactif, ils sont aussi capables de former des micelles dans un solvant adéquat.

1.3.1 Structure des monomères et des polymères amphiphiles

En raison de leur taille, les polymères amphiphiles présentent différents arrangements spatiaux [69]. Les copolymères séquencés, par exemple, montrent une séparation assez grande entre la tête hydrophile et la queue hydrophobe [70,71]. Par contre, les copolymères en étoile et les polymères greffés forment des agrégations intramoléculaires [71,72]. Les dendrimères présentent des agrégats hydrophobes [73].

De même que pour les molécules de tensioactifs, la structure moléculaire des polymères amphiphiles dépend principalement de la nature de la tête hydrophile et de la longueur de la queue hydrophobe. De plus, les variables particulières du polymère ont un effet sur sa structure totale. Parmi ces variables, on retrouve la géométrie du polymère [74,75], la nature du squelette du polymère [74,76] et l'incorporation des groupements d'une longueur différente entre le squelette du polymère et la partie correspondant au tensioactif [77]. Les fragments du tensioactif peuvent être attachés de différentes manières au polymère, ce qui change sa géométrie [69]. L'attache du tensioactif au polymère se fait de façon frontale à la tête hydrophile (type tête), de façon terminale à l'extrémité de la queue hydrophobe (type queue-queue), de façon intermédiaire (type mi-queue) ou par l'incorporation complète du tensioactif au polymère (type chaîne principale). La figure 1.4 montre les différentes géométries du polymère selon le type d'attache du tensioactif au polymère [69]. Dans notre cas, les polymères obtenus après la polymérisation des monomères amphiphiles (cotensioactifs) et des comonomères (S-DVB) sont des polymères fortement réticulés et, par conséquent, ils sont des polymères aléatoires.

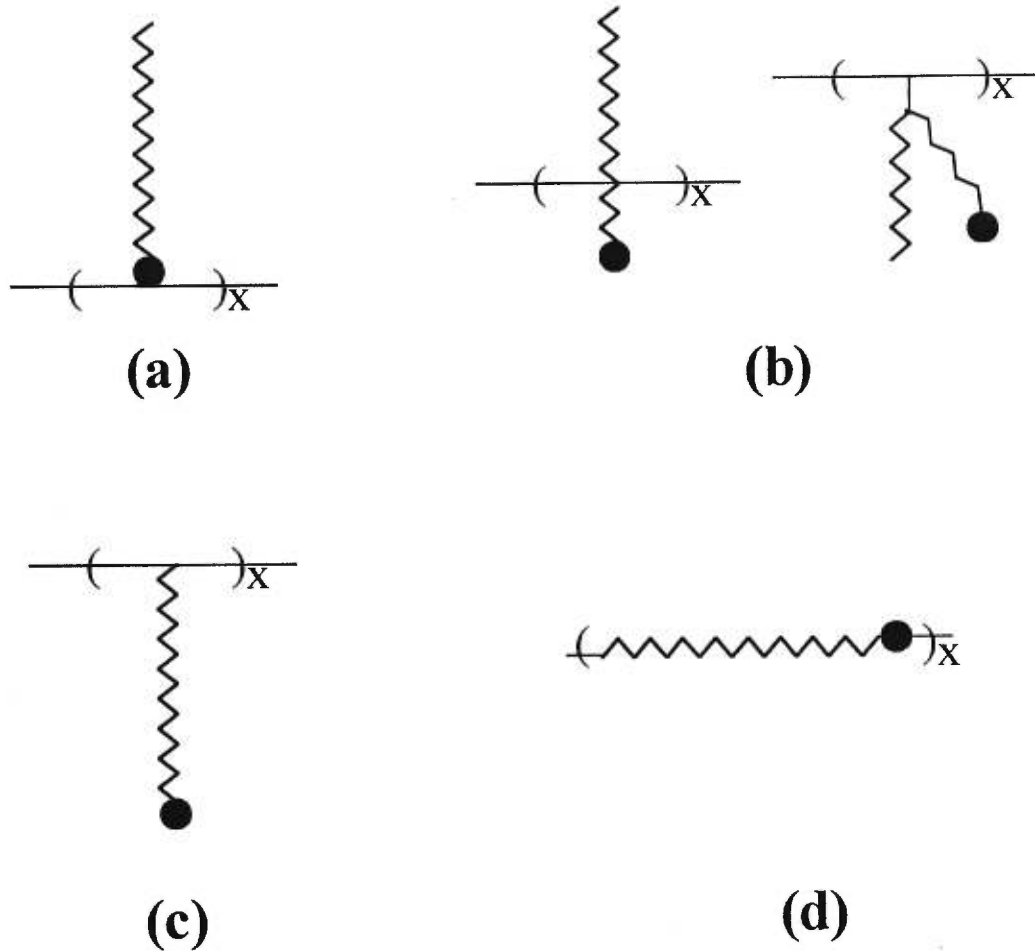


Figure 1.4 Les différentes géométries de polymères amphiphiles : (a) type tête, (b) type mi-queue, (c) type queue-queue et (d) type chaîne principale.

Le groupement polymérisable présente aussi un caractère hydrophile ou hydrophobe. Les groupements vinyle, allyle, styryle, acrylate et méthacrylate sont hydrophobes. Par contre, les groupes acrylamido et méthacrylamido sont hydrophiles [78]. La tête hydrophile présente généralement des groupes non-ioniques, cationiques, anioniques ou zwitterioniques [69]. Cette partie peut

aussi inclure des groupements fonctionnels, tels que des agents complexants [79], des chromophores [80] et des groupements conducteurs [81]. La figure 1.5 montre un exemple des monomères amphiphiles ayant une tête polaire non-ionique, cationique, anionique et avec des groupes chélates.

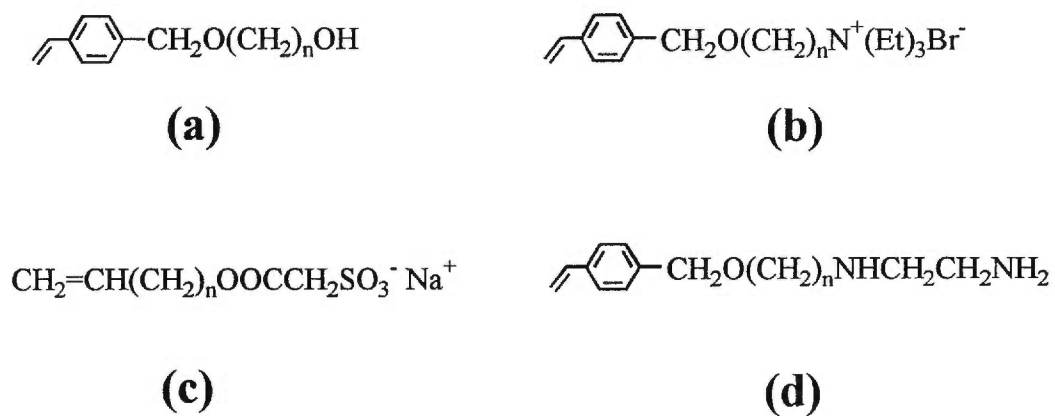


Figure 1.5 Exemples de monomères amphiphiles possédant une tête polaire : (a) non-ionique, (b) cationique, (c) anionique et (d) avec un groupe chélate.

1.3.2 Les applications des polymères amphiphiles

Les applications des polymères amphiphiles dépendent de leurs structures et de leurs groupes fonctionnels. Ils peuvent être utilisés principalement comme dispersants et émulsifiants dans la polymérisation en émulsion [82-84]. Les résines amphiphiles ayant des groupements chélates sont aussi utilisées dans la chromatographie d'échange ionique pour la formation sélective de complexes ioniques [85,86].

Ces matériaux amphiphiles ont aussi des applications médicales ou pharmaceutiques. Chen *et al.* ont étudié le 6-sulfohexylméthacrylate pour ses propriétés anticoagulantes [87]. Aussi, le copolymère composé du polystyrène (PS) et du poly(méthacrylate du 2-hydroxyéthyle) (PHEMA) présente une très bonne compatibilité sanguine. De plus, les interactions entre les cellules et la surface du polymère font de celui-ci un matériau intéressant dans l'utilisation biomédicale [88]. Les polymères amphiphiles sont aussi utilisés pour fixer ou stabiliser des enzymes ou des anticorps [89], pour le relargage de drogues [90,91] et comme agents antimicrobiens [92].

1.4 Polymères formés à partir de microémulsions

Différentes méthodes ont été utilisées afin d'obtenir des matériaux poreux. Ces méthodes incluent la polymérisation en émulsion et la polymérisation de microémulsions [93]. La polymérisation des microémulsions présente une grande importance pour la préparation des polymères avec des pores de taille spécifique et de haute masse moléculaire [94]. La formation et la stabilité de microémulsions dépendent principalement du type et du nombre de composants du système, de la présence d'un cotensioactif et de la température.

Barton *et al.* ont étudié la polymérisation de l'acrylamide en présence de l'AOT comme tensioactif [94-98]. La polymérisation de l'acrylamide est effectuée par dispersion dans le toluène, en utilisant le peroxyde de benzoyle comme

initiateur à 60 °C. Les auteurs ont démontré que la taille des particules du polymère augmente avec la concentration du monomère. Par contre, l'augmentation de la concentration d'AOT produit une diminution de la taille des particules et de la masse moléculaire [96].

Chieng *et al.* ont préparé de polymères à partir du méthacrylate de méthyle (MMA) et du diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) [93]. Ils ont utilisé le tensioactif 11-(N-éthylacrylamido)undécanoate de sodium (Na11-EAAU) et le cotensioactif méthacrylate du 2-hydroxyéthyle (HEMA) qui sont polymérisables et les cotensioactifs dibenzyl cétone (DBK) et dodécylsulfate de sodium (SDS) qui ne sont pas polymérisables [93]. Les polymères ainsi obtenus sont des matériaux microporeux dont le contrôle de la microstructure dépend du rapport des tensioactifs Na11-EAAU à SDS. Ils ont aussi préparé des polymères en utilisant un tensioactif cationique, le dodécyltriméthyl ammonium (DTAB) [99].

En 1990, Menger *et al.* ont préparé des polymères à base de styrène et divinylbenzène (S-DVB) en utilisant les micelles inverses d'AOT [100]. Ces matériaux ont été utilisés pour la séparation des différents composés par chromatographie sur couche mince (CCM). Menger et Tsuno ont aussi utilisé un cotensioactif polymérisable contenant des groupements chélates capables de complexer le cuivre [79]. Sundell *et al.* [101] ont préparé de polymères de styrène et divinylbenzène avec de l'acide diphosphonique sur la surface du polymère. Ces matériaux ont été utilisés pour complexer l'ion palladium et pour la catalyse de réactions d'hydrogénation. De plus, Coutinho *et al.* ont utilisé un dérivé de l'acide phosphorique pour la préparation de matériaux mésoporeux, en utilisant aussi un mélange de S-DVB. Ils ont étudié l'effet de la concentration du cotensioactif méthyléthylcétone sur les propriétés d'adsorption des ions néodyme et praséodyme [102,103].

Dernièrement, dans notre laboratoire, plusieurs séries des polymères fortement réticulés ont été préparées à partir de micelles inverses d'AOT et d'un mélange de styrène et divinylbenzène [5,6]. Plusieurs paramètres ont été étudiés

pour déterminer les caractéristiques des cavités formées à l'intérieur des polymères. Les polymères obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques, en particulier par la méthode d'adsorption gazeuse pour l'étude de la porosité et de la surface spécifique. Ces polymères ont aussi été utilisés comme phases stationnaires pour la séparation de quelques colorants par chromatographie sur couche mince (CCM).

1.5 But de ce travail

Les polymères poreux préparés à base de styrène et divinylbenzène présentent des caractéristiques intéressantes dans les applications industrielles. Le contrôle de la taille, de la forme et de la spécificité des cavités jouent un rôle très important dans la catalyse, l'adsorption, la séparation et la récupération sélective des composés. La technique de l'empreinte moléculaire permet l'obtention de matériaux très sélectifs et spécifiques.

Antérieurement, des polymères poreux contenant des cavités de taille spécifique ont déjà été préparés dans notre laboratoire à l'aide de la technique de l'empreinte moléculaire [5,6]. Ces polymères ont été préparés par la polymérisation en masse d'une solution de micelles inverses d'AOT dans un mélange de styrène et divinylbenzène. Divers paramètres ont été changés afin d'améliorer les conditions de la synthèse et de contrôler la taille des cavités. Par exemple, lorsque la concentration molaire d'AOT est de 0,2 M, la surface spécifique des cavités atteint une valeur maximale. De même, la surface spécifique augmente d'une façon linéaire avec la teneur en eau jusqu'à ce que W est égal à 12.

Le but de ce travail est la préparation de nouvelles résines ayant des cavités polaires spécifiques pour les utiliser dans des applications telles que la séparation et l'adsorption de composés. À cet effet, des copolymères réticulés de S-DVB ont été préparés en utilisant les micelles inverses d'AOT comme gabarit pour la formation de cavités.

Dans les micelles inverses, des cotensioactifs polymérisables contenant des groupements fonctionnels ont été ajoutés au système, avant la polymérisation, pour obtenir des cavités polaires spécifiques. Une description détaillée de la préparation des résines polymères se trouvera dans le chapitre 3.

Avec cette approche, nous pouvons préparer des résines polymères ayant différents groupements fonctionnels et des cavités de grandeurs différentes tel qu'illustré dans la figure 1.6. Dans cette étude, nous avons utilisé des cotensioactifs avec des groupements polaires neutres et de charges négatives. Certains de ces cotensioactifs ont été synthétisés à partir d'un dérivé du styrène, le chlorure du méthylstyrène.

En général, la teneur en eau (W) a été mise à 12 et la concentration d'AOT à 0,2 M, pour que les cavités formées aient une superficie spécifique maximale. La concentration de cotensioactifs a été variée jusqu'à la concentration maximale pour que les solutions restent claires et transparentes.

Les résines obtenues ont été caractérisées par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide et par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La stabilité thermique et la taille des cavités de ces résines ont été étudiées à l'aide de la méthode d'adsorption gazeuse. L'effet de la concentration du cotensioactif sur la taille des cavités a aussi été étudié. Les résines ont été utilisées comme phases stationnaires de colonnes chromatographiques pour la séparation de quelques paires de cations dans une solution aqueuse. Ainsi, les effets de la concentration et de la nature des groupements fonctionnels du cotensioactif sur l'adsorption de ces cations ont été vérifiés en utilisant l'absorption atomique pour déterminer la concentration des cations adsorbés dans les résines.

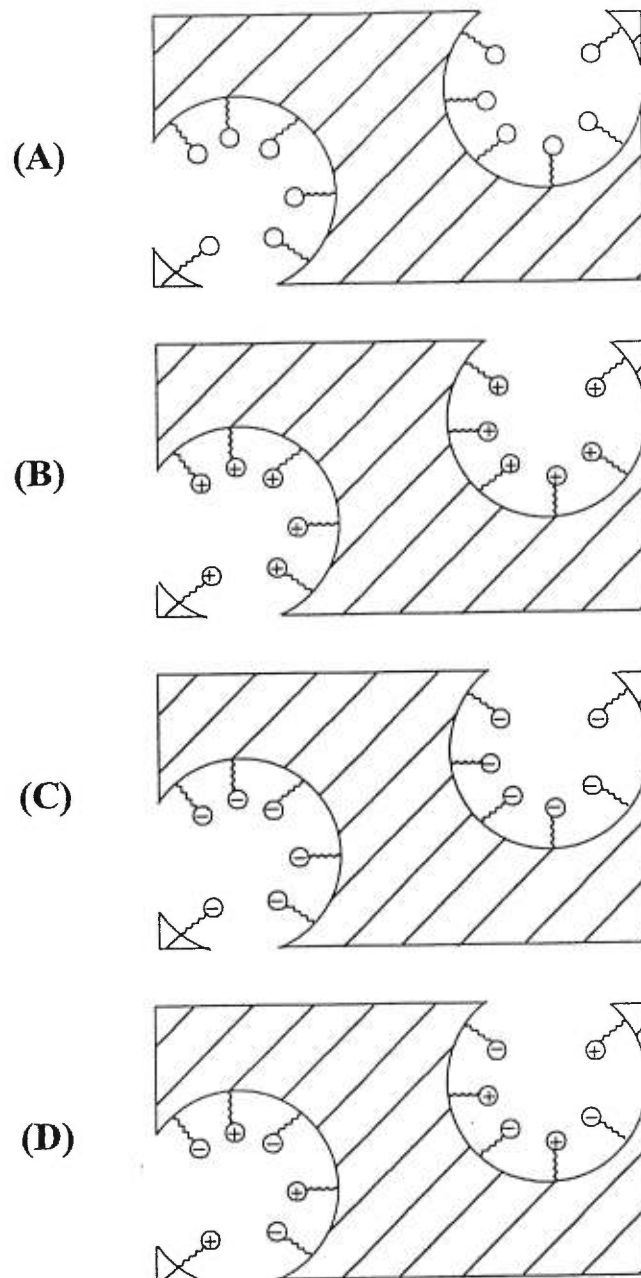


Figure 1.6 Schéma représentant les cavités obtenues lors de l'utilisation d'un cotensioactif de type : (A) non-ionique, (B) cationique, (C) anionique et (D) zwitterionique.

2. ADSORPTION GAZEUSE

Les solides poreux ont une grande utilité comme catalyseurs, adsorbants ou filtres. Une superficie spécifique élevée améliore leur activité catalytique et leur capacité d'adsorption. À cet effet, une des méthodes les plus utilisées pour mesurer les propriétés des pores est l'adsorption gazeuse, dans laquelle un gaz est en contact direct avec la surface du solide.

2.1 Porosité et adsorption

Le phénomène de l'adsorption est défini comme l'enrichissement d'un ou plusieurs composants dans l'interphase gaz-solide [104]. Le solide est identifié comme l'adsorbant et le gaz adsorbé comme l'adsorbat. Tous les solides sont capables d'adsorber une certaine quantité de gaz dans leur surface. Cette quantité dépend de la température, de la pression du gaz et de la superficie spécifique du solide. La relation entre la quantité de gaz adsorbée à l'équilibre et la pression du gaz à une température constante correspond à l'isotherme d'adsorption.

2.1.1 Thermodynamique et forces d'adsorption

L'adsorption d'un gaz dans la surface d'un solide se produit par différents types de forces d'attraction, entre chaque molécule de gaz et les atomes du solide.

Dans l'adsorption physique ou physisorption, les interactions entre le gaz et l'adsorbant sont de type du Van der Waals. Il y a deux types d'interactions physiques impliquées. Les forces attractives ou de dispersion (interaction de London) sont produites par une fluctuation rapide de la densité électronique des atomes ; ceci induit un moment électrique qui provoque une attraction entre les atomes. Les interactions dipolaires sont produites par un champ électrique provenant des ions, groupes polaires ou électrons π du solide, lequel induit un

moment dipolaire aux molécules de gaz qui provoque une attraction électrostatique entre les molécules [105]. Les interactions de Van der Waals sont faibles. Comme il n'y a pas d'énergie d'activation impliquée à l'équilibre, l'adsorption physique est rapide et réversible. Cette adsorption est possible tant en monocouches qu'en multicouches.

Dans l'adsorption chimique ou chimisorption, les molécules adhèrent à la surface par des liens chimiques. En général, l'adsorption chimique requiert une énergie d'activation ; elle peut donc être un processus lent et irréversible. Étant donné que les molécules sont attachées par des liens covalents, l'adsorption chimique se produit seulement en monocouches [147].

Lors de l'adsorption, les molécules de gaz sont restreintes à des mouvements en deux dimensions, ce qui implique une diminution de l'entropie (ΔS_{ads}). Sachant qu'un processus spontané requiert une énergie d'adsorption (ΔG_{ads}) négative, l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) doit être aussi négative :

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}} \quad (2.1)$$

Par conséquent, l'adsorption est toujours un processus exothermique. L'enthalpie d'adsorption est mesurée par des méthodes calorimétriques ou au moyen de l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_v = - \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} \quad (2.2)$$

L'énergie libérée lors de l'adsorption physique est du même ordre de magnitude que l'enthalpie de condensation (environ 20 kJ mol⁻¹). L'enthalpie de chimisorption est en général beaucoup plus grande que celle de physisorption (environ 200 kJ mol⁻¹) [106].

2.1.2 Surface interne et externe

La surface externe est définie comme la couverture autour des particules ou des agglomérats du solide. Cependant, cette définition n'est pas très claire parce que, à l'échelle atomique, la surface d'un solide poreux est rugueuse et irrégulière. Une convention suggérée est que la surface externe inclue toutes les proéminences, y compris les surfaces des fissures qui ne sont pas très profondes. La surface interne inclut donc les parois de toutes les fissures, pores et cavités profondes et accessibles à l'adsorbat [104]. La différence dépend de la méthode de calcul et de la forme de la courbe de distribution de la taille de pores. De plus, l'accessibilité des pores à l'adsorbat dépend de la taille et de la forme des molécules du gaz. Dans la pratique, cette distinction est très utile, car plusieurs solides poreux ont une superficie interne beaucoup plus grande que la superficie externe et, dans ce cas, la superficie totale du solide est principalement interne.

2.1.3 Classification de la taille des pores

La forme et la grandeur des cavités varient dans un même solide poreux. Une des caractéristiques importantes des cavités est leur largeur, comme par exemple le diamètre d'un pore de forme cylindrique [105]. La classification des pores proposée par IUPAC [104], selon leur diamètre, est détaillée dans le tableau 2.1.

L'effet de l'adsorption des différents types de pores est remarqué dans l'isotherme. En raison de la proximité des parois des cavités, l'interaction entre l'adsorbat et le solide est plus importante dans les micropores que celle qui se produit dans les pores plus larges. À basses pressions relatives, la quantité de gaz adsorbée augmente rapidement [107]. Dans les mésopores, la boucle d'hystérésis est présente sur l'isotherme parce que l'adsorbat est condensé dans les parois des pores (condensation capillaire). Par contre, dans les macropores, il est difficile de tracer l'isotherme en détail parce que les pores sont si larges que l'adsorption se produit à pressions relatives proches à l'unité [105].

Tableau 2.1 Classification des pores proposée par IUPAC, selon leur largeur [104].

Pores	Largeur
Macropores	Supérieure à 50 nm (0,05 μm)
Mésopores	Entre 2 et 50 nm
Micropores	Inférieure à 2 nm

2.2 Isothermes d'adsorption

À température constante, la relation entre la quantité de gaz adsorbée et la pression du gaz à l'équilibre est définie comme l'isotherme d'adsorption [104].

Lors de la physisorption, trois phénomènes sont constatés : l'adsorption en monocouches, l'adsorption en multicouches et la condensation capillaire. Ces phénomènes sont fréquemment superposés et l'interprétation des isothermes devient alors complexe. D'après la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller [108] et de celle proposée par IUPAC [104], la plupart des isothermes appartiennent à six types fondamentaux (figure 2.1).

Les isothermes de type I : Ce type d'isotherme montre une augmentation rapide de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative. Il est caractéristique des solides contenant des micropores avec une petite superficie externe (charbon activé, zeolites). Dans ce cas, l'adsorption se produit en monocouches.

Les isothermes de type II : Ces isothermes sont typiques des solides non-poreux ou macroporeux. L'adsorption se produit en monocouches et en multicouches. Le point B représente la couverture complète de la monocouche avec le gaz et le début de l'adsorption en multicouches.

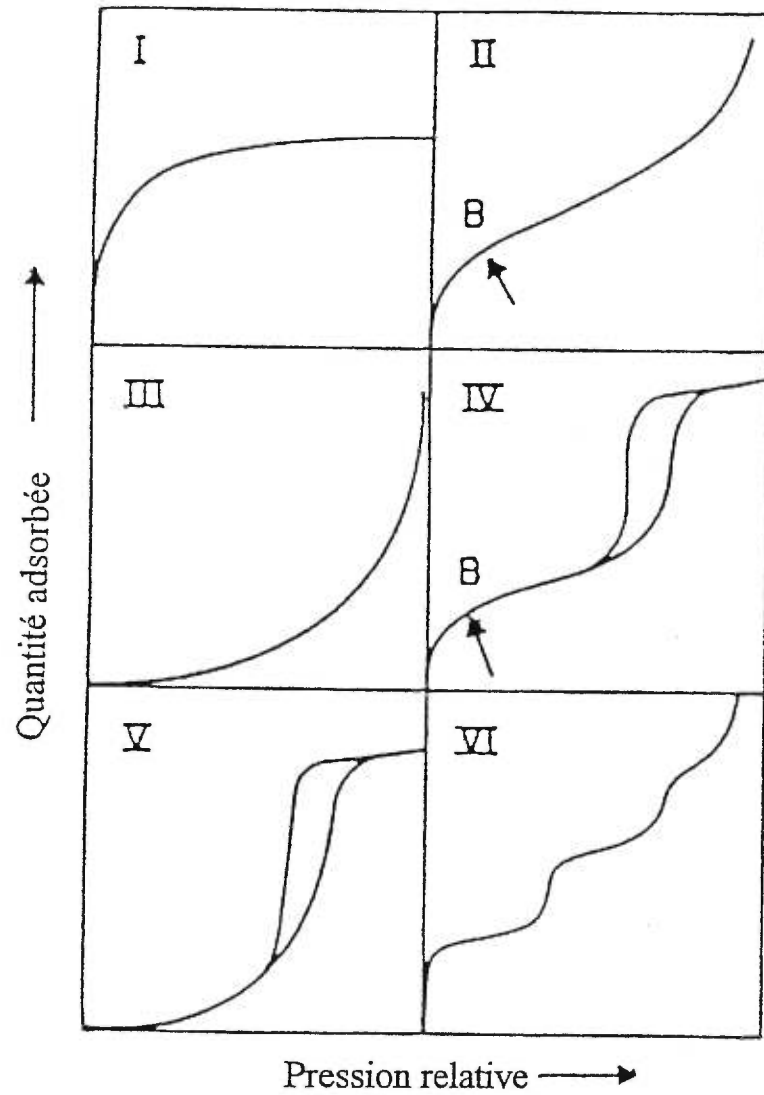


Figure 2.1 Les types d'isothermes d'adsorption. Le point B indique l'adsorption complète d'une monocouche et le début de l'adsorption en multicouches [104].

Les isothermes de type III : Ces isothermes sont convexes par rapport à l'axe des pressions relatives. Elles ne présentent donc pas de point B. Dans ce cas, les forces d'adsorption sont relativement faibles. Ces isothermes ne sont pas très courants.

Les isothermes de type IV : La principale caractéristique de ce type d'isothermes est leur boucle d'hystérésis associée à la condensation capillaire dans les mésopores. À basses pressions, l'isotherme décrit l'adsorption en monocouches et en multicouches et est similaire à l'isotherme de type II d'un solide non-poreux. À plus hautes pressions, l'isotherme présente une déviation vers le haut indiquant un remplissage des mésopores jusqu'au début de la désorption du gaz.

Les isothermes de type V : Ces isothermes sont similaires à celles du type III ; les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont faibles. Les isothermes de ce type ne sont pas courantes, mais elles sont obtenues avec quelques solides poreux.

Les isothermes de type VI : Ces isothermes se présentent sous la forme d'une échelle, où l'aspect de chaque marche dépend du système et de la température. Ces isothermes décrivent l'adsorption en multicouches sur une surface uniforme d'un solide non-poreux. Les courbes représentent le remplissage de chaque monocouche avec le gaz.

2.2.1 Condensation capillaire et boucle d'hystérésis

La pression de vapeur sur une surface liquide concave est supérieure à la pression de vapeur sur une surface convexe [106]. L'équation de Laplace (équation 2.3) établit une relation entre les pressions des côtés opposés d'une interface liquide-vapeur.

$$P_{\text{vap}} = P_{\text{liq}} + \frac{2\gamma}{r} \quad (2.3)$$

où P_{liq} est la pression du liquide pur, P_{vap} la pression de vapeur, γ la tension de la surface liquide et r le rayon de la courbure du liquide. Un liquide qui mouille les parois d'un capillaire présente une interface liquide-gaz concave (ménisque) ; ceci implique que la pression sous le ménisque est inférieure à la pression atmosphérique de $2\gamma/r$, où r correspond au rayon du capillaire. L'équation de Kelvin est une dérivation de l'équation de Laplace ; elle relie le rayon de la courbure du ménisque à la pression relative lorsque le liquide est condensé [105] :

$$RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V_L \cos\theta}{r} \quad (2.4)$$

où P/P_0 est la pression relative, θ l'angle de contact entre le liquide et la paroi du capillaire et V_L est le volume molaire de vapeur. La condensation capillaire peut se produire dans des capillaires étroits aux pressions inférieures à la pression de vapeur de saturation normale. En 1911, Zsigmondy [109] a avancé que cette condensation se produit aussi à l'intérieur de solides poreux.

La théorie de la condensation capillaire explique bien le phénomène de la boucle d'hystérésis constaté pour quelques solides poreux (l'isotherme de type IV). Cette boucle est présente lorsque la courbe de désorption ne coïncide pas avec la courbe d'adsorption de l'isotherme.

Une explication possible est donnée par l'angle de contact. Lorsque le liquide est condensé, l'angle de contact pendant l'adsorption est plus grand que celui constaté pendant la désorption, car le liquide descend sur une surface mouillée. D'après l'équation de Kelvin, la pression à laquelle un liquide est évaporé est inférieure à la pression nécessaire pour la condensation capillaire [105].

Une autre théorie tient compte de deux types de pores présents dans le solide [105]. Les pores du premier type sont en forme de V et sont remplis et vidés avec l'adsorbat de façon réversible. Les pores du deuxième type sont en forme de bouteille, c'est-à-dire qu'ils ont le col étroit et l'intérieur large. Ces pores sont

d'abord remplis complètement à une pression relative de $(P/P_o)_1$ correspondant à la pression nécessaire pour remplir l'intérieur du pore. Une fois le pore rempli, il retient le gaz condensé jusqu'à ce que la pression relative égale la pression relative du col $(P/P_o)_2$; commence alors l'évaporation ($(P/P_o)_1 > (P/P_o)_2$).

La troisième théorie considère les pores comme des cylindres ouverts. Lorsque la condensation du gaz se produit, le liquide s'accumule sur la paroi du pore et le ménisque présente une forme cylindrique. Pendant la condensation, le rayon du pore diminue progressivement et par conséquent, la pression descend de plus en plus au fur et à mesure que le pore est rempli. Cependant, l'évaporation commence à partir du ménisque concave du liquide à chaque bout du pore. La pression relative de condensation est donc différente de celle d'évaporation, car le rayon de courbure est, lui aussi, différent.

Les boucles d'hystérésis présentent différentes formes [110]. La figure 2.2 montre une classification des boucles proposée par IUPAC [104]. Les deux courbes de la boucle H1 sont presque verticales et parallèles sur un large domaine du gaz adsorbé. Par contre, les courbes de la boucle H4 sont horizontales et parallèles sur un domaine de pressions relatives. Les boucles de type H2 et H3 présentent une forme intermédiaire entre les boucles de type H1 et H4.

La boucle de type H1 est généralement associée aux solides poreux contenant des agglomérats d'une distribution de la taille des pores étroite. Plusieurs solides poreux présentent une boucle d'hystérésis de type H2. Cependant, l'association de ce type de boucle n'est pas encore claire. Les solides poreux ayant une boucle de type H3 ne montrent pas une limite d'adsorption à hautes pressions. Cette boucle est associée aux agrégats contenant des pores ayant la forme de fissures. D'une façon similaire, la boucle de type H4 est aussi associée à ce type de pores.

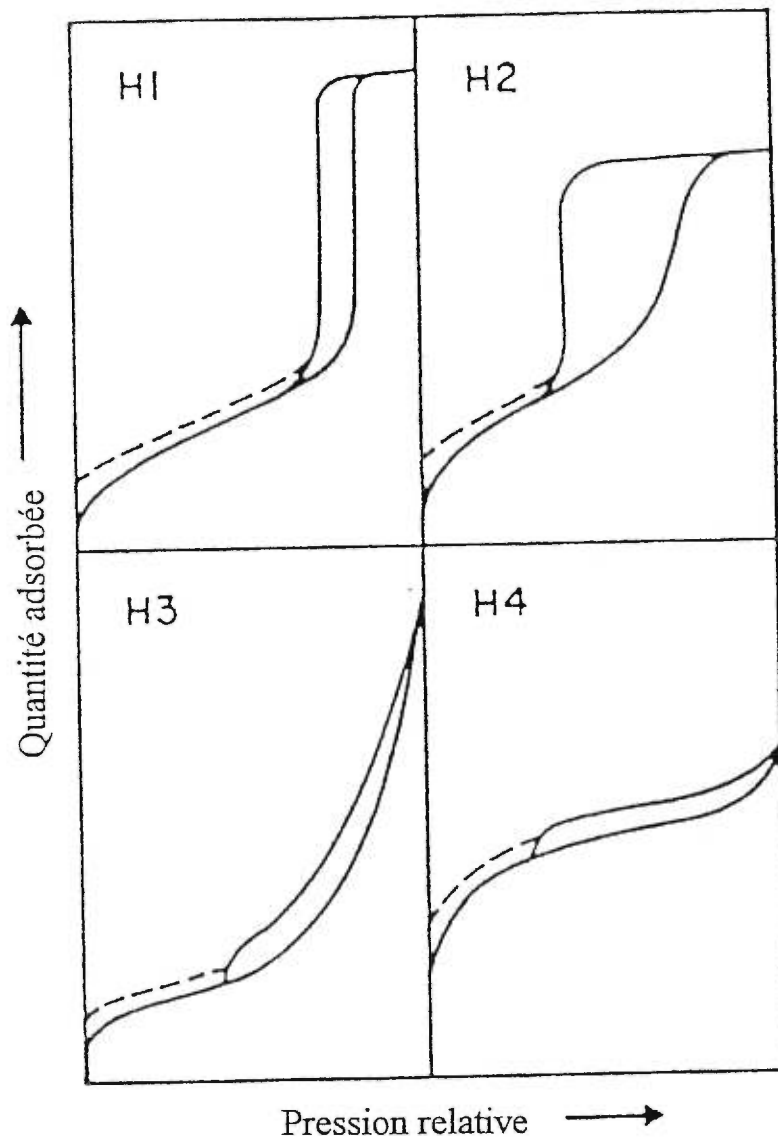


Figure 2.2 Classification des différents types de boucles d'hystérésis proposée par IUPAC [104].

2.3 Modèles physiques de l'adsorption gazeuse

Plusieurs modèles mathématiques ont été mis au point pour décrire les isothermes d'adsorption et pour déterminer les différents paramètres des pores, tels que la superficie, le volume et la taille. Parmi les modèles qui décrivent les isothermes d'adsorption, les plus utilisés sont ceux de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer, Emmet et Teller (BET).

La détermination des paramètres des pores est basée, généralement, sur l'isotherme d'adsorption. Selon la taille de pores, différentes expressions mathématiques dérivées de l'isotherme sont utilisées. La superficie et le volume des micropores sont en général obtenus à l'aide des modèles tels que ceux de *t-plot* et de Dubinin-Radushkevich (DR). D'autre part, la distribution de la taille des mésopores est obtenue avec le modèle de Barret, Joyner et Halenda (BJH).

2.3.1 Modèle de Langmuir [111]

En 1916, Langmuir a été le premier à relier la quantité de gaz adsorbée à la pression d'équilibre. Sachant que les forces intermoléculaires diminuent avec la distance, il proposait que la surface du solide est composée d'arrangements de différents sites d'adsorption et que le gaz est adsorbé en monocouches. Cette théorie est acceptée pour l'adsorption chimique et pour l'adsorption physique à basses pressions.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est basé sur trois hypothèses : l'adsorption se produit en monocouches, l'adsorption est localisée et la chaleur d'adsorption est indépendante de la surface couverte. Une dérivation cinétique, où les taux d'adsorption et désorption sont égales, détermine l'équation de Langmuir [112,147] :

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} - \frac{1}{a V_m} \quad (2.5)$$

où P est la pression, V le volume de gaz adsorbé par unité de masse d'adsorbant, V_m le volume du gaz nécessaire pour couvrir, avec une monocouche, une unité de masse d'adsorbant, et a une constante dépendante de la température, mais indépendante de la surface couverte :

$$\frac{1}{a} = k \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (2.6)$$

où k est une constante de proportionnalité.

D'après l'équation de Langmuir et en traçant P/V en fonction de la pression, on obtient une droite où la pente correspond à $1/V_m$ et l'ordonnée à l'origine à $1/(aV_m)$.

À basses pressions, l'équation de Langmuir est décrite comme $V = aV_mP$, c'est-à-dire que le volume de gaz adsorbé varie de façon linéaire avec la pression. À hautes pressions, le volume adsorbé du gaz correspond au volume de la monocouche. La courbe de l'isotherme, à pressions intermédiaires, dépend de la valeur de la constante a et donc, de la température.

2.3.2 Modèle de Freundlich [105]

L'équation de Freundlich est décrite comme suit :

$$V = kP^{1/n} \quad (2.7)$$

où k et n sont constantes. L'équation 2.8 présente la forme logarithmique de l'équation de Freundlich :

$$\log V = \log k + \frac{1}{n} \log P \quad (2.8)$$

Cette équation a été originellement proposée sur une base empirique. Cependant, elle est dérivée pour un modèle d'adsorption dans lequel la chaleur d'adsorption varie de façon exponentielle avec la surface couverte. L'équation de Freundlich est une somme de la distribution des équations de Langmuir. Néanmoins, le volume de gaz adsorbé n'atteint pas une valeur limite comme c'est le cas dans l'équation de Langmuir.

2.3.3 Modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [105,113]

Étant donné que les forces d'adsorption physique sont faibles (Van der Waals), le gaz est adsorbé tant en une seule couche qu'en multicouches. La théorie de BET (1938) se base sur le modèle cinétique mis au point par Langmuir [111] et considère l'adsorption du gaz en plusieurs couches. En général, cette méthode est utilisée pour décrire les isothermes de type II (pour solides non poreux). Elle est aussi efficace pour décrire les isothermes de type IV et pour caractériser la contribution de mésopores dans des solides contenant des micropores.

L'équation de BET est dérivée de l'égalité entre les taux d'évaporation et de condensation de plusieurs couches moléculaires adsorbées. Cette équation est basée sur les hypothèses suivantes : la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur molaire de condensation dans toutes les couches à l'exception de la première ; les conditions d'évaporation et de condensation sont identiques dans toutes les couches à l'exception de la première et le nombre de couches devient infini lorsque la pression est égale à la pression de vapeur de saturation ($P = P_0$).

L'équation BET est décrite comme suit :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{(C-1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (2.9)$$

où P est la pression de vapeur, P_0 est la pression de vapeur de saturation, V_m est le volume du gaz nécessaire pour couvrir, avec une monocouche, une unité de masse

d'adsorbant et C est la constante de BET qui relie les chaleurs d'adsorption (ΔH_{ads}) et de condensation (ΔH_{cond}) :

$$C \propto \exp\left[\frac{(\Delta H_{cond} - \Delta H_{ads})}{RT}\right] \quad (2.10)$$

Une valeur élevée de C (~ 100) est associée à la flexion de la courbe d'adsorption de l'isotherme (point B), donc si C est inférieur à 20, le point B ne peut pas être bien défini sur l'isotherme.

En traçant $P/[V(P_o-P)]$ en fonction de la pression relative (P/P_o), l'équation BET produit une droite. Le domaine linéaire dépend de la pression relative et en général, l'intervalle de pression correspond à 0,05 et 0,3. Le volume de la monocouche (V_m) et la constante BET (C) sont déterminés à partir de l'équation BET. La pente de la droite obtenue correspond à $(C-1)/(V_m C)$ et l'ordonnée à l'origine correspond à $1/(V_m C)$.

La superficie spécifique ou superficie BET est déterminée à partir du volume de la monocouche à l'aide de l'expression suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_m}{M_A} \quad (2.11)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, A_m est l'aire occupée par chaque molécule d'adsorbant et M_A est le volume molaire de l'adsorbant, pour l'azote $A_m = 0,162 \text{ nm}^2$ et $M_A = 22414 \text{ mL}$.

2.3.4 Modèle de *t-plot* [114,115]

Le modèle de *t-plot*, mis au point par Lippens et de Boer, permet d'analyser la courbe d'adsorption pour déterminer la superficie spécifique des micropores ainsi que le début de la condensation capillaire dans les mésopores. Ce modèle est basé

sur la t -courbe qui correspond à l'isotherme standard avec l'épaisseur du film adsorbé (t) en fonction de la pression relative [116]. Le t -plot est tracé en prenant les valeurs de t de l'isotherme standard (t -courbe) et les valeurs de la quantité adsorbée de gaz de l'isotherme d'adsorption du solide en analyse. La courbe résultante correspond à une isotherme où la pression relative est remplacée par l'épaisseur du film t .

Le principal problème lors de l'analyse de l'isotherme d'adsorption est l'absence d'information sur l'effet de la composition de la surface du solide dans les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. La méthode de t -plot évite ce problème à l'aide de l'isotherme standard d'un solide non-poreux de surface similaire au solide microporeux.

L'application originelle du t -plot c'est celle de déterminer la forme de pores de différents solides. À cet effet, une analyse de la déviation de l'isotherme du solide poreux est réalisée par rapport à l'isotherme standard. Ainsi, à partir de l'isotherme standard, il est possible de construire un tableau avec les valeurs de t correspondants à chaque valeur de pression relative. Par conséquent, le t -plot est créé en traçant t en fonction du volume adsorbé correspondant à la pression relative du solide poreux.

En ce qui concerne la forme des t -plot, Lippens et de Boer ont déterminé trois cas [117] : (1) si l'adsorption se produit en multicouches sur un solide non-poreux, le t -plot correspond à une droite ; (2) si la condensation capillaire se produit, la droite du t -plot présente une déviation vers le haut et (3) si les micropores sont remplis avec l'adsorbat en multicouches, une adsorption additionnelle ne se produit pas sur la surface complète du solide car une partie de la surface est occupée. Dans le dernier cas, la droite du t -plot présente une déviation vers le bas. Les isothermes standards sont décrites à l'aide de quelques équations qui concordent avec l'isotherme. Parmi ces équations les plus utilisées sont : l'équation de Halsey [118,119] (équation 2.12) et l'équation de Harkins et Jura [120] (équation 2.13) :

$$t = [13,99/(\log P_o/P + 0,034)]^{1/2} \quad (2.12)$$

$$t = 3,54 [5/(2,303 \log P_o/P)]^{1/3} \quad (2.13)$$

La superficie totale (S_t), la superficie externe (S_{ext}), et le volume des micropores du solide sont déterminés à partir du *t-plot* [121]. Les superficies, totale et externe, sont calculées à partir de la pente de chaque droite. La superficie des micropores est calculée à partir de la différence entre la superficie de Langmuir ou BET et la superficie externe. Le volume des micropores est déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine.

2.3.5 Modèle de Dubinin et Radushkevich (DR) [105,107]

Dubinin et Radushkevich ont développé une équation servant à déterminer le volume des micropores à partir de l'isotherme d'adsorption à basses et moyennes pressions. Le modèle est une adaptation de la théorie d'adsorption de Polanyi [105], dans laquelle la quantité A est définie comme le potentiel d'adsorption. Selon Dubinin, A est définie comme le travail différentiel molaire d'adsorption :

$$A = RT \log (P_o/P) \quad (2.14)$$

Selon la théorie de Dubinin, les micropores sont remplis avec un certain volume d'adsorbat plutôt qu'avec l'adsorption couche par couche dans les parois du pore. Par conséquent, un deuxième paramètre qui représente la fraction de remplissage (θ), est défini par :

$$\theta = V_{ads} / V_o \quad (2.15)$$

où V_o est le volume total des micropores et V_{ads} est le volume du micropore rempli lorsque la pression relative correspond à P/P_o .

L'équation de Dubinin et Radushkevich (DR) (équation 2.16) est dérivée des équations 2.14 et 2.15 et à partir de la supposition que la distribution de la taille de pores présente une forme gaussienne :

$$\log V_{\text{ads}} = \log V_o - D \log^2 [P_o/P] \quad (2.16)$$

où $D = [RT/E]^2$, E est une constante caractéristique pour chaque système.

En considérant la forme linéaire de l'équation 2.16 et en traçant $\log V_{\text{ads}}$ en fonction de $\log^2(P_o/P)$, le volume des micropores et la constante D sont obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite.

En général, les courbes DR obtenues correspondent à une droite. Cependant, une déviation de la droite à hautes pressions relatives indique la présence de mésopores dans le système. Aussi, une déviation de la droite à basses pressions relatives indique un effet de diffusion de l'adsorbat dans les micropores plus étroits [122,123]. Ainsi, la forme de la courbe obtenue de l'équation DR indique, d'une façon qualitative, la présence soit de micropores, soit de mésopores.

2.3.6 Modèle de Barret, Joyner et Halenda (BJH) [124]

La distribution de la taille de pores consiste en une distribution du volume en fonction de la taille de pore [104]. Le volume et la taille de pores sont déterminés à partir de cette distribution.

Barret, Joyner et Halenda (1951) ont mis au point un modèle mathématique permettant calculer la courbe de distribution de solides contenant des mésopores [124]. Ce modèle considère la relation entre l'épaisseur de la couche du gaz adsorbé (t) et la pression relative [125] et l'équation de Kelvin (équation 2.4) qui relie la pression de vapeur au rayon du capillaire :

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_o} \right) = - \left[\frac{(2\gamma V_L)}{r_k} \right] \quad (2.17)$$

où r_k est le rayon de Kelvin, γ la tension de surface et V_L le volume molaire de l'adsorbat. Dans le cas de l'adsorption de l'azote liquide à 77 K ($\theta = 0$), γ est égal à 8,88 mN m⁻¹ et V_L à 34,68 mL mol⁻¹, donc l'équation de Kelvin devient [121] :

$$\ln (P/P_0) = - 0,961/r_k \text{ (nm)} \quad (2.18)$$

Le rayon des pores cylindriques (r_p) est défini comme [104] :

$$r_p = r_k + t \quad (2.19)$$

Le modèle de BJH est basé sur les hypothèses suivantes : (1) les pores ont une forme cylindrique et (2) l'adsorbat est retenu dans les pores par adsorption physique en monocouches et multicouches et par condensation capillaire. L'équation 2.20 permet de calculer la distribution du volume en fonction du rayon des pores :

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} (c_j A_{pj}) \quad (2.20)$$

$$R_n = r_{pn}^2 / (r_{kn} + \Delta t_n)^2 \quad (2.21)$$

$$c = (r_p - t_r) / r_p \quad (2.22)$$

où V_p est le volume de pore, ΔV le volume d'adsorbat évaporé, Δt la réduction en épaisseur de la couche adsorbée, A_p la superficie de chaque pore, r_p le rayon de pore, t_r l'épaisseur de la couche adsorbée et r_k le rayon de Kelvin. L'indice n indique chaque mesure lors de la désorption de l'adsorbat.

Ainsi, la courbe de distribution de la taille de pores est une fonction gaussienne entre l'incrément de volume ($\Delta V / \Delta D$ en mL nm⁻¹g⁻¹) et le diamètre de

pores (D en nm), comme il est montré sur la figure 2.3. Le maximum de la courbe indique la taille de pores à laquelle l'incrément du volume est maximal. Le diamètre moyen est défini comme $[\sum V_i d_i / \sum V_i]$, où V_i et d_i sont le volume et le diamètre déterminés pour chacun des pores. De plus, l'aire sous la courbe correspond au volume total des pores présents dans le solide.

La présence de micropores ou de petits mésopores dans le solide mène à des erreurs de calcul du volume, ainsi dans ce type de solide une autre méthode doit être utilisée [121,126,127].

La position et la forme de la courbe de distribution dépendent de quelle branche (adsorption ou désorption) de la boucle d'hystérésis est utilisée pour calculer la taille des pores [104]. Malgré la considérable attention accordée à ce problème, il n'existe pas une recommandation générale à suivre quant à la sélection de la courbe d'hystérésis [104]. Il est donc pertinent d'utiliser la même courbe pour toutes les analyses.

2.4 Méthodes expérimentales de l'adsorption gazeuse

Les différentes procédures qui permettent déterminer la quantité de gaz adsorbée sont classées dans deux groupes : celles qui prennent la mesure de la différence de la quantité de gaz dans la phase gazeuse (méthode volumétrique) et celles qui comprennent la consommation directe du gaz par l'adsorbant (méthode gravimétrique) [104].

Lorsque l'azote est utilisé comme adsorbat, les isothermes d'adsorption sont en général obtenues par la méthode volumétrique. Dans cette méthode, une quantité connue du gaz est laissée entrer dans le volume qui contient l'adsorbant à température constante. Étant donné que l'adsorption se produit, la pression diminue jusqu'à ce que l'équilibre est atteint. La quantité de gaz adsorbée à la pression d'équilibre est déterminée par la différence entre la quantité de gaz qui est introduite et la quantité de gaz nécessaire pour remplir l'espace autour l'adsorbant

(espace libre à l'équilibre). L'isotherme d'adsorption est donc obtenue point par point par un dosage répétitif d'un volume de gaz en appliquant la loi des gaz. L'espace libre est déterminé d'avance par une méthode de calibration en utilisant un gaz inerte.

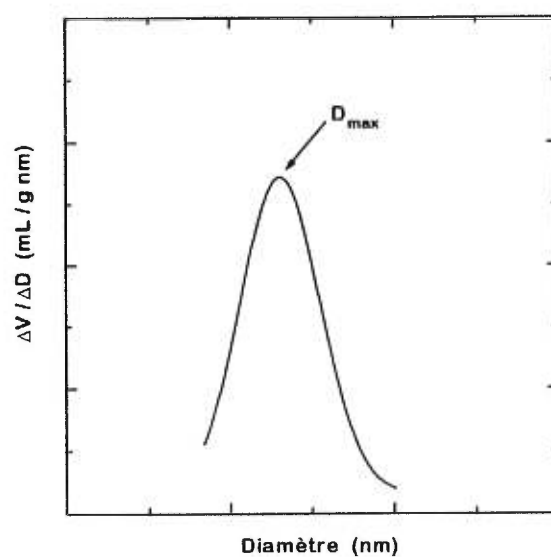


Figure 2.3 Illustration d'une courbe de distribution de la taille des pores pour un solide poreux. Le diamètre maximal (D_{max}) correspond au diamètre de pores lorsque l'incrément du volume est maximal.

Dernièrement, la technique des microbalances sous vide a permis le développement de la méthode gravimétrique afin de déterminer l'isotherme d'adsorption [104]. Le changement de poids de l'adsorbant est enregistré directement lors du dégazage et de l'adsorption à l'aide d'une microbalance. Cette méthode est utile pour les mesures d'adsorption à une température proche à la température ambiante. Cependant, à hautes et basses températures, le contrôle et la mesure de la température exacte de l'adsorbant deviennent difficiles ; ces mesures sont très importantes pour déterminer la distribution de la taille de mésopores.

2.4.1 Le dégazage, la détermination de l'espace libre et de l'isotherme d'adsorption

Le dégazage permet d'enlever toutes les substances adsorbées sur la surface du solide avant d'effectuer les mesures pour déterminer l'isotherme d'adsorption. Ce dégazage consiste en maintenir le solide sous vide et à hautes températures.

L'isotherme d'adsorption est obtenue à l'aide de la méthode volumétrique. Le volume adsorbé est calculé par la différence entre l'espace libre et le volume total de gaz dosé à l'échantillon. La pression relative correspond à la relation entre la pression dans le tube et la pression de vapeur de saturation.

L'espace libre correspond à l'espace dans le tube qui n'est pas occupé par le solide. Sa détermination est en général effectuée en utilisant un gaz inerte qui ne réagit pas avec le solide. L'appareil porosimètre Coulter SA 3100 utilise l'hélium gazeux de haute pureté. À la température de l'azote liquide (77 K), l'hélium se trouve dans l'état gazeux, donc, il ne condense pas dans le solide.

Le volume d'hélium introduit est calculé après avoir ouvert et fermé la valve du collecteur qui contrôle l'entrée et la sortie de gaz dans le solide. L'espace libre est déterminé en utilisant la loi des gaz à partir de la diminution de la pression. Le volume d'hélium introduit est calculé par l'équation suivante :

$$V_n = \left[\frac{(P_1 - P_2) V_C}{T} \right] \frac{273,2}{760} + V_{n-1} \quad (2.23)$$

où V_n est le volume d'hélium ajouté, P_1 et P_2 la pression initiale et finale du collecteur, V_C le volume du collecteur, T la température du collecteur et V_{n-1} le volume d'hélium ajouté au dosage antérieur. $273,2/760$ est le facteur de conversion de la température et de la pression. Ainsi, trois points sont mesurés afin d'obtenir une droite en traçant le volume d'hélium ajouté en fonction de la pression relative. La pente de cette droite correspond à l'espace libre par unité de pression. Après la détermination de l'espace libre par l'appareil, les mesures d'adsorption de l'azote commencent. Le volume du gaz ajouté est déterminé de la même façon que l'espace libre. Cependant, il faut soustraire à chaque dose ajoutée, le volume du gaz présent dans l'espace libre.

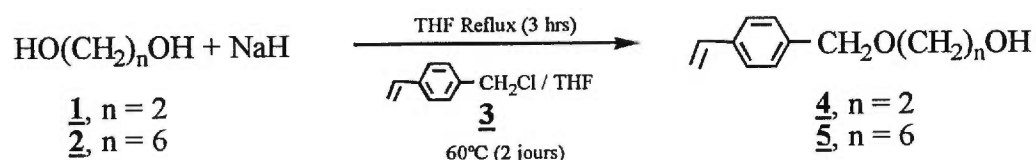
L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant chaque valeur du volume adsorbé du gaz en fonction de la pression relative jusqu'à ce que la pression approche la pression de vapeur de saturation P_0 . Lorsque la désorption se produit, le gaz condensé dans les pores du solide est évaporé. Le volume du gaz désorbé est mesuré continuellement jusqu'à ce que la pression relative de désorption soit équivalente à la pression relative d'adsorption.

3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Plusieurs cotensioactifs polymérisables ont été utilisés dans la préparations de nouvelles résines polymères. Dans ce chapitre, les méthodes de synthèse de ces cotensioactifs seront d'abord présentées. Ensuite, la préparation des résines polymères ainsi que la caractérisation des monomères et des polymères seront décrites.

3.1 Synthèse des cotensioactifs

3.1.1 Synthèse du 2-(*p*-vinylbenzyloxy)éthanol (**4**) et du 6-(*p*-vinylbenzyloxy)hexanol (**5**)



L'hydrure de sodium (0,672 g, 28 mmol) est ajouté lentement à une solution du alcanediol (**1,2**) (Aldrich) (96 mmol) dans 200 mL de THF. Ce mélange est agité à reflux pendant 3 heures pour permettre la formation du sel de sodium. 3,47 mmol du NaI (0,52 g) et 1,29 mmol du bromure de dodécyltriméthylammonium (0,4 g) sont alors ajoutés au mélange. Ensuite, à l'aide d'une ampoule à addition, le chlorure vinylbenzylique (**3**) (Aldrich) (5 g, 28 mmol) et l'hydroquinone (0,05 g, 0,45 mmol) dans 10 mL de THF sont ajoutés goutte à goutte au mélange réactionnel. Ce mélange est agité et chauffé à 60 °C pendant 3 jours, la réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM). Ensuite le THF est évaporé et le résidu solubilisé dans 100 mL de dichlorométhane. Le mélange

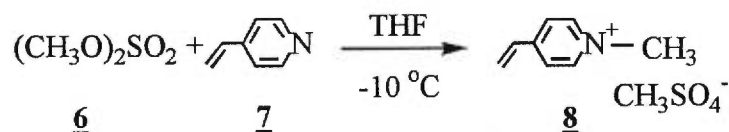
obtenu est lavé avec de l'eau distillée (3x150 mL). La phase organique est ensuite récupérée, séchée sur le sulfate de sodium (Na_2SO_4), filtrée et le solvant évaporé. Après l'évaporation du solvant, les produits sont purifiés par une colonne chromatographique de silice (Merck 60, 230-400 mesh ASTM). en utilisant un mélange éther de pétrole : acétate d'éthyle : dichlorométhane = 3 : 1 : 1, comme éluant. Les produits sont obtenus sous la forme d'une huile jaune claire avec des rendements de 43 % (2,14 g, 12,04 mmol) pour le produit **4** et de 55 % (3,6 g, 15,4 mmol) pour le produit **5**.

RMN ^1H (CDCl_3)

4 : δ 7,4 (m, 4H), 6,7 (m, 1H), 5,7 (dd, 1H) 5,2 (dd, 1H), 4,5 (d, 2H), 3,7 (q, 2H), 3,5 (q, 2H).

5 : δ 7,4 (m, 4H), 6,7 (m, 1H), 5,8 (dd, 1H) 5,2 (dd, 1H), 4,5 (d, 2H), 3,6 (t, 2H), 3,5 (q, 2H), 2,3 (s, 1H), 1,5 (m, 4H), 1,4 (m, 4H).

3.1.2 Synthèse du méthylsulfate de 4-vinyl-*N*-méthylpyridinium (**8**)



La pyridine vinylique (**7**) (Aldrich) (8 mL, 74 mmol) est ajoutée au diméthylsulfate (**6**) (Aldrich) (22 mL, 237 mmol). Le mélange est agité à $-10\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. Ensuite le solide formé est filtré et lavé avec du THF et de l'éther éthylique. Le sel **8** obtenu est séché pendant 12 heures à $25\text{ }^\circ\text{C}$. Le rendement obtenu est de 46,2 % (7,9 g, 34,18 mmol). Les données du spectre RMN correspondent à celles de la littérature [128].

RMN ^1H (D_2O) : δ 8,8 (d, 2H), 8,1 (d, 2H), 7,0 (dd, 1H), 6,5 (d, 1H), 6,0 (d, 1H), 4,4 (s, 3H), 3,8 (s, 3H).

Des cotensioactifs de charges positive et négative ont aussi été préparés

mais ils n'ont pas été utilisés dans la préparation des résines polymères. Leur synthèse ainsi que celle des intermédiaires sont résumées dans l'annexe A.

3.2 Préparation des résines polymères

3.2.1 Purification des monomères

Le styrène (S) et le divinylbenzène (DVB) sont achetés chez Aldrich. Ils sont lavés trois fois avec une solution de NaOH 10 % p/v fraîchement préparée, pour éliminer l'inhibiteur présent (tert-butyle catechol) et avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention du pH neutre. Ensuite, ils sont séchés pendant plusieurs heures avec du sulfate de magnésium ($MgSO_4$) et filtrés. Finalement, ils sont distillés sous pression réduite et sous atmosphère d'azote. Le styrène est récupéré à une température de 43 °C et le DVB à 50 °C. Ils sont conservés réfrigérés jusqu'à leur utilisation.

3.2.2 Préparation des polymères

La figure 3.1 présente la méthode générale de préparation des résines. Une solution de styrène et divinylbenzène (1/1, en volume) contenant l'initiateur de polymérisation, le 2,2'-azo-bis(isobutyronitrile) (AIBN, Eastman, Kodak), est préparée. L'AIBN représente 2 % en poids de la masse de monomères introduite. 4,4456 g de di-2-éthylhexyl sulfosuccinate de sodium (AOT; Sigma, 0,01 mol, $[AOT] = 0,2 M$) sont alors dissous dans un volume minimal de la solution précédente. Une fois que l'AOT est correctement dissout, le mélange est transféré dans un ballon jaugé de 50 mL. Un tensioactif polymérisable est ajouté en concentration variable dans la solution. Cette solution est agitée pendant 3 ou 4 minutes dans un bain ultrasonique jusqu'à la solubilisation complète du tensioactif dans la solution. L'eau est ajoutée de façon à ce que le rapport molaire eau-AOT (W) soit égal à 12.

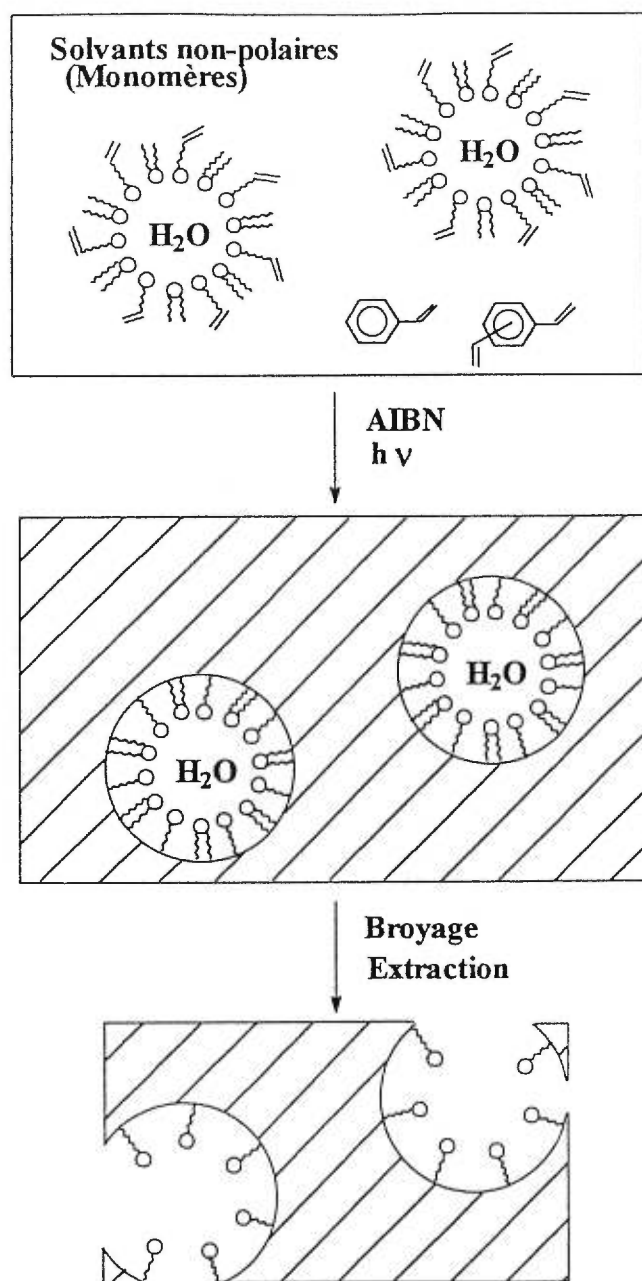


Figure 3.1 Représentation graphique de la préparation des polymères ayant des cavités formées par des micelles inverses d'AOT et d'un cotensioactif polymérisable.

Le mélange final est agité pendant 15 minutes dans le bain ultrasonique jusqu'à l'obtention d'une solution claire et transparente. Le volume (50 mL) du ballon est complété avec la solution des comonomères (S-DVB) préparée précédemment.

La polymérisation est réalisée en présence de la lumière ultraviolette à 254 nm dans un appareil Ultra-Lum, UVC-515 (VWR Scientific, Canada). Pour ce faire, la solution contenant le mélange de monomères et les micelles inverses d'AOT est mise dans un récipient d'aluminium et laissée pendant trois jours dans l'appareil.

Les polymères résultants sont broyés avec un broyeur Micromill (Bel-Art, Pequannock, NJ) et séparés à l'aide de trois tamis de différentes grandeurs de mailles (60, 100 et 120 mailles). Les particules des polymères sont séparées en fractions plus grandes que 60 mailles ($>250 \mu\text{m}$), entre 60 et 100 mailles (250-150 μm), entre 100 et 120 mailles (150-125 μm) et moins grandes que 120 mailles.

Les résines sont alors lavées avec du toluène et de l'éthanol successivement pendant une semaine dans un extracteur Soxhlet afin d'extraire les monomères non polymérisés, l'AOT et l'eau. Finalement elles sont séchées à environ 40 °C, sous vide, pendant une semaine. Ces résines sont caractérisées par RMN ^{13}C à l'état solide, par spectroscopie infrarouge et par adsorption gazeuse BET. Huit séries de polymères sont préparées en changeant le cotensioactif utilisé (séries MA, MB, MD, ME, MF, MG et MI) et la teneur en eau du polymère (séries MC et MH) afin de vérifier la grandeur des pores. Les séries ME et MI n'ont pas été utilisées lors de la séparation des cations. Elles sont donc présentées dans l'annexe B.

3.2.2.1 Polymères avec un cotensioactif polaire et neutre (Série MA):

Neuf échantillons sont préparés dans cette série. La concentration d'AOT est fixée à 0,2 M, le taux de réticulation à 50 % volume de DVB et de styrène, la masse d'initiateur AIBN à 2 % en poids de monomères (styrène et DVB) et la teneur en eau W à 12. Le cotensioactif utilisé est le méthacrylate de

2-hydroxyéthyle (HEMA) dont le rapport molaire à l'AOT varie entre 0 et 0,25 (tableau 3.1).

Tableau 3.1 Échantillons préparés avec HEMA comme cotensioactif (série MA). [AOT] = 0,2 M, W = 12, S-DVB (1/1, v/v) et AIBN 2 % en poids des monomères (volume total = 50 mL).

Échantillons	[HEMA]/[AOT]	Nombre de moles HEMA (mmol)	Volume HEMA (μL)
MA1	0	0	0
MA2	0,03	0,3	37,72
MA3	0,06	0,6	75,53
MA4	0,09	0,9	113,25
MA5	0,12	1,2	151,06
MA6	0,15	1,5	188,78
MA7	0,18	1,8	226,59
MA8	0,21	2,1	264,31
MA9	0,25	2,5	314,70

3.2.2.2 Polymères avec un cotensioactif polaire et neutre (Série MB) :

Quatre échantillons sont préparés en changeant la quantité ajoutée du cotensioactif, le 2-(*p*-vinylbenzyloxy)éthanol (VBOE, S-CH₂O(CH₂)₂OH). Le rapport molaire du VBOE à l'AOT varie entre 0 et 0,35 (tableau 3.2). Les autres paramètres sont les mêmes que pour la série MA.

Tableau 3.2 Échantillons préparés avec S-CH₂O(CH₂)₂OH (VBOE) comme cotensioactif (série MB). [AOT] = 0,2 M, W = 12, S-DVB (1/1, v/v) et AIBN 2 % en poids des monomères (volume total = 50 mL).

Échantillons	[VBOE]/[AOT]	Nombre de moles	Volume
		VBOE (mmol)	VBOE (μL)
MB1	0	0	0
MB2	0,15	0,15	242,7
MB3	0,25	0,25	404,5
MB4	0,35	0,35	566,4

3.2.2.3 Variation de la taille des micelles avec un cotensioactif polaire et neutre (Série MC) :

Dans cette série, cinq échantillons sont préparés en changeant la teneur en eau W dans les micelles inverses. Le 2-(*p*-vinylbenzyloxy)éthanol (VBOE) est utilisé comme cotensioactif. La concentration d'AOT est de 0,2 M et le rapport molaire du cotensioactif à l'AOT de 0,35. Le rapport des monomères S-DVB est de 1/1, v/v et la masse d'initiateur AIBN de 2 % en poids de monomères. La teneur en eau varie entre 3 et 15 (tableau 3.3).

3.2.2.4 Polymères avec un cotensioactif polaire et de charge négative (Série MD) :

Cinq échantillons sont préparés en utilisant un cotensioactif avec une charge négative, le 4-styrènesulfonate de sodium (NaSS, S-SO₃⁻ Na⁺). Le rapport molaire de NaSS à l'AOT varie entre 0 et 0,4 (tableau 3.4). Les autres paramètres restent les mêmes que pour les séries antérieures. Pour cette série, on n'a pas obtenu de solutions claires de monomères.

Tableau 3.3 Échantillons préparés avec 0,35 [VBOE]/[AOT] comme cotensioactif (série MC). [AOT] = 0,2 M, S-DVB (1/1, v/v) et AIBN 2 % en poids des monomères (volume total = 50 mL).

Échantillons	W = [H ₂ O]/[AOT]	Nombre de moles	Volume
		de H ₂ O (mmol)	de H ₂ O (mL)
MC1	3	30	0,54
MC2	6	60	1,08
MC3	9	90	1,62
MC4	12	120	2,16
MC5	15	150	2,70

Tableau 3.4 Échantillons préparés avec NaSS comme cotensioactif (série MD). [AOT] = 0,2 M, W = 12, S-DVB (1/1, v/v) et AIBN 2 % en poids des monomères (volume total = 50 mL).

Échantillons	[NaSS]/[AOT]	Nombre de moles	Masse de NaSS (g)
		NaSS (mmol)	
MD1	0	0	0
MD2	0,25	2,5	0,5155
MD3	0,30	3,0	0,6186
MD4	0,35	3,5	0,7217
MD5	0,40	4,0	0,8248

3.2.2.5 Polymère avec un cotensioactif polaire de charge positive (Série MF):

Le sulfonate de 4-vinylméthyle pyridinium (SVMP) est utilisé comme cotensioactif de charge positive. La concentration d'AOT est de 0,2 M, le rapport en volume de monomères S-DVB est de 1/1 v/v et la masse de peroxyde de benzoyle de 2 % en poids de la quantité de monomères utilisée. Cependant, le cotensioactif n'est pas solubilisé dans le mélange de monomères. Nous avons obtenu une solution claire de monomères en utilisant une teneur en eau W de 3,3 et une concentration de cotensioactif par rapport à l'AOT de 0,048 sans pouvoir augmenter ni la concentration de cotensioactif ni la teneur en eau de ces polymères.

3.2.2.6 Polymères avec un cotensioactif polaire et neutre (Série MG) :

Six échantillons sont préparés en changeant le rapport molaire à l'AOT du cotensioactif 6-(*p*-vinylbenzyloxy)hexanol (VBOH, S-CH₂O(CH₂)₆OH) de 0 à 1 (tableau 3.5). La concentration d'AOT est toujours de 0,2 M, la teneur en eau de 12, le rapport de S-DVB est de 1/1, v/v et la masse d'AIBN de 2 % en poids de la masse de monomères. Nous avons obtenu des solutions homogènes des monomères, avant la polymérisation, en solubilisant une grande quantité (0,2 M) de cotensioactif.

3.2.2.7 Variation de la taille des micelles avec un cotensioactif polaire et neutre (Série MH) :

Trois échantillons sont préparés en changeant la teneur en eau W (tableau 3.6). Le cotensioactif utilisé est le 6-(*p*-vinylbenzyloxy)hexanol (VBOH) avec une concentration de 0,2 M, la concentration d'AOT est aussi fixée à 0,2 M. Le rapport volumique des monomères styrène et divinylbenzène est de 50 % et la masse d'AIBN utilisée pour la polymérisation de 2 % en poids des monomères.

Tableau 3.5 Échantillons préparés avec VBOH comme cotensioactif (série MG). $[AOT] = 0,2 \text{ M}$, $W = 12$, S-DVB (1/1, v/v) et AIBN 2 % en poids des monomères (volume total = 50 mL).

Échantillons	$[VBOH]/[AOT]$	Nombre de moles	Masse
		VBOH (mmol)	VBOH (g)
MG1	0	0	0
MG2	0,30	3	0,702
MG3	0,40	4	0,936
MG4	0,50	5	1,170
MG5	0,65	6,5	1,521
MG6	1,00	10	2,34

Tableau 3.6 Échantillons préparés avec 0,2 M de VBOH ($[VBOH]/[AOT] = 1$) comme cotensioactif (série MH). $[AOT] = 0,2 \text{ M}$, S-DVB (1/1, v/v) et AIBN 2 % en poids des monomères (volume total = 50 mL).

Échantillons	$W = [H_2O]/[AOT]$	Nombre de moles	Volume
		de H_2O (mmol)	de H_2O (mL)
MH1	4	40	0,72
MH2	8	80	1,44
MH3	12	120	2,16

3.3 Instrumentation et méthodes de caractérisation

3.3.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et infrarouge (FTIR)

Les spectres RMN ^1H des cotensioactifs synthétisés sont enregistrés à l'aide des spectromètres multinoyaux Varian VXR 300, Bruker AMX 300 et Bruker AMX 400. Les solvants utilisés sont le chloroforme deutérié (CDCl_3) et l'eau deutériée (D_2O). Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS), utilisé comme référence interne.

Les spectres RMN ^{13}C des polymères à l'état solide sont enregistrés avec les spectromètres Varian VXR 300 (75,4 MHz) et Bruker DSX 300 (75 MHz). L'acquisition des spectres est effectuée avec une sonde CP-MAS, un temps de contact de 1,5 ms et un délai de 5 s.

Les spectres infrarouges sont enregistrés avec un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) Bio-Rad FTS-25, muni d'un détecteur de type MCT (tellure de mercure et de cadmium). La résolution est de 2 cm^{-1} et le nombre de balayage est de 100. Lors de la transformation de Fourier, on utilise une fonction d'apodisation triangulaire.

3.3.2 Chromatographie

Dans la synthèse des monomères (cotensioactifs), l'analyse chromatographique des produits est effectuée sur des plaques de couche mince de gel de silice Kieselgel 60 F_{254} (Merck) de 0,2 mm d'épaisseur, sur support d'aluminium. La révélation est faite par visualisation directe sous la lumière ultraviolette.

La séparation chromatographique des produits sur colonne de gel de silice (flash) est réalisée d'après la méthode de Still [129] avec le gel de silice Merck 60 (230-400 mesh ASTM). Les éluants utilisés sont indiqués dans le texte.

3.3.3 Adsorption gazeuse

Les mesures d'adsorption et de désorption d'un gaz inerte sur les résines polymères sont réalisées sur un appareil Coulter SA 3100 (Coulter Scientific, FL, USA) en utilisant l'azote de très haute pureté. Les analyses sont effectuées à la température de l'azote liquide, 77 K. Le tableau 3.7 montre la quantité optimale d'échantillon en fonction de la superficie spécifique [130]. La masse de polymère et la grandeur des particules utilisées sont comprises entre 0,5 et 1,5 g et entre 60 et 100 mailles ($d = 150$ à $250 \mu\text{m}$), respectivement. Le dégazage du polymère est d'abord effectué pendant 15 min à une température de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sous vide. L'espace libre dans le contenant de l'échantillon est mesuré à l'aide de l'hélium de haute pureté. Ensuite, l'isotherme d'adsorption et de désorption est construite en ajoutant une quantité connue d'azote successivement par dosage volumétrique, la pression est alors mesurée à l'équilibre.

La superficie spécifique est déterminée par la méthode BET [113] entre les pressions relatives de 0,05 et 0,2. La superficie externe et celle des micropores sont déterminées à l'aide de la méthode de *t-plot* [115,117] en utilisant l'équation de Halsey [130] (équation 2.12) pour déterminer l'épaisseur du film du gaz condensé dans les cavités. Le volume de micropores est obtenu avec l'équation de Dubinin-Radushkevich [107] (équation 2.16) en utilisant l'isotherme d'adsorption. La courbe de distribution de la taille de pores est calculée en utilisant la méthode de Barret, Joyner et Halenda (BJH) [124], avec l'isotherme de désorption. Le diamètre de cavités est dénoté comme le diamètre maximal.

3.3.3.1 Analyse de la stabilité thermique par BET

L'effet de la température sur les propriétés des cavités d'une des résines préparées dans notre laboratoire est étudié. Cette résine est préparée avec une concentration d'AOT de 0,2 M et une teneur en eau W de 16. La masse de la résine utilisée lors de l'analyse est d'environ 1 g et la grandeur des particules est comprise entre 60 et 100 mailles. La résine est chauffée à 80, 100 et $120 \text{ }^\circ\text{C}$

pendant 12, 24 et 48 heures et ensuite analysée par adsorption gazeuse tel que décrit dans la section 3.3.3.

Tableau 3.7 Quantité d'échantillon optimale en fonction de la superficie spécifique pour une analyse d'adsorption gazeuse [130].

Superficie spécifique estimée (m ² /g)	Masse d'échantillon (g)
> 100	0,1
30-100	0,1
10-30	0,33
3-10	1,0
1-3	3,00

3.3.4 Microscopie électronique de transmission

Les études de la morphologie des polymères sont réalisés à l'aide d'un microscope électronique de transmission Hitachi H-7000 à 100 kV. L'échantillon a été préparé de façon à obtenir une pièce de 1x2 mm. Il a ensuite été enveloppé dans une résine époxy et maintenu à environ 60 °C pendant toute la nuit. L'échantillon ainsi préparé a été coupé en tranches d'une épaisseur d'environ 50 nm à température ambiante par ultramicrotomie (Ultracut-E, Reichert-Jung).

3.4 Chromatographie sur colonne

3.4.1 Préparation des colonnes et des éluants

Les résines déjà préparées sont testées comme phases stationnaires des colonnes chromatographiques afin de séparer différentes paires de cations. Les colonnes sont préparées à partir de cinq polymères. Deux de ces polymères ne sont

pas poreux (avec et sans charges négatives) et les trois autres comportent des cavités neutres ou contenant des groupements chargés négativement (MG6 et MD5) (tableau 3.8).

Une masse de 3 g de la résine sèche est introduite dans une colonne de verre de 20 cm de longueur et 8 mm de diamètre externe. La résine est lavée plusieurs fois avec de l'eau déionisée. Une solution comportant les deux ions choisis est éluée par ces colonnes avec un débit de 2 mL min⁻¹. Un volume de 3 mL d'éluant est collecté dans un cylindre gradué et dilué par la suite dans un ballon jaugé de 25 mL, l'erreur sur le volume est de $\pm 0,1$ mL.

Finalement, la régénération des colonnes est possible grâce à un lavage avec de l'eau déionisée et avec une solution de NH₄OH 0,1 M. Une analyse par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) de l'éluant a montré que tous les cations sont éliminés de la colonne après ce lavage.

Tableau 3.8 Polymères utilisés comme phases stationnaires lors de la séparation des paires des cations par des colonnes chromatographiques.

Test	Polymère	Caractéristiques
1	PS-DVB	Non poreux et sans groupements polaires
2	MA1	Poreux et sans groupements polaires
3	MG6	Poreux et avec groupements polaires neutres (OH)
4	MD5	Poreux et avec groupements polaires de charge négative (SO ₃ ⁻)
5	NaPSS	Non poreux et avec groupements polaires de charge négative (SO ₃ ⁻)

3.4.2 Choix des paires des ions et préparation des échantillons

Les paires de cations choisies sont le Zn(II)-Ca(II) et le Ni(II)-Ca(II). Une solution de 6 mg/L de Zn(II) et Ca(II) est préparée afin de tester la séparation de ces cations avec chacun des polymères listés dans le tableau 3.8. Celle-ci est faite à partir d'une solution de 1 g/L de Zn métallique dans une solution 0,3 M de HNO₃ et une solution de 1 g/L de Ca(CO₃)₂ dans 0,3 M de HNO₃. La solution de Ni(II) et Ca(II) est préparée à partir d'une solution de 1 g/L de Ni métallique dans 0,3 M de HNO₃ et une solution de 1 g/L de Ca(CO₃)₂ dans 0,3 M de HNO₃. Les concentrations de cette solution sont de : (a) 2 mg/L pour les colonnes préparées avec les polymères non poreux et le polymère poreux mais sans cotensioactif et (b) de 6 mg/L pour les colonnes préparées avec les polymères de cavités polaires neutres et chargées (tableau 3.9).

Effet du pH sur la séparation des cations : L'influence du pH sur l'absorption des cations dans les résines polymères est étudiée afin de déterminer le pH optimal pour la séparation de ces cations. Une résine ayant des cavités hydrophiles de charge négative (MD5) est choisie. Cette résine a été préparée selon la procédure décrite dans la section 3.2.2.4.

Une masse de 2 mg de ce polymère d'une grandeur des particules comprise entre 40 et 60 mailles est mise dans six bêchers avec 15 mL d'une solution comportant les cations Ca(II) et Zn(II) à une concentration d'environ 6 mg/L, à différents pH. Le pH est ajusté à l'aide d'une solution de HNO₃ (0,1 M) et de NaOH (0,1M). Ce mélange est agité à température ambiante pendant 68 heures. La solution est récupérée par filtration et ensuite analysée par absorption atomique après avoir dilué 2 mL de la solution de stock dans un ballon jaugé de 25 mL.

Tableau 3.9 Concentration des cations dans la solution éluée et volume d'éluant collecté pour chaque colonne.

Test	Paire de cations	Concentration de la solution (mg/L)	Volume collecté pour chaque fraction (mL)
1	Ca(II)-Zn(II)	6	4
	Ca(II)-Ni(II)	2	3
2	Ca(II)-Zn(II)	6	3
	Ca(II)-Ni(II)	2	3
3	Ca(II)-Zn(II)	6	3
	Ca(II)-Ni(II)	6	3
4	Ca(II)-Zn(II)	6	3
	Ca(II)-Ni(II)	6	3
5	Ca(II)-Zn(II)	6	3

Les courbes d'étalonnage sont faites en traçant l'absorbance en fonction la concentration à l'aide de 5 solutions de concentration connue du cation, l'absorbance est lue directement de l'indication sur l'appareil. La concentration des solutions doit être dans le domaine linéaire de la courbe. La solution de cation correspondant utilisée pour la préparation des standards est la même que celle utilisée pour la préparation des éluants (section 3.4.2). Le tableau 3.12 montre les conditions d'analyse ainsi que les lampes utilisées pour la détermination de la concentration de chaque cation. La concentration finale de cations est déterminée à partir de l'absorbance des solutions correspondantes et de la courbe d'étalonnage.

3.4.4 Test des colonnes des résines polymères

Le pH optimal obtenu lors de l'analyse d'absorption des cations avec la résine MD5 pour une solution de Ca(II)-Zn(II) (6 mg/L) correspond à un pH de 6. L'éluion des solutions de cations est donc réalisée à ce pH et aussi au pH 2 qui correspond au pH original de la solution sans ajustement pour les deux polymères de charge négative (test 4 et 5). Dans les autres cas (tests 1-3) la solution est éluée à pH 2.

3.4.4.1 Résines polymères standards

Test 1 : avec un polymère sans pores. Un polymère constitué de S-DVB 1/1, v/v est utilisé pour tester la séparation des paires suivantes : Ca(II)-Zn(II) et Ca(II)-Ni(II). L'AOT n'est pas utilisé dans la préparation de cette résine. La grandeur des particules du polymère est comprise entre 40 et 60 mailles. La masse de polymère mise dans la colonne est de 3 g. Le volume collecté d'éluant est de 4 mL pour Zn(II) et Ca(II) et de 3 mL de Ni(II) et Ca(II). La concentration de cations dans les solutions est de 6 mg/L pour Ca(II)-Zn(II) et de 2 mg/L pour Ni(II)-Ca(II).

Tableau 3.12 Conditions de calibration et d'analyse lors de la détermination de la concentration de cations par absorption atomique (AA).

Cation	Longueur d'onde (nm)	Fente (nm)	Concentration limite dans le domaine linéaire (mg/L)
Ca(II)	422,7	0,7	5,0
Ni(II)	230,8	0,2	5,0
Zn(II)	212,5	0,7	1,0

Test 2 : avec un polymère poreux sans groupements fonctionnels. Afin de vérifier l'efficacité des groupes polaires dans les cavités des polymères lors de la séparation des cations, un polymère poreux sans groupes polaires est utilisé comme comparaison dans la préparation des colonnes. Le polymère choisi est le MA1 (tableau 3.1). La taille des particules est comprise entre 60 et 100 mailles et la quantité de polymère introduite dans la colonne est de 3 g. Le volume collecté et la concentration de cations dans les solutions sont indiqués dans le tableau 3.9.

3.4.4.2 Résines polymères ayant des groupements polaires et neutres

Test 3 : avec un polymère poreux contenant des groupements polaires et neutres. Le cotensioactif utilisé pour la préparation de ce polymère est le 6-(*p*-vinylbenzyloxy)hexanol (VBOH) (MG6), sa concentration est fixée à 0,2 M (tableau 3.5). La taille des particules utilisée dans la colonne est comprise entre 40 et 60 mailles. La masse de polymère introduite dans la colonne est de 3 g. Le volume collecté d'éluant est de 3 mL pour Zn(II)-Ca(II) et Ni(II)-Ca(II). La concentration de cations dans les solutions est de 6 mg/L.

3.4.4.3 Résines polymères ayant des charges négatives

Test 4 : avec un polymère poreux contenant des charges négatives. Le 4-styrènesulfonate de sodium ($S-SO_3^- Na^+$) est utilisé comme cotensioactif de charge négative, le rapport molaire de ce cotensioactif à l'AOT est de 0,4 (MD5, section 3.2.2.4). La taille des particules utilisée dans la colonne est comprise entre 40 et 60 mailles et la masse de polymère introduite dans la colonne de 3 g. Le volume collecté d'éluant est de 3 mL pour Zn(II)-Ca(II) et Ni(II)-Ca(II). La concentration de cations dans les solutions est de 6 mg/L.

Test 5 : avec un polymère non poreux contenant des charges négatives. Un polymère constitué de styrène, DVB et du cotensioactif le 4-styrènesulfonate de sodium ($S-SO_3^- Na^+$) est utilisé pour comparer l'effet des cavités et de la charge

négative dans les résines sur la séparation des ions. Le taux de réticulation de cette résine est de 50 % en pourcentage volumique de monomères. La concentration de cotensioactif est de 0,08 M et la quantité d'initiateur, l'AIBN, de 2 % en poids de monomères S et DVB. La masse de polymère utilisée dans la colonne est de 3 g et la grandeur des particules est comprise entre 40 et 60 mailles. Le volume collecté d'éluant est de 3 mL d'une solution de Zn(II) et Ca(II). La concentration des cations dans cette solution est d'environ 6 mg/L.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Polymères poreux

Lors de la préparation des résines polymères, l'AOT est utilisé pour former des micelles inverses dans le mélange des monomères. La taille des micelles est contrôlée par la teneur en eau W , qui correspond à la quantité d'eau introduite dans la micelle par rapport à l'AOT. Un cotensioactif polymérisable contenant un groupement polaire est aussi utilisé pour tester son effet sur les propriétés de la résine polymère.

Malgré l'ajout d'un monomère amphiphile (le cotensioactif) dans le système, l'AOT est toujours utilisé pour créer les micelles inverses. De plus, l'AOT est capable de solubiliser une grande quantité d'eau dans un milieu non-polaire. Cette propriété est très importante pour le contrôle de la taille des micelles.

Huit séries de polymères sont préparées en changeant soit le cotensioactif, soit la teneur en eau. En général, lorsque le cotensioactif est ajouté au mélange, la solution résultante reste claire et transparente. Cependant, lorsque certains cotensioactifs chargés sont utilisés, les solutions deviennent hétérogènes et troubles. C'est le cas du 4-styrènesulfonate de sodium (série MD, section 3.2.2.4) ; les solutions obtenues montrent une séparation de phases avant la polymérisation. Les résultats ne sont pas meilleurs lorsqu'est utilisé un cotensioactif de charge positive, le sulfonate de 4-vinylméthyl pyridinium (série MF, section 3.2.2.5). Ce cotensioactif n'est pas très soluble dans le mélange de monomères. Pour la série MF, nous avons obtenu une solution claire avec une teneur en eau W de 3,3 et une concentration de cotensioactif de 0,048 par rapport à la concentration de l'AOT, sans pouvoir augmenter la concentration du cotensioactif ni la teneur en eau.

4.2 Caractérisations spectroscopiques des résines polymères

Le spectre infrarouge pour le polymère MA1 avant et après lavage (figure 4.1) montre des bandes entre 1500 et 1400 cm^{-1} correspondant à la vibration de flexion du CH_2 , entre 700 et 1100 cm^{-1} correspondant à la vibration de flexion hors du plan du C-H et des bandes à 1600 cm^{-1} correspondant à l'allongement du C=C. La bande à $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration du C=O du groupement succinate et la bande à $\sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration du S=O ne sont pas présentes dans le spectre du polymère après le lavage, ce qui confirme l'extraction de la plupart des molécules d'AOT ainsi que l'efficacité du lavage. La structure de l'AOT et de l'eau dans les micelles inverses a été étudiée par FTIR, dans un système AOT-heptane-HOD [43] et dans les systèmes AOT-isoctane- H_2O et AOT-cyclohexane- H_2O [41,42]. Dans ces cas, la forme et la fréquence de la bande correspondant à la vibration du groupement sulfonate dépendent de la teneur en eau W . Lorsque la teneur en eau augmente à 3, cette bande bouge vers de plus basses fréquences et devient plus étroite. Ces changements sont attribués à l'hydratation du groupement SO_3^- avec 3 molécules d'eau fortement liées par des ponts hydrogène [43]. Aussi, la forme élargie de la bande correspondant au C=O répond à la contribution des isomères rotationnels gauche et trans (figure 4.2). Maitra et Eicke ont aussi démontré par la technique de RMN que la proportion de ces deux conformations dépend de la température et de la polarité du milieu [131].

Le spectre RMN CPMAS du ^{13}C à l'état solide des polymères montre aussi l'extraction de l'AOT après le lavage (figure 4.3). Le spectre du polymère MH2 avant lavage (figure 4.3.B) montre la présence des molécules d'AOT. Cependant, les atomes de carbone de la chaîne aliphatique du cotensioactif VBOH ne sont pas présents dans le spectre. Il est possible que les pics correspondant aux atomes de carbone éthyléniques du cotensioactifs se trouvent à l'intérieur du pic à 40 ppm qui correspond aux groupes éthylène de la chaîne du polymère.

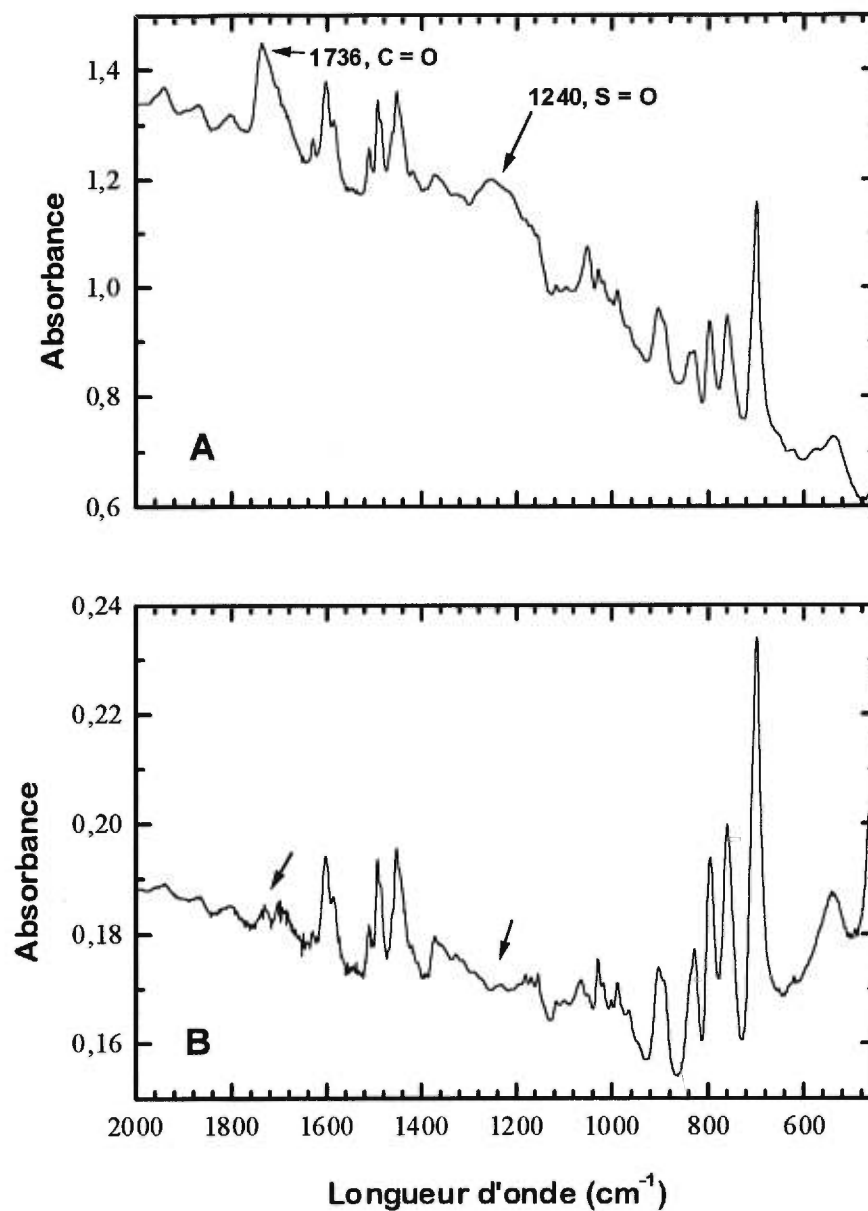


Figure 4.1 Le spectre infrarouge d'un polymère sans cotensioactif avant et après lavage. Polymère MA1, [AOT] = 0,2, W = 12, S-DVB (1/1, v/v) et AIBN 2 % en poids. (A) : polymère avant lavage, (B) : polymère après lavage.

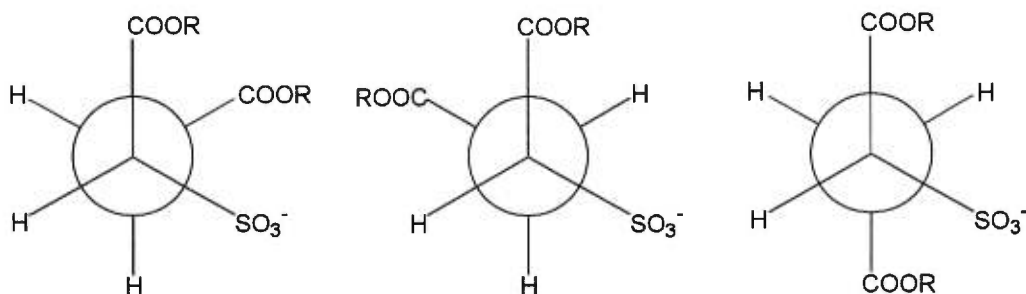


Figure 4.2 Les conformations rotationnelles de l'AOT.

$R = C_8H_{17}$ (groupe 2-éthylhexyl)

4.3 Caractérisation des polymères par adsorption gazeuse

4.3.1 Isothermes d'adsorption et de désorption

La figure 4.4 présente l'isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote sur le polymère MH3 (section 3.2.2.7). Pour les résines polymères préparées on a obtenu des isothermes de type IV selon la classification IUPAC [104]. La principale caractéristique de ce type d'isotherme est la boucle d'hystérésis, de type H3 [104], qui est associée à la condensation capillaire dans les mésopores. La courbe ascendante décrit l'addition progressive du gaz dans le système et la courbe descendante l'évaporation du gaz.

À basses pressions, la courbe de l'isotherme suit le comportement de celle du type II indiquant que le gaz est adsorbé en monocouches et en multicouches à la surface du solide. À plus hautes pressions, elle présente une déviation vers le haut indiquant le remplissage des mésopores du polymère.

L'adsorption de l'azote dans les mésopores continue jusqu'à une pression relative d'environ 1, à partir de laquelle désorption du gaz commence. Les courbes d'adsorption et de désorption ne coïncident pas, ce qui est caractéristique des solides mésoporeux.

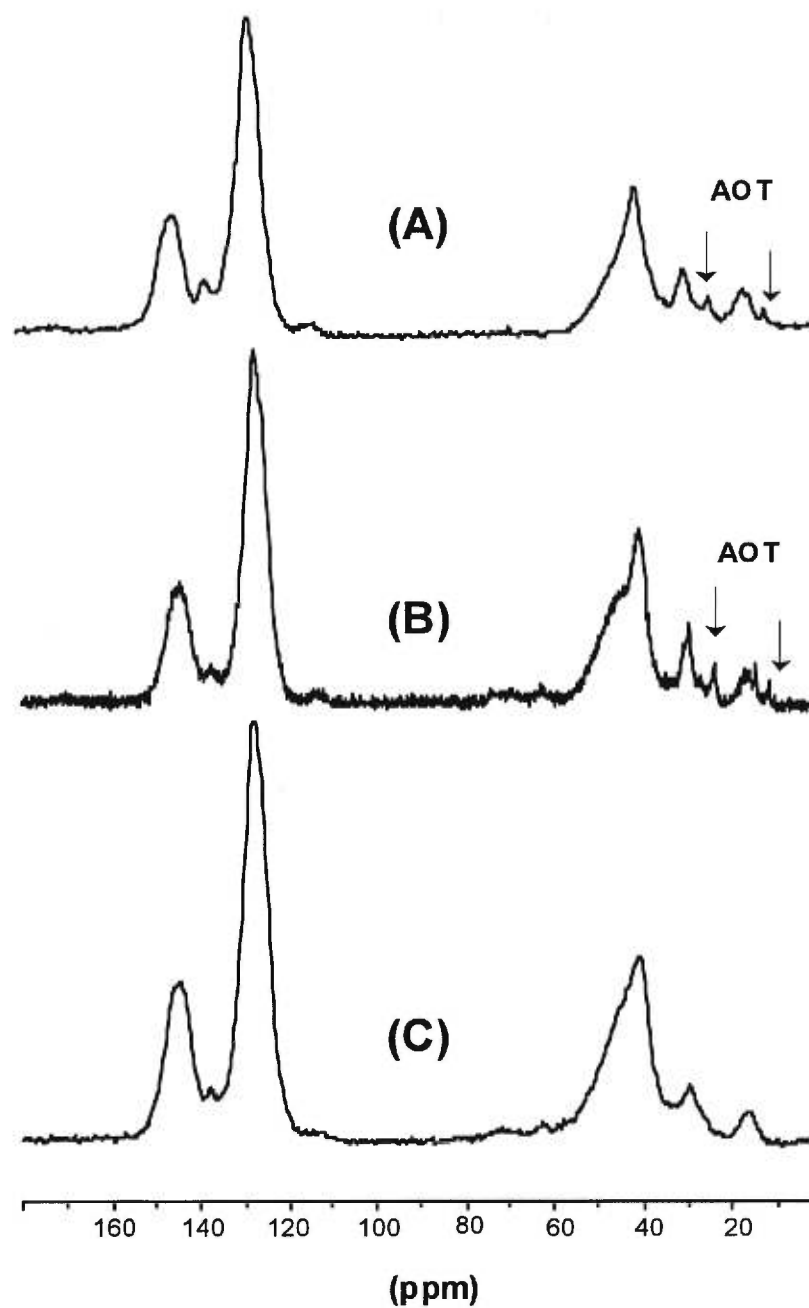


Figure 4.3 Spectres RMN ^{13}C à l'état solide montrant l'extraction de l'AOT. (A) polymère MG1 ($[\text{AOT}] = 0,2 \text{ M}$, $W = 12$) avant lavage ; (B) polymère MH2 ($[\text{AOT}] = 0,2 \text{ M}$, $[\text{VBOH}] = 0,2 \text{ M}$, $W = 8$) avant lavage ; (C) polymère MG1 après lavage.

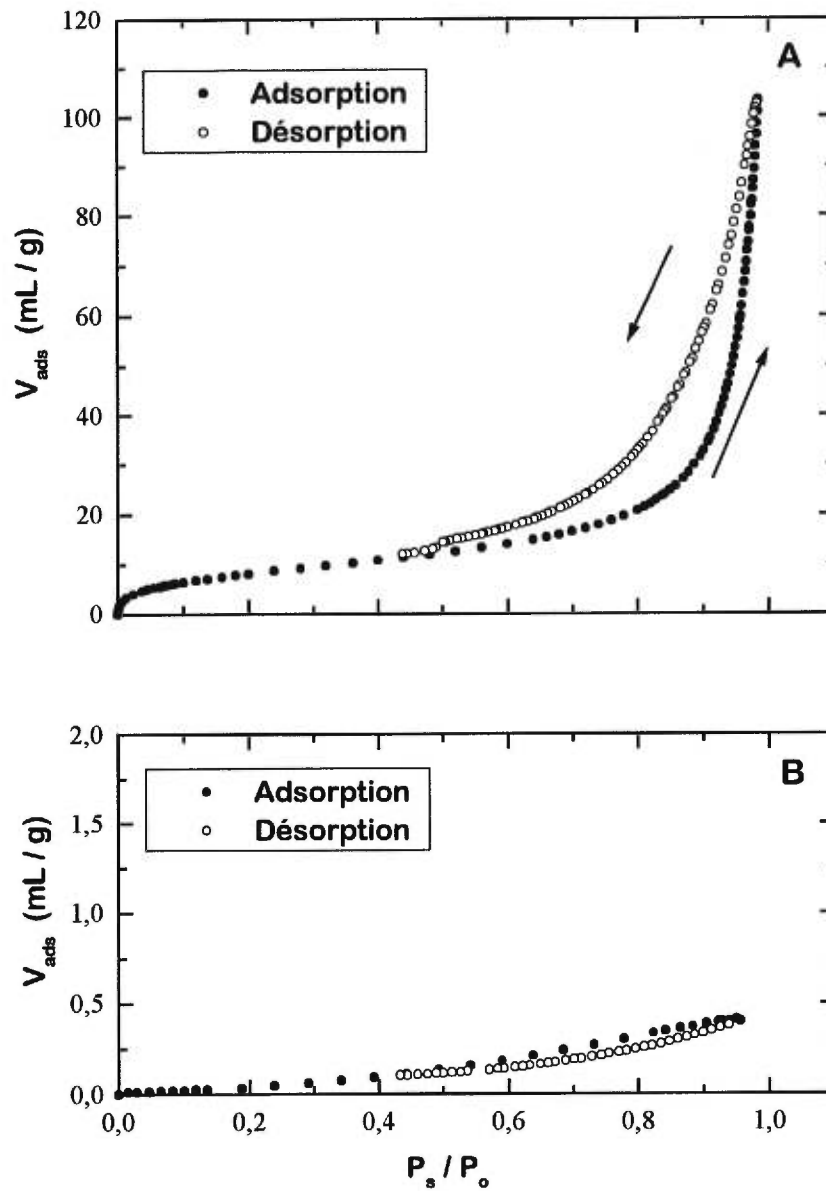


Figure 4.4 Isothermes d'adsorption et de désorption des polymères constitués de S-DVB (1/1, v/v). (A) MH3, polymère poreux ; [AOT] = 0,2 M ; [VBOH] = 0,2 M ; W = 12 ; grandeur de particules entre 60 et 100 mailles. (B) polymère non-poreux, Na-PSS ; [NaSS] = 0,08 M ; grandeur de particules entre 40 et 60 mailles.

L'isotherme d'adsorption d'un polymère sans pores (NA-PSS) est représentée sur la figure 4.4(B). Ce polymère est un copolymère de S-DVB sans AOT comportant un cotensioactif de charge négative, le 4-styrènesulfonate de sodium (NaSS). Nous pouvons remarquer que la boucle d'hystérésis est presque absente et que la quantité de gaz adsorbée sur le polymère est très faible. Ceci indique l'absence de cavités dans cette résine. De plus, la superficie spécifique déterminée par la méthode BET, $0,174 \text{ m}^2/\text{g}$, est très petite. Donc, les micelles inverses d'AOT sont responsables de la formation de cavités dans les résines polymères.

La morphologie des résines vue par microscopie de transmission électronique est présentée sur la figure 4.5. Ces micrographies montrent la section transversale de deux résines (avec et sans AOT). La différence entre les deux résines est évidente. Il est clair que la résine sans AOT présente une section transversale homogène, uniforme et sans cavités, tandis que la résine avec AOT présente une section transversale rugueuse avec des cavités de différentes grandeurs. Ce résultat confirme que les micelles inverses d'AOT agissent de gabarits dans la formation de cavités dans ces polymères.

4.3.2 Détermination de la superficie spécifique BET

La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) [113] d'adsorption de gaz est la procédure la plus utilisée pour déterminer la superficie spécifique de solides poreux.

L'équation 2.9 BET présente un domaine linéaire dans un intervalle de pression relative (0,05 à 0,2). Le volume du gaz adsorbé correspondant à une monocouche (V_m) et la constante BET (C) sont déterminés à partir de l'équation BET en traçant le premier terme de l'équation $P/(V_a(P_o-P))$, en fonction de la pression relative P/P_o (figure 4.6). La pente de la droite obtenue correspond à $(C-1)/(V_m C)$ et l'ordonnée à l'origine à $1/(V_m C)$.

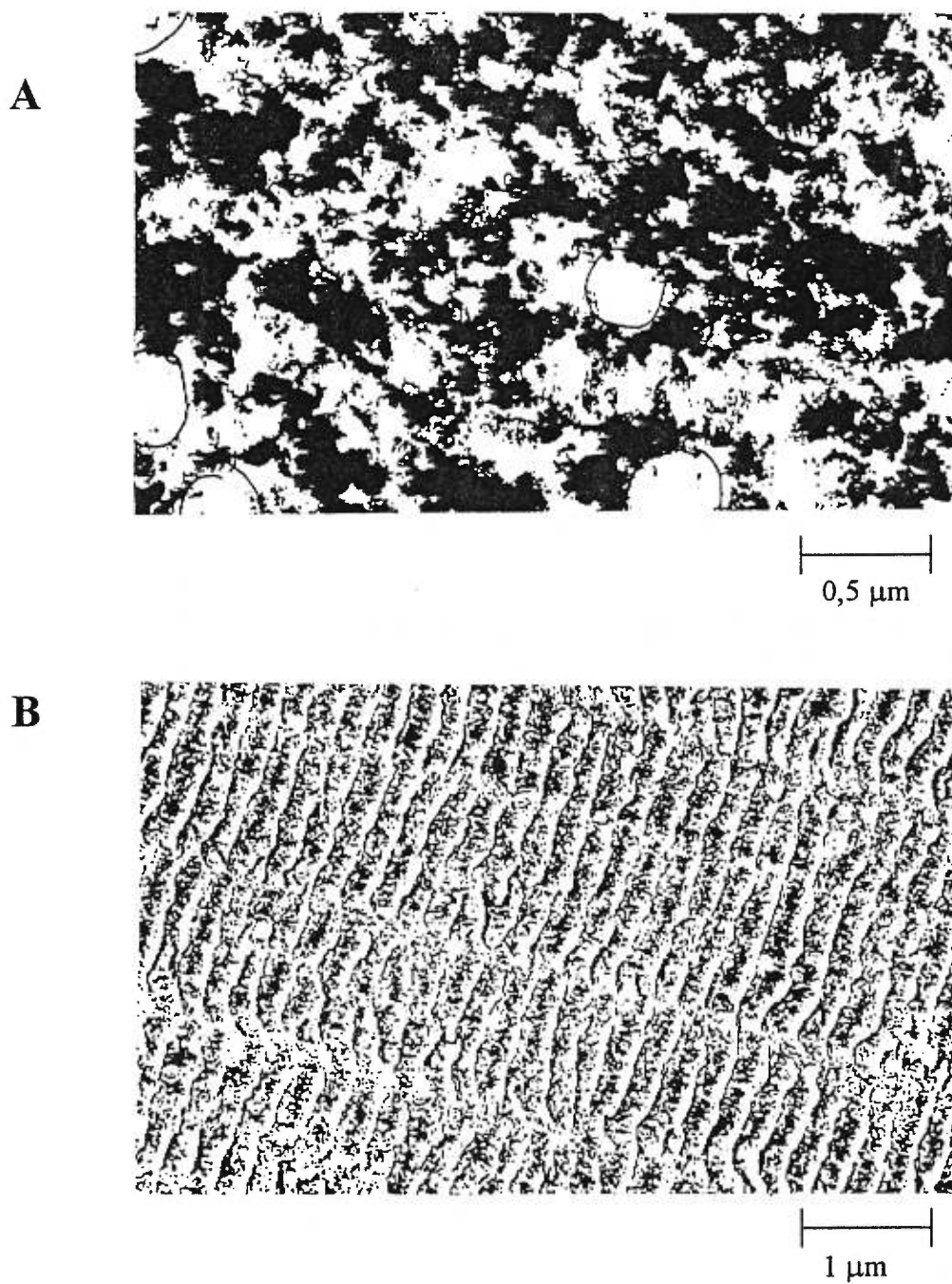


Figure 4.5 Micrographies par microscopie de transmission électronique : (A) polymère avec AOT, (B) polymère sans AOT.

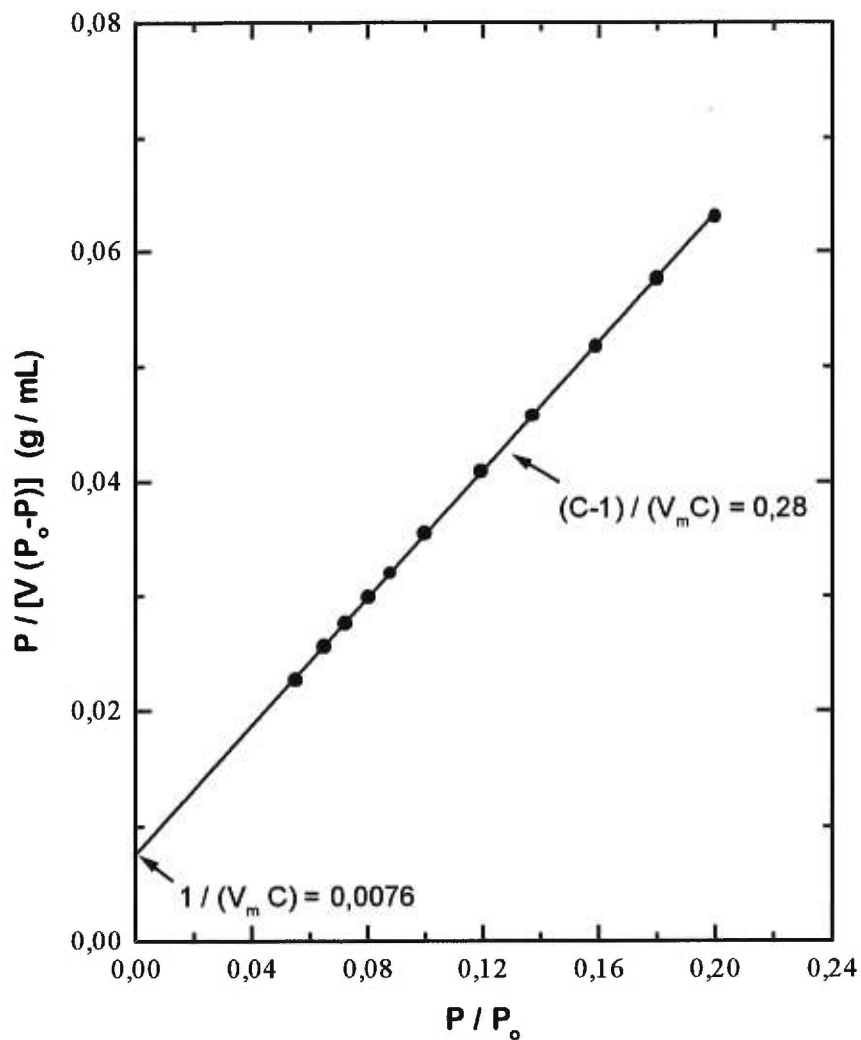


Figure 4.6 Le graphique de l'équation BET du polymère MH3. $[AOT] = 0,2 \text{ M}$; $[VBOH] = 0,2 \text{ M}$; $W = 12$; S-DVB (1/1, v/v); grandeur de particules entre 60 et 100 mailles. Le volume correspondant à une monocouche de gaz adsorbé (V_m) et la constante BET (C) sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite.

La superficie spécifique BET en m^2/g est alors déterminée à partir de V_m et de l'équation 2.11. Les valeurs de superficie spécifique obtenues ainsi que les constantes BET pour la série MH figurent dans le tableau 4.1.

4.3.3 Courbes de distribution de la taille des pores

Le modèle de Barret, Joyner et Halenda (BJH) [124] est utilisé pour déterminer la distribution de la taille des pores. Ce modèle est basé sur l'équation de Kelvin (équation 2.17) qui relie la pression relative au rayon des pores lorsque la condensation capillaire est produite.

La courbe de distribution de la taille des pores est une fonction entre l'incrément de volume ($\Delta V / \Delta D$, en $\text{mL g}^{-1} \text{nm}^{-1}$) et le diamètre de pores (D , en nm). Le tableau 4.2 montre les valeurs de D_{max} et de D_m calculées à partir de l'isotherme de désorption pour la série MH.

La courbe de distribution est tracée soit à partir de la courbe d'adsorption, soit à partir de celle de désorption de l'isotherme [104,105,126,132]. Cependant, la valeur du diamètre des pores ainsi que la forme de la courbe de distribution dépendent de l'isotherme utilisée. Les courbes de distribution pour le polymère MH3 obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption et de désorption sont montrées sur la figure 4.7. Le maximum de la courbe correspond au diamètre dont le volume des pores est le plus élevé. Ce volume, calculé à partir de la courbe de désorption, est d'environ $0,006 \text{ mL/g nm}$ et il est plus grand que celui obtenu avec la courbe d'adsorption ($0,002 \text{ mL/g nm}$).

En outre, la courbe de distribution de la taille de pores est beaucoup plus étroite lorsqu'elle est calculée à partir de l'isotherme de désorption, ce qui signifie que le diamètre maximal (D_{max}) et le diamètre moyen (D_m) sont aussi différents. Pour le polymère MH3, la valeur de D_{max} déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption correspond à $22,6 \text{ nm}$, tandis que celle déterminée à partir de l'isotherme de désorption correspond à $9,7 \text{ nm}$. La raison de cette différence n'est pas encore très claire et il n'existe pas une recommandation générale à suivre quant

à la sélection de la courbe d'hystérésis [104]. Il est donc très important de choisir une des deux isothermes systématiquement pour toutes les déterminations de la taille des pores. En ce qui concerne toutes les séries de résines polymères, les diamètres des pores sont déterminés au maximum de la courbe (D_{max}) en utilisant l'isotherme de désorption.

4.3.4 Méthode du *t-plot*

La figure 4.8 montre le *t-plot* pour le polymère MH3. À basses pressions, cette courbe présente d'abord une droite AB, ensuite un point d'inflexion entre B et C, et finalement une droite CD à plus hautes pressions. Les petits pores (micropores) sont remplis en premier avec l'azote en monocouches, ce qui explique la droite AB. Ensuite, avec une augmentation de la pression, la condensation capillaire commence dans les mésopores (point B). La droite CD correspond à l'adsorption du gaz à la surface externe du polymère [121].

La pente de la droite AB correspond à la superficie totale du polymère (S_t) [117]. Le tableau 4.1 montre la similitude entre la superficie spécifique calculée à partir de l'équation BET (S_{BET}) et la superficie obtenue avec la pente du *t-plot* (S_t) pour la série MH. La superficie externe (S_{ext}) est obtenue à partir de la pente de la droite CD. La superficie des pores (S_p) est la différence entre S_t et S_{ext} . L'ordonnée à l'origine correspond au volume de micropores (V_{mic}) présents dans le polymère [105]. Cependant, la figure 4.6 montre une valeur négative du V_{mic} . Cette valeur résulte de l'équation de Halsey (équation 2.12) utilisée pour déterminer l'épaisseur du film de gaz adsorbé. Cette équation marche assez bien lors de l'analyse de solides microporeux. Par contre, elle présente certains problèmes tels que la détermination du V_{mic} pour les résines mésoporeuses. Cependant, les valeurs des superficies obtenues à partir de cette méthode (S_t et S_{ext}) sont cohérentes avec celles obtenues à partir de l'équation BET.

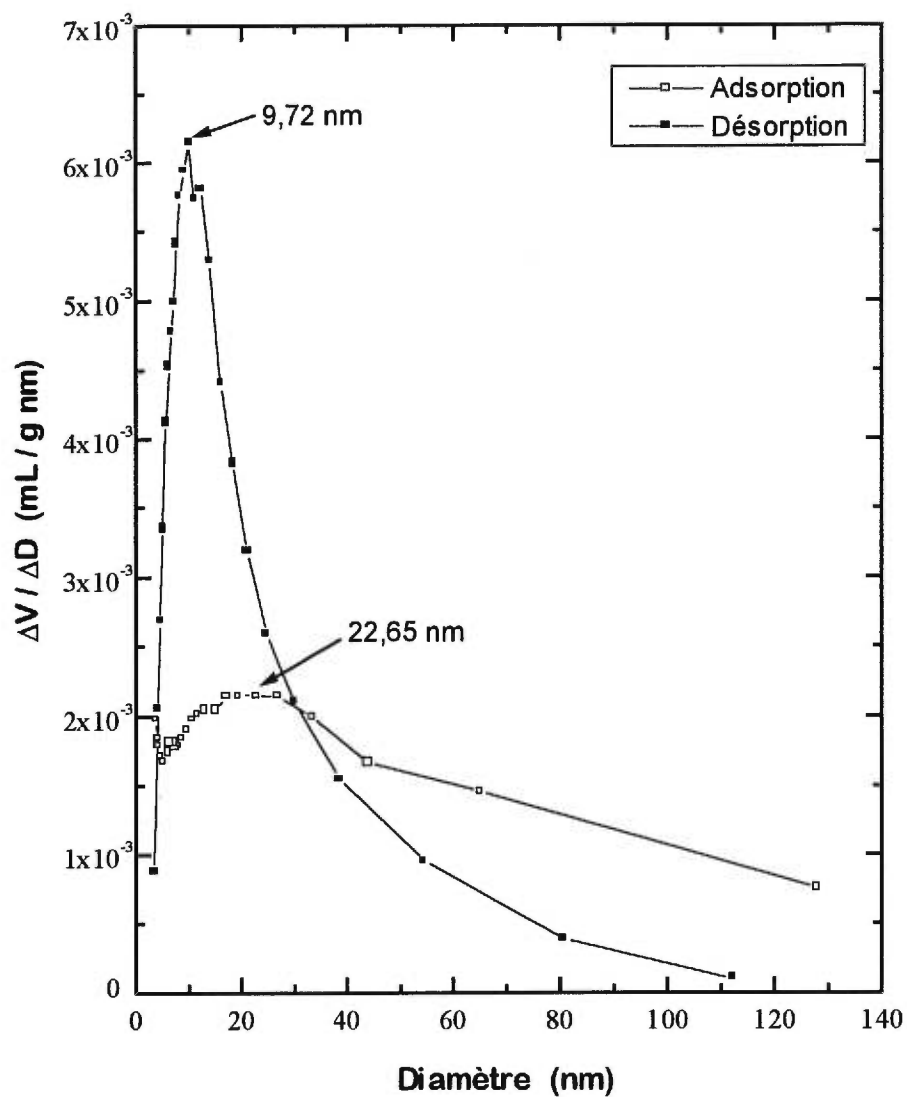


Figure 4.7 Courbes de distribution de la taille des pores obtenues à partir des isothermes d'adsorption et de désorption du polymère MH3. [AOT] = 0,2 M ; [VBOH] = 0,2 M ; W = 12 ; S-DVB (1/1, v/v) ; grandeur de particules entre 60 et 100 mailles.

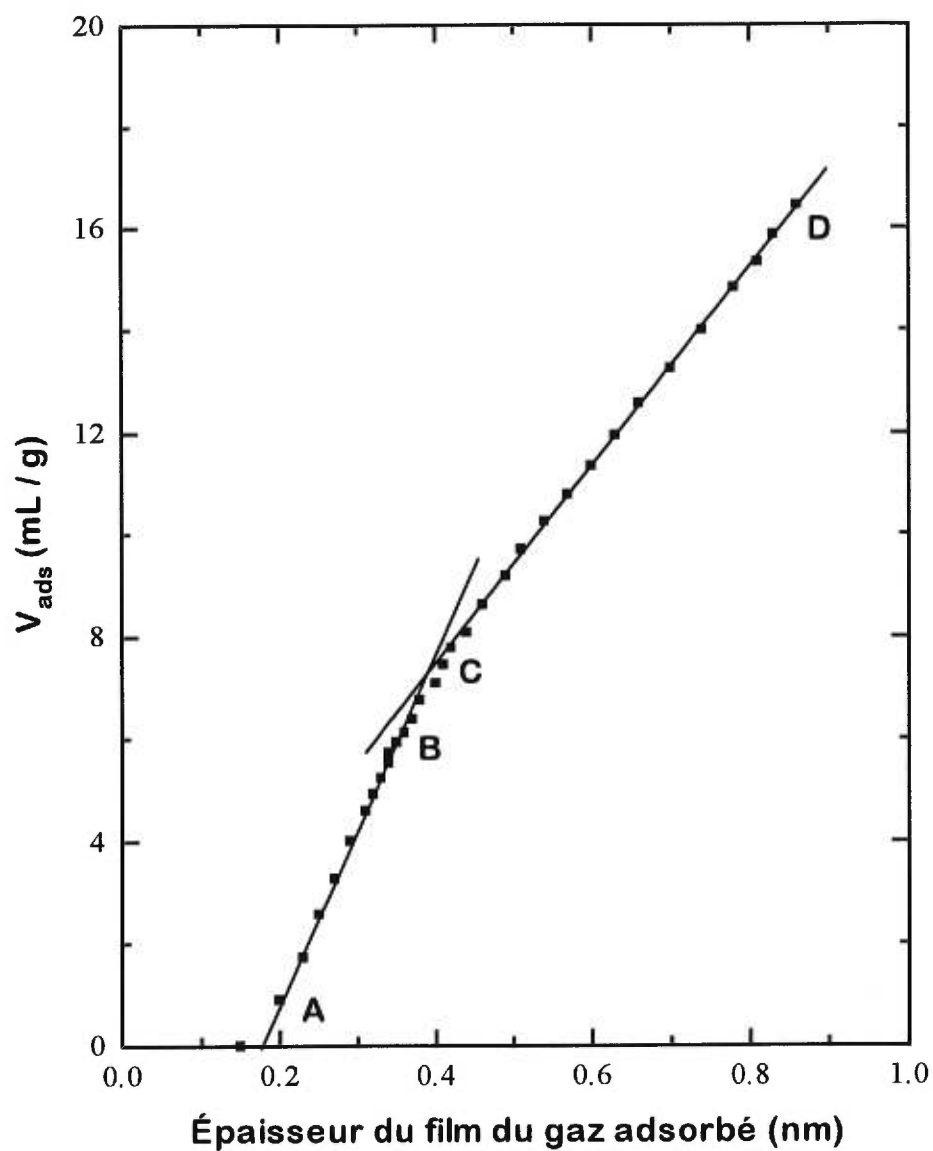


Figure 4.8 Le *t*-plot du polymère MH3. [AOT] = 0,2 M ; [VBOH] = 0,2 M ; W = 12 ; S-DVB (1/1, v/v) ; grandeur de particules entre 60 et 100 mailles.

4.3.5 Détermination de la superficie cumulative

Le calcul de la distribution de la taille des pores effectué par la méthode de BJH comprend aussi celui de la superficie pour chaque groupe successif de pores. La somme de ces valeurs correspond à la superficie cumulative (S_{cum}) des pores. Les valeurs de S_{cum} des résines polymères de la série MH calculées à partir de la courbe de désorption sont présentées dans le tableau 4.1. La différence entre S_{BET} et S_{cum} est d'environ 44 % pour le polymère MH2 et de 28 % pour MH3. Or, pour le polymère MH1, la différence entre les deux superficies est seulement 5 %. Cette différence est expliquée par la présence de micropores. La microporosité donne des valeurs de S_{BET} inexactes [105].

Il est possible de déterminer le pourcentage de microporosité dans le système à partir de l'ordonnée à l'origine du t-plot. Néanmoins, les courbes obtenues pour les résines préparées au laboratoire montrent une valeur négative du V_{mic} (figure 4.8). De plus, ces deux méthodes se basent sur des hypothèses différentes : la méthode de BJH considère les pores de forme cylindrique, tandis que la méthode de BET tient compte de l'adsorption du gaz en multicouches.

Tableau 4.1 Les valeurs de superficie déterminées par différentes méthodes. Série MH, [AOT] = 0,2 M ; [VBOH] = 0,2 M ; S-DVB (1/1, v/v). W est la teneur en eau, C est la constante BET et S_{BET} , S_t , S_{ext} , S_p et S_{cum} sont les superficies spécifique BET, totale, externe, des pores et cumulative, respectivement.

Polymère	W	C	S_{BET} (m^2/g)	S_t (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	S_p (m^2/g)	S_{cum} (m^2/g)
MH1	4	50,05	1,32	1,21	1,07	0,15	1,39
MH2	8	36,50	15,91	16,96	8,80	8,15	8,91
MH3	12	37,50	31,06	34,09	19,47	14,62	43,10

4.3.6 Méthode de Dubinin-Radushkevich

À basses et moyennes pressions de l'isotherme d'adsorption, le volume de micropores est déterminé à l'aide d'une méthode graphique mise au point par Dubinin et Radushkevich [105,133]. À partir de l'équation de Dubinin et Radushkevich (DR) (équation 2.16), une droite est obtenue en traçant $\log V_{ads}$ en fonction de $\log^2(P_0/P)$. L'ordonnée à l'origine et la pente déterminent V_0 et E . La courbe DR pour le polymère MH3 est représentée sur la figure 4.9. À hautes pressions, cette courbe montre une déviation en raison de l'adsorption en multicouches et de la condensation capillaire dans les mésopores [134].

Le volume des micropores (V_{DR}) pour les résines de la série MH est obtenu par l'extrapolation de la droite (tableau 4.2). Le polymère MH2 présente le plus haut pourcentage de microporosité (58 %), explication possible de la grande différence entre la S_{BET} et la S_{cum} . Par contre, le polymère MH1 présente 47 % de micropores et une variation entre la S_{BET} et la S_{cum} de seulement 5 %. Dans ce cas, la marge d'erreur est plus petite, probablement en raison de la faible valeur de S_{BET} .

4.3.7 Les paramètres des pores en fonction de la concentration de cotensioactifs

Dans les séries MA, MB, MD et MG, le seul paramètre modifié est la concentration de cotensioactif dans les micelles inverses. La concentration d'AOT (0,2 M) et la teneur en eau ($W = 12$) restent constantes. La figure 4.10 montre les résultats obtenus par l'adsorption gazeuse pour la série MA avec du HEMA comme cotensioactif. La superficie spécifique BET, le volume et le diamètre des pores ne changent pas de façon significative avec l'augmentation de la concentration du cotensioactif. La superficie spécifique varie entre 13 et 17 m^2/g ; elle montre une petite augmentation en fonction de la concentration du HEMA dû probablement à des erreurs expérimentales.

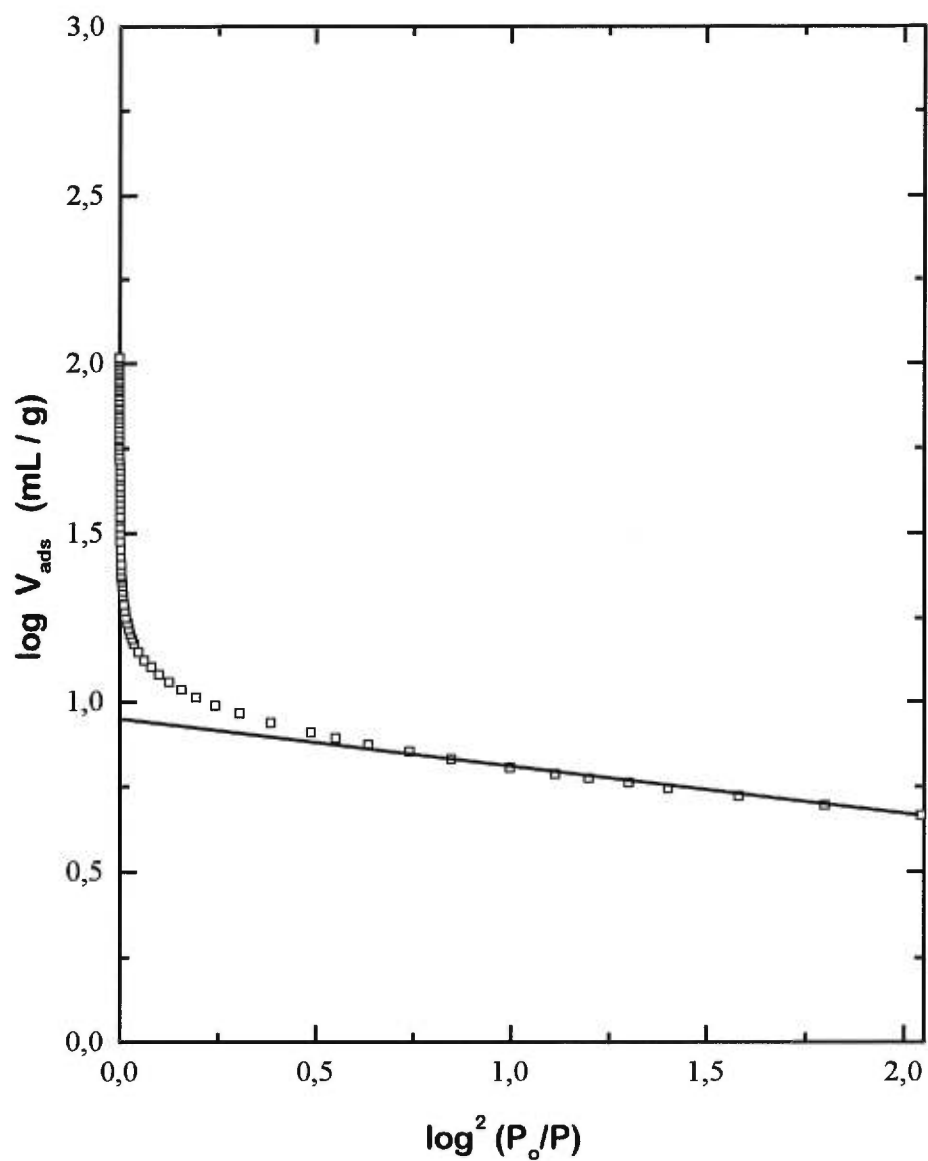


Figure 4.9 La courbe DR du polymère MH3. [AOT] = 0,2 M ; [VBOH] = 0,2 M ; W = 12 ; S-DVB (1/1, v/v) ; grandeur de particules entre 60 et 100 mailles.

Le volume des pores est d'environ 0,06 mL/g et leur diamètre d'environ 20 nm. Nous observons des résultats similaires pour les autres séries de résines (Annexe C). La superficie, le volume et le diamètre des cavités restent constants en fonction de la quantité de cotensioactif ajoutée ; ceci nous indique que la nature et la concentration du cotensioactif n'ont pas une influence majeure sur la porosité de ces polymères.

Antérieurement dans notre laboratoire, nous avons testé l'effet d'un cotensioactif neutre et non-polymérisable, le n-butanol, sur les propriétés des cavités formées par les micelles inverses [6]. Nous avons constaté que la superficie, le volume et le diamètre des pores restent aussi constants en fonction de la quantité du cotensioactif utilisée.

Tableau 4.2 Les valeurs du volume et des diamètres de pores déterminés par les méthodes de DR et BJH. Série MH, [AOT] = 0,2 M ; [VBOH] = 0,2 M ; S-DVB (1/1, v/v). W est la teneur en eau, V_p est le volume total des pores déterminé par la méthode de BJH, V_{DR} est le volume des micropores déterminé par la méthode de DR et D_m et D_{max} sont les diamètres moyen et maximal des pores déterminés par la méthode de BJH.

Polymère	W	V_p (mL/g)	V_{DR} (mL/g)	Microporosité (%)	D_m (nm)	D_{max} (nm)
MH1	4	0,003	0,002	47	—	4,01
MH2	8	0,046	0,027	58	30,22	6,34
MH3	12	0,146	0,057	39	29,31	10,01

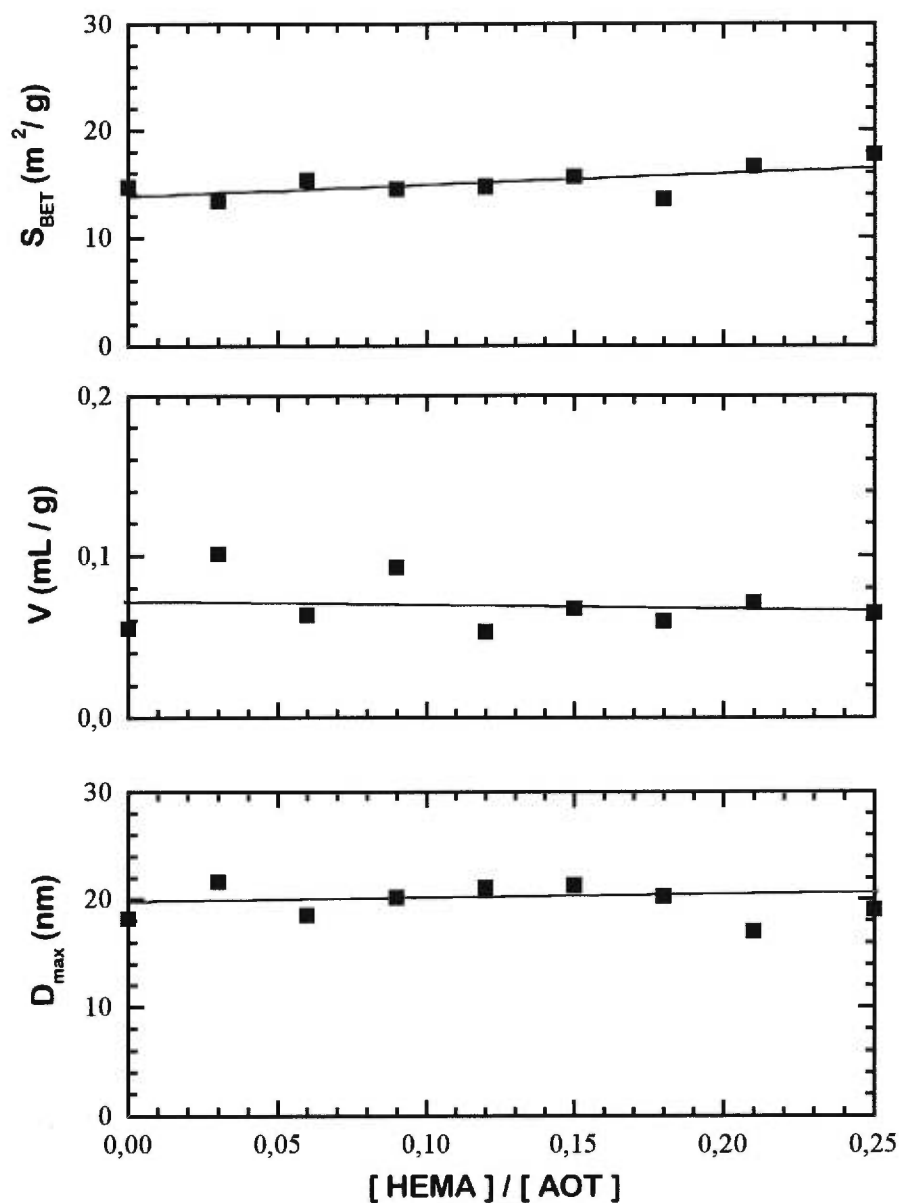


Figure 4.10 Variation de la superficie spécifique BET, du volume et du diamètre maximal des pores en fonction du rapport molaire du cotensioactif pour la série MA préparée avec HEMA comme cotensioactif. [AOT] = 0,2 M ; W = 12 ; S-DBV (1/1, v/v) ; 2 % en poids d'AIBN.

4.3.8 Effet de la teneur en eau sur les paramètres de pores

Dans les séries MC et MH, la concentration de cotensioactif reste constante et la teneur en eau est variée. La méthode de préparation de ces polymères est décrite dans les sections 3.2.2.3 et 3.2.2.7.

La figure 4.11 illustre la variation de la superficie spécifique BET, du volume et du diamètre maximal des pores en fonction de la teneur en eau W pour la série MC. La superficie spécifique et le volume des pores augmentent de façon linéaire en fonction de la teneur en eau, mais ils deviennent constants lorsque W atteint 12. La taille des pores augmente aussi progressivement en fonction de la teneur en eau.

Des résultats similaires sont obtenus pour la série MH (tableaux 4.1 et 4.2). Ceci confirme que les paramètres des pores dans les polymères sont contrôlés par la quantité d'eau (W) ajoutée dans les micelles [5,6]. La taille des micelles inverses d'AOT augmente de façon linéaire en fonction de la teneur en eau W . Cet effet a été constaté à l'aide de plusieurs techniques en utilisant différents solvants pour la préparation des micelles [43,51,135-137]. Dans le cas de résines polymères de S-DVB préparées antérieurement dans notre laboratoire, la taille des cavités montre aussi une augmentation linéaire en fonction de W . Les expressions suivantes décrivent l'effet de la teneur en eau sur la taille des cavités pour les résines polymères de S-DVB [5,6] :

$$D_m \text{ (nm)} = 0,56 W + 9,8 \quad (4.1)$$

$$D_{\max} \text{ (nm)} = 0,55 W + 6,1 \quad (4.2)$$

où D_m correspond au diamètre moyen et D_{\max} au diamètre maximal. Ces expressions ont été déterminées empiriquement. En outre, les irrégularités de la surface du polymère, ainsi que les petits pores et fissures, sont considérées dans la détermination des diamètres lorsque la teneur en eau est faible. Par conséquent, ces expressions sont une méthode de calcul approximative des diamètres des cavités et sont valides lorsque la teneur en eau est supérieure à zéro. Aussi, la concentration

d'AOT et le degré de réticulation ont un effet sur la taille des cavités des résines polymères [6].

4.3.9 Étude de la stabilité thermique des polymères

L'analyse thermique différentielle (DSC) a montré que les polymères poreux préparés à partir de S et DVB sont stables jusqu'à leur température de décomposition (~ 300 °C) et qu'ils ne présentent pas de T_g en raison de leur haut degré de réticulation [6]. La stabilité des paramètres physiques, tels que la superficie, la taille et le volume des pores, est étudiée à l'aide de l'adsorption gazeuse BET lors du chauffage d'un des ces polymères poreux. La résine utilisée ([AOT] = 0,2 M ; W = 12 ; d = 60-100 mailles) est chauffée à 80, 100 et 120 °C pendant des périodes de 12, 24 et 48 heures et ensuite analysée par adsorption gazeuse. Après une longue période de chauffage, les paramètres des pores restent constants comme il est montré sur la figure 4.12. La superficie spécifique BET des cavités est d'environ $16 \text{ m}^2/\text{g}$, le volume de $0,06 \text{ mL/g}$ et le diamètre moyen d'environ 10 nm. Des résultats similaires sont observés pour un polymère d'une teneur en eau de 12, chauffé à 120 °C, pendant différentes périodes de temps [5,6].

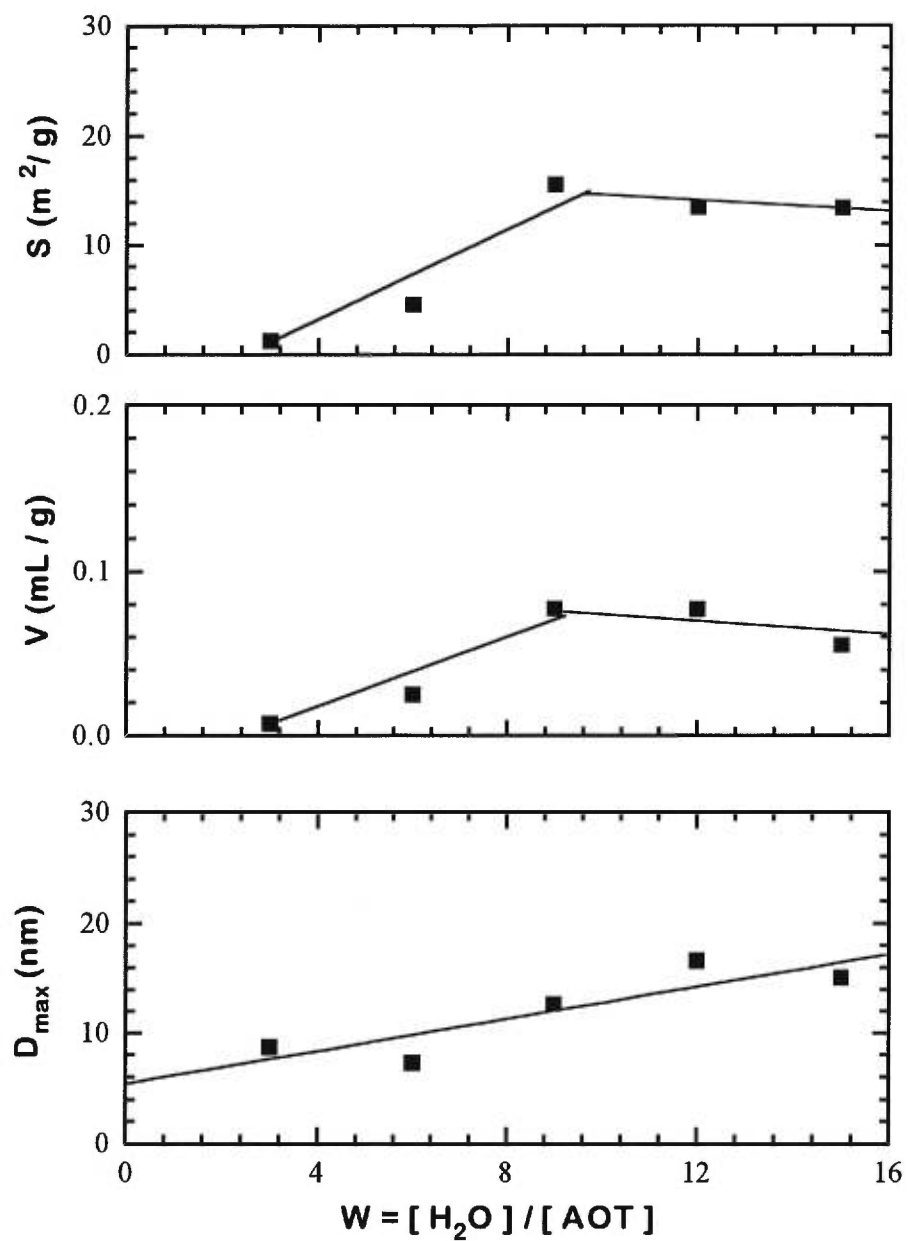


Figure 4.11 Variation de la superficie spécifique BET, du volume et du diamètre maximal des pores en fonction de la teneur en eau W pour la série MC préparée avec VBOE comme cotensioactif. $[AOT] = 0,2 \text{ M}$; S-DBV (1/1, v/v) ; 2 % en poids d'AIBN.

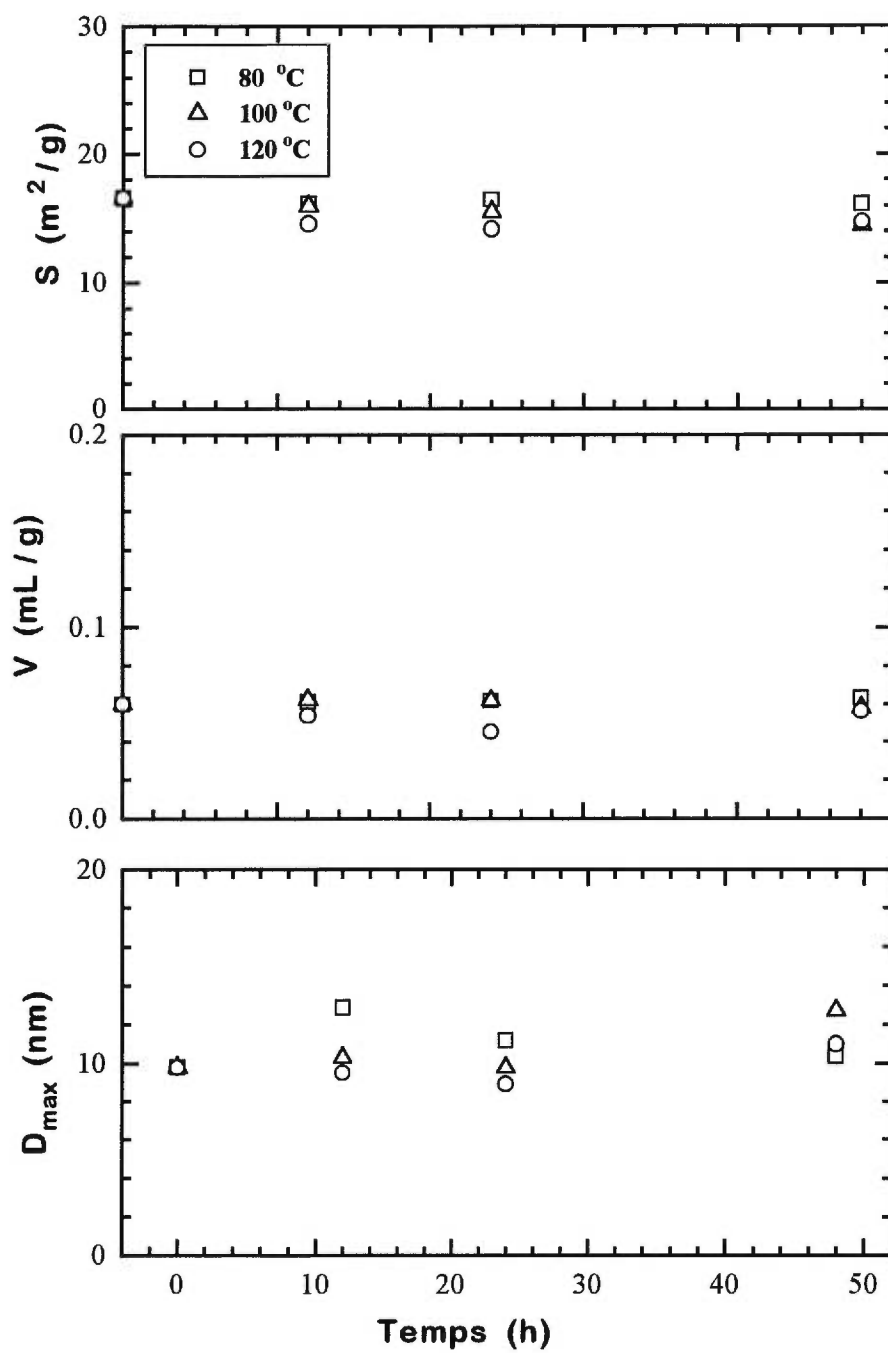


Figure 4.12 Effet de la température sur la superficie, le volume et le diamètre des pores pour un polymère poreux. $[\text{AOT}] = 0,2 \text{ M}$; $W = 16$; S-DVB (1/1, v/v); 2 % en poids d'AIBN.

4.4 Études chromatographiques des résines polymères

4.4.1 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Des résines sans pores et des résines poreuses de différentes grandeurs de pores ($W = 4$ et $W = 16$) ont déjà été testées comme phases stationnaires pour la chromatographie sur couche mince (CCM) [6]. Elles ont été utilisées pour la séparation d'une série de colorants de structure similaire. Ces analyses ont montré que la résolution de séparation a été améliorée par rapport au gel de silice et qu'il existe un effet de la taille des cavités des résines sur la séparation des ces composés [6]. Comme la résine polymère est hydrophobe, l'utilisation d'un liant organique (la cellulose) a été nécessaire pour assurer leur adhérence sur le support de verre. De même, les résines utilisées pour préparer les plaques ont été broyées très finement ($d < 75 \mu\text{m}$) pour aider à l'adhérence avec la plaque de verre.

4.4.2 Séparation des cations sur la colonne

La récupération de métaux à partir des effluents industriels est très importante pour la protection de l'environnement. À cet effet, une des techniques les plus utilisées est la chromatographie d'échange ionique, dans laquelle le choix de la phase stationnaire devient primordial. En général, les phases stationnaires utilisées pour l'échange de cations et d'anions sont constituées de résines polymères organiques, principalement basées du polystyrène. Elles sont généralement préparées par polymérisation en émulsion et ensuite modifiées par l'attache des groupes fonctionnels ioniques.

Les résines échangeuses de cations les plus courantes sont préparées par la sulfonation de polymères de S-DVB [138]. Les résines échangeuses d'anions sont préparées à partir d'une séquence de réactions chimiques : le polymère est d'abord chlorométhylé et, ensuite, le sel d'ammonium quaternaire est préparé par l'alkylation du groupement $-\text{CH}_2\text{Cl}$ avec une amine tertiaire [139].

Plusieurs paramètres des résines sont importants dans ce genre

d'applications, tels que la stabilité chimique et thermique des résines, la résistance mécanique, la grandeur des particules pour permettre la diffusion des solutés et l'efficacité et la sélectivité d'adsorption.

Nous avons étudié la séparation de plusieurs cations en utilisant cinq résines polymères (section 3.4) comme phases stationnaires de colonnes chromatographiques. En général, la grandeur de particule a été fixée entre 40 et 60 mailles afin de permettre la diffusion de la solution des cations dans la colonne. Nous avons aussi étudié l'effet de la charge du cotensioactif dans les cavités du polymère. À cet effet, nous avons testé un copolymère de S-DVB sans AOT, mais constitué d'un cotensioactif chargé ($\text{S-SO}_3^- \text{Na}^+$). La méthode et les conditions de préparation des colonnes sont celles décrites dans la section 3.4.1. En général, la solution contenant les deux cations est éluée avec un débit de 2 mL min^{-1} . Cependant, le débit n'est pas toujours très uniforme, surtout au début et à la fin de l'élution, ce qui peut affecter la cinétique d'adsorption.

La figure 4.13 montre la variation de la quantité adsorbée de la paire de cations Ca(II)-Zn(II) en fonction du volume de la phase mobile pour une solution de pH 2. Comme phases stationnaires, nous avons utilisé les polymères : PS-DVB, sans pores et sans cotensioactif ; MG6, poreux et avec un cotensioactif polaire et neutre et le polymère MD5, poreux et contenant un cotensioactif de charge négative. De la même façon, la figure 4.14 présente la variation de la quantité adsorbée de la paire de cations Ca(II)-Ni(II) à pH 2 et en utilisant aussi les polymères PS-DVB, MG6 et MD5 comme phases stationnaires. Il est clair, d'après ces figures, que la quantité adsorbée de Ca(II)-Zn(II) et Ca(II)-Ni(II) est petite et ne change guère en utilisant comme phase stationnaire un polymère sans pores et sans groupes fonctionnels.

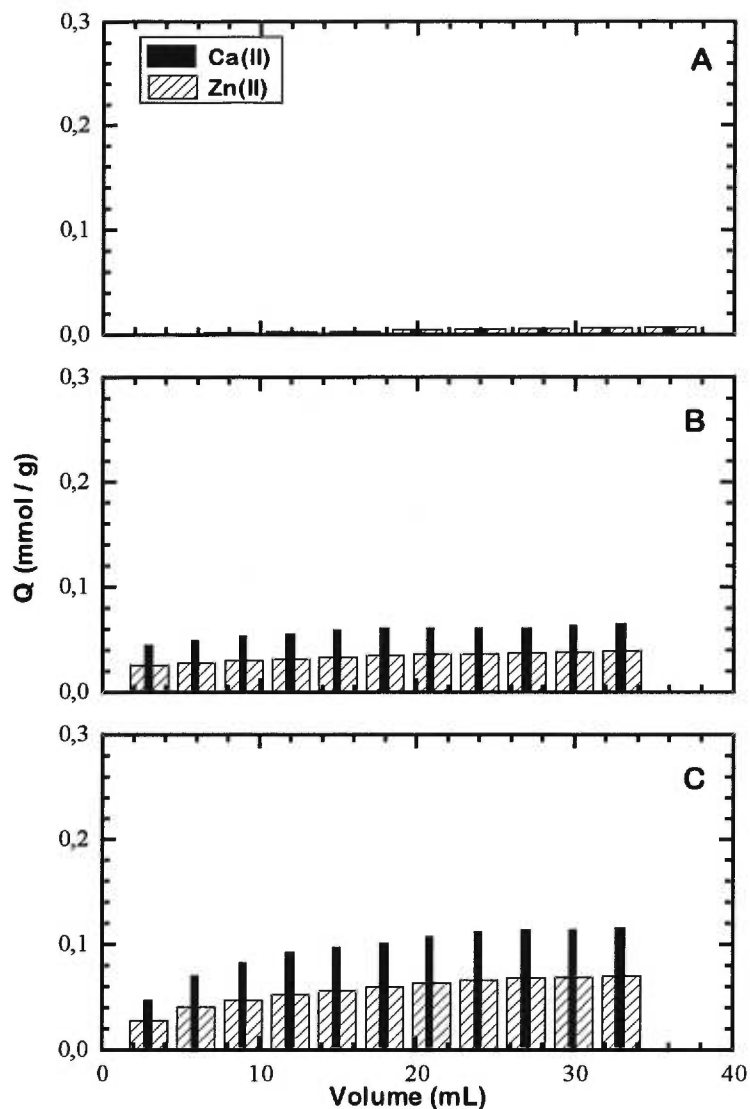


Figure 4.13 Quantité adsorbée cumulative (Q) de Ca(II) et Zn(II) en fonction du volume de la phase mobile pour une solution de cations au pH 2. (A) Résine sans pores (PS-DVB). (B) Résine MG6, avec un cotensioactif polaire neutre (VBOH), $[\text{VBOH}] = 0,2 \text{ M}$. (C) Résine MD5 ($\text{S-SO}_3^- \text{Na}^+$), $[\text{NaSS}]/[\text{AOT}] = 0,40$. $[\text{AOT}] = 0,2 \text{ M}$; $W = 12$; S-DVB (1/1, v/v); grandeur de particules entre 40 et 60 mailles.

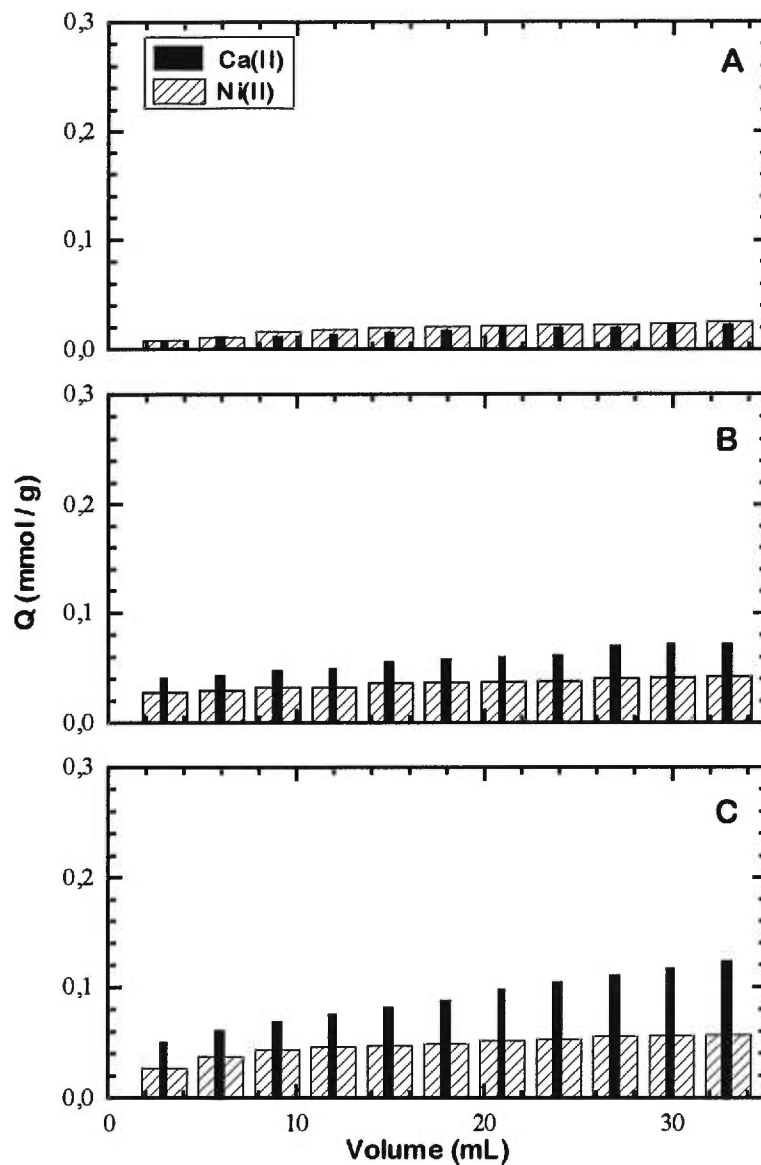


Figure 4.14 Quantité adsorbée cumulative (Q) de Ca(II) et Ni(II) en fonction du volume de la phase mobile pour une solution de cations au pH 2. (A) Résine sans pores (PS-DVB). (B) Résine MG6, avec un cotensioactif polaire neutre (VBOH), $[VBOH] = 0,2$ M. (C) Résine MD5 ($S-SO_3^- Na^+$), $[NaSS]/[AOT] = 0,40$. $[AOT] = 0,2$ M ; $W = 12$; S-DVB (1/1, v/v) ; grandeur de particules entre 40 et 60 mailles.

Par contre, cette quantité adsorbée augmente lorsque la phase stationnaire est un polymère poreux avec de groupements fonctionnels (figure 4.13 et 4.14 B). En d'autres mots, il n'y a pas beaucoup d'interactions entre la solution de cations et la phase stationnaire quand il n'y a pas de groupements fonctionnels dans la matrice polymère.

Cependant, les résultats sont différents en utilisant une phase stationnaire constituée d'un polymère de charge négative (MD5). La quantité adsorbée de cations est plus grande grâce à la présence des groupements fonctionnels ioniques. La sélectivité de cette résine à pH 2 correspond à $\text{Ca(II)} > \text{Zn(II)}$ et à $\text{Ca(II)} > \text{Ni(II)}$. Apparemment, cette résine ne présente pas une sélectivité préférentielle vers le Zn(II) ou le Ni(II) au pH 2.

Puisque les sites actifs dans ce polymère sont du type sulfonate, il est possible que l'échange des cations soit influencé par le pH de la solution. Nous avons donc étudié l'adsorption de la paire de cations Ca(II)-Ni(II) à différentes valeurs de pH, en utilisant le polymère MD5. Nous n'avons pas travaillé avec un pH supérieur à 6 pour éviter la formation d'hydroxydes des cations correspondants. La quantité adsorbée est minimale lorsque le pH de la solution originelle de cations est d'environ 3 et augmente avec un pH supérieur à 4 (figure 4.15). Cette différence de la quantité adsorbée est probablement attribuable à l'affinité du groupe sulfonate pour le cation métallique hydraté [140]. En outre, à bas pH, la concentration des groupements nitrates dans la solution est plus élevée qu'aux pH plus basiques (le pH de la solution est ajusté avec une solution de HNO_3). Le rayon des cations est donc plus grand car le nombre d'anions (NO_3^-) qui sont autour des cations est aussi plus grand.

La figure 4.16 illustre la différence de quantités retenues cumulatives en fonction du volume de la phase mobile pour les paires de cations Ca(II)-Zn(II) et Ca(II)-Ni(II) dans la résine MD5 à pH 6.

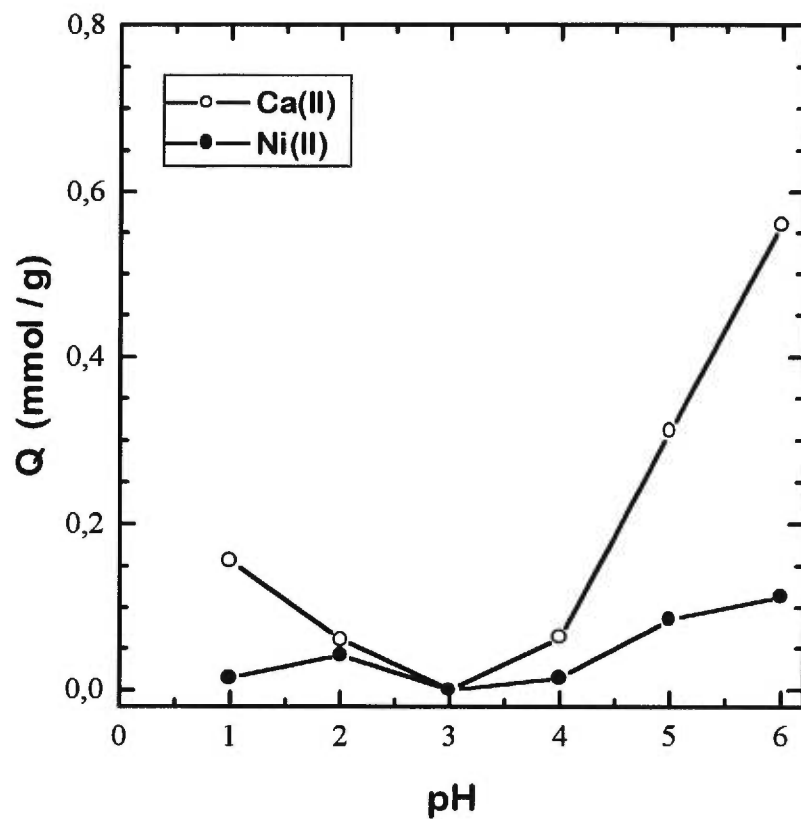


Figure 4.15 Quantité adsorbée des cations Ca(II) et Ni(II) dans la résine MD5 en fonction du pH. [AOT] = 0,2 M ; W = 12 ; S-SO₃⁻Na⁺ ; S-DVB (1/1, v/v) ; grandeur de particules entre 40 et 60 mailles.

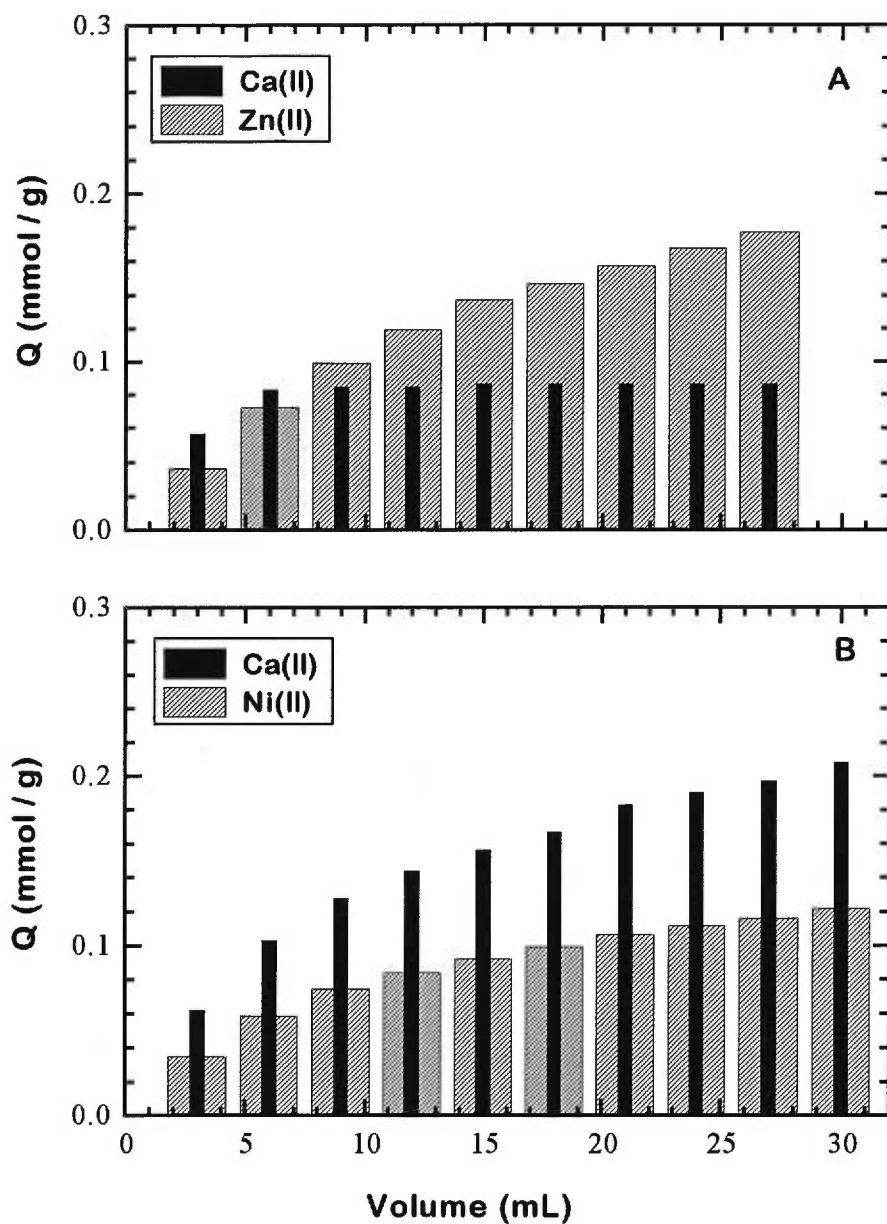


Figure 4.16 Quantité adsorbée cumulative (Q) des cations en fonction du volume de la phase mobile pour une solution des paires de cations au pH 6. Résine MD5 ($S-SO_3^- Na^+$), $[AOT] = 0,2 M$; $W = 12$; S-DVB (1/1, v/v) ; grandeur de particules entre 40 et 60 mailles.

La sélectivité de la résine MD5 correspond à $Zn(II) > Ca(II)$ et à $Ca(II) > Ni(II)$ à pH 6. Cet ordre de sélectivité n'est pas concordant avec la séquence déterminée par Irving et Williams [141], où $Ca(II) > Ni(II) > Zn(II)$. De plus, à ce pH la quantité adsorbée de $Zn(II)$ et $Ni(II)$ augmente considérablement par rapport à la quantité adsorbée au pH 2.

Le contraire est observé lorsqu'un copolymère sans cavités, mais comportant des groupements fonctionnels de charge négative (Na-PSS), est utilisé comme phase stationnaire et qu'une solution de $Ca(II)$ et $Zn(II)$ est utilisée comme phase mobile (figure 4.17). Il y a plutôt une diminution de la concentration adsorbée de $Zn(II)$ lorsqu'on change le pH de la solution de 2 à 6. De plus, dans les deux cas, le $Ca(II)$ est le cation le plus adsorbé par la colonne.

La grandeur et la densité de charge des ions jouent un rôle important dans le mécanisme d'échange et déterminent le coefficient de sélectivité pour chaque ion. Ce coefficient représente la préférence d'une phase stationnaire pour un ion. Parmi les facteurs qu'il faut considérer pour la prédiction de l'ordre de sélectivité, ils se trouvent la taille de l'ion solvaté, le degré de réticulation de la résine, des interactions entre les ions et les groupements fonctionnels de la résine, de la composition de la résine à l'équilibre, etc. [142,143]. La taille du cation joue un rôle très important sur l'adsorption dans la résine. Le tableau 4.3 présente les valeurs de l'enthalpie d'hydratation, du rayon et de la mobilité ionique pour chaque cation.

En général, dans cette étude, chaque cation est hydraté avec 6 molécules d'eau ($[M(H_2O)_6]^{2+}$). Ces complexes sont en général arrangés d'une façon octaédrique. L'hydratation de l'ion dépend, entre autres, du rayon ionique et de la constante diélectrique de l'eau [144]. Aussi, le pH pourrait avoir un effet sur cette hydratation. Par exemple, à pH plus élevé, il pourrait avoir une hydrolyse de quelques molécules d'eau, ce qui changerait le complexe ionique ($M(H_2O)_{6-x}(OH)_x^{2-x}$).

Aussi, il faut considérer les interactions entre les groupements de la phase stationnaire et le cation :

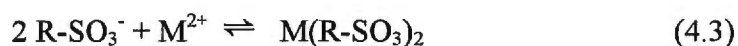


Tableau 4.3 Les valeurs de l'enthalpie d'hydratation, du rayon et de la mobilité ionique pour chaque cation [106,145].

Cation	Enthalpie d'hydratation (kJ mol ⁻¹)	Rayon ionique † (Å)	Mobilité ionique ‡ (10 ⁻⁸ m ² s ⁻¹ V ⁻¹)
Mg(II)	-1921	0,86	5,49
Ca(II)	-1577	1,14	6,17
Ni(II)	-2105	0,83	—
Cu(II)	-2100	0,91	5,56
Zn(II)	-2046	0,88	5,47

† Le nombre de coordination pour chaque cation est égal à 6 .

‡ Dans l'eau, à 298 K.

Ces interactions dépendent des différentes constantes de dissociation à l'équilibre des ions et de la cinétique d'adsorption. Le débit d'élution joue un rôle important dans cette cinétique. Si le débit d'élution de la solution et la diffusion de solutés dans la résine sont rapides, alors le temps d'interaction entre les solutés et la résine est court (temps d'élution).

À partir du tableau 4.3, nous pouvons remarquer que le Ca(II) est le cation plus grand dans cette série, mais il est aussi le cation le plus adsorbé par la résine. Il faut noter que le rayon ionique est différent du rayon du cation hydraté. Les valeurs de la mobilité ionique sont comparables pour tous ces cations. Ceci n'est pas en conformité avec l'ordre de sélectivité obtenu.

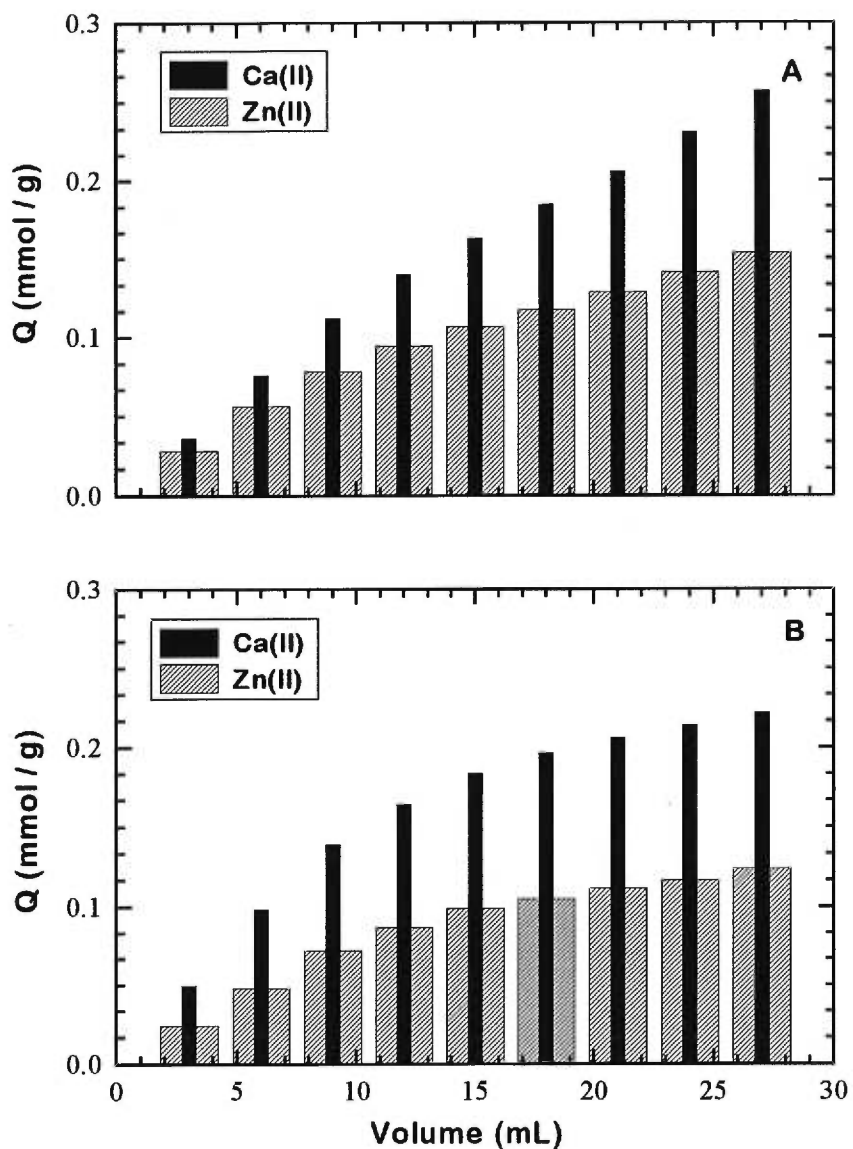


Figure 4.17 Quantité adsorbée cumulative (Q) des cations Ca(II) et Zn(II) en fonction du volume de la phase mobile pour une résine sans pores mais comportant des groupements fonctionnels de charge négative, $[S-SO_3^- Na^+] = 0,08$ M. (A) Solution de pH 2. (B) Solution de pH 6.

Bien que le polymère Na-PSS présente une très petite superficie spécifique ($0,174 \text{ m}^2/\text{g}$) et que le polymère MD5 présente une superficie de $19,910 \text{ m}^2/\text{g}$, la quantité adsorbée des cations est comparable. Ceci nous indique que la présence des groupements sulfonate dans le polymère produit un effet dans l'adsorption des cations. Cependant, l'effet de la superficie spécifique des cavités sur l'adsorption des cations n'est pas encore très clair. Probablement, la distribution de la charge négative dans la matrice est différente pour chaque polymère et par conséquent, les interactions entre les cations et la surface du polymère sont aussi différentes.

D'autre part, Van Berkel et Sherrington ont préparé, à partir du méthacrylate d'éthylène glycol, des résines échangeuses d'ions contenant des groupes pyrazole dans la matrice polymère [86]. Ces auteurs ont comparé deux résines de différente superficie spécifique ($2,22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et $90,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), mais contenant le même groupe fonctionnel, dans l'adsorption de cuivre à différents pH. Ils ont constaté que les résines présentent une affinité comparable pour le Cu(II) en changeant le pH de la solution. Ils ont attribué ce comportement à la solvation des résines avec de l'eau.

Dans une publication récente, Sherrington *et al.* ont trouvé que le polymère poly(glycidylméthacrylate-*co*-triméthylolpropanetriméthacrylate) présente une augmentation de la capacité d'adsorption des cations avec une diminution du volume et de la superficie des pores [146]. Cette observation est expliquée par l'effet de la diffusion des cations dans une matrice polymère contenant de petits pores. En général, les groupes fonctionnels sont présents à l'intérieur de la matrice polymère plutôt que sur la surface. Cependant, si la matrice polymère contient des pores avec une superficie très élevée ($> 500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), un nombre suffisant des groupes fonctionnels pourrait être présent sur la surface de la matrice. Ceci implique un grand nombre des micropores, ce qui produit des limitations de la diffusion des cations dans la matrice polymère [146].

De plus, il faut tenir en compte plusieurs variables d'erreur dans l'analyse. Pour chaque colonne, par exemple, le remplissage n'a pas été homogène. Aussi, le

temps d'élution de la phase mobile n'était pas uniforme, ce qui pourrait changer la concentration des cations dans chaque fraction collectée. D'autres variables de type instrumental pourraient avoir une influence sur la détermination de la quantité adsorbée des cations et les résultats obtenus. Malgré que les valeurs d'absorbance considérées dans chaque analyse d'absorption atomique correspondent à la moyenne de dix lectures, il a des erreurs associés, entre autres, au chauffage et type de lampe utilisée, à la température de la flamme, aux courbes d'étalonnage pour les solutions standards, etc.

En résumé, ce système est un système complexe où il existe plusieurs variables à tenir en compte lors de la séparation des cations. D'abord, la présence d'un groupement fonctionnel chargé dans la résine est très importante lors des interactions entre les cations et la phase stationnaire de la colonne. Dans le cas de la résine contenant des cavités, la distribution des groupements fonctionnels dans la résine n'est pas encore connue. Malheureusement, nous n'avons pas pu déterminer si ces groupements chargés se trouvent à l'intérieur des cavités, à l'intérieur de la matrice polymère ou sur la surface de la résine. Le pH a aussi un effet sur la séparation des cations. En général les cations se présentent dans la forme hydratée ; le degré d'hydratation dépend du rayon ionique, de la constante diélectrique de l'eau et aussi du pH. Finalement, d'autres facteurs, comme la préparation des colonnes et des solutions, ainsi que les erreurs associés à la technique et à l'appareil, peuvent avoir un effet sur la rétention des cations par la résine.

5. CONCLUSION

Différentes résines poreuses contenant des cavités de taille et de forme bien définies ont été préparées. Les spectres de RMN du ^{13}C et de FTIR ont montré l'extraction presque complète de l'AOT après le lavage.

Lors de l'ajout des cotensioactifs polymérisables, nous avons remarqué que la longueur de la chaîne hydrocarbonée est importante pour la solubilisation de ce cotensioactif dans le système, avant la polymérisation. En outre, il a été très difficile de solubiliser les cotensioactifs contenant des charges. En général, soit que ces cotensioactifs restent insolubles, soit que la solution résultante est trouble et hétérogène. La petite quantité des cotensioactifs n'a pas permis de vérifier la présence des cotensioactifs dans le polymère à l'aide des méthodes spectroscopiques. Cependant, la présence de la charge négative du cotensioactif a été constatée lors de la séparation des cations par des colonnes chromatographiques.

À base des analyses d'adsorption gazeuse, nous avons montré que le tensioactif AOT agit comme gabarit lors de la formation des cavités et que la teneur en eau (W) contrôle la taille et la superficie de ces cavités. Nous avons aussi constaté que la présence des cotensioactifs ne change pas les pores de la résine polymère, tandis que l'utilisation d'un agent d'amorçage autre que l'AIBN provoque des changements assez considérables de la superficie spécifique et du volume des cavités.

La présence des mésopores dans les résines polymères a été démontrée par l'isotherme d'adsorption-désorption. Effectivement, l'isotherme présente la boucle d'hystérésis typique des isothermes de type IV, ce qui correspond à l'adsorption capillaire dans les mésopores. De plus, à partir des modèles d'adsorption gazeuse, tels que les modèles de *t-plot* et de Dubinin-Radushkevich (DR), nous avons

démontré la présence des micropores dans les résines polymères. Cependant, les pores dans les résines polymères correspondent en majorité à des mésopores.

À partir du modèle de Barret, Joyner et Halenda, nous avons confirmé l'importance de l'isotherme (d'adsorption ou de désorption) lors du calcul de la courbe de distribution de la taille des pores. En effet, la courbe de distribution d'adsorption peut être différente de la courbe de distribution de désorption, y inclut le diamètre et le volume maximal des pores. Dans ce travail, les diamètres des pores ont été calculés de la courbe de distribution de désorption.

Nous avons montré que les résines polymères sont stables et que les caractéristiques des pores restent invariables lors du chauffage à 120 °C pendant plusieurs heures.

Les résines polymères poreuses contenant des cotensioactifs ont été utilisées dans des colonnes chromatographiques pour la séparation des quelques paires de cations. L'effet de la porosité et du groupement fonctionnel sur la séparation a été étudié. Nous avons noté que la présence des charges négatives dans la résine produit une augmentation de la quantité des cations adsorbée dans la colonne. Par contre, l'effet de la superficie des pores de la matrice polymères sur l'adsorption des cations n'est pas encore bien compris.

Perspectives :

En ce qui concerne la préparation des résines polymères, il est primordial d'augmenter la solubilité des cotensioactifs contenant les groupements fonctionnels. Des mélanges de monomères autres que le styrène-divinylbenzène peuvent être utilisés. L'utilisation de monomères plus polaires, tels que les dérivés de l'acide acrylique ou méthacrylique, pourrait augmenter la concentration des groupements fonctionnels à l'intérieur de la matrice polymère.

Aussi, il pourrait être intéressant de préparer des résines polymères ayant un

tensioactif polymérisable semblable à l'AOT sans l'ajout d'un cotensioactif. Étant donné qu'il est difficile de synthétiser les cotensioactifs dérivés du styrène, il serait aussi intéressant d'utiliser ceux ayant un groupe polymérisable autre que le groupe vinylique ou ceux ayant des chaînes hydrocarbonées plus longues. De plus, l'utilisation des cotensioactifs avec des groupes chélates serait très utile lors de la séparation des composés, surtout s'ils sont de type ionique.

RÉFÉRENCES

1. M. Petro, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *J. Chromatogr. A*, **752**, 59 (1996).
2. M. Petro, F. Svec, J.M.J. Fréchet, S.A. Haque, H.C. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 1173 (1997).
3. P. Losier, M.J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 2779 (1996).
4. J.M. Petit, X.X. Zhu, P.M. Macdonald, *Macromolecules*, **29**, 70 (1996).
5. X.X. Zhu, K. Banana, R. Yen, *Macromolecules*, **30**, 3031 (1997).
6. K. Banana, *Nouvelles résines polymères avec des pores de tailles et de formes spécifiques*, Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, 1996.
7. F.H. Dickey, *J. Phys. Chem.*, **59**, 695 (1955).
8. R. Curti, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 3961 (1952).
9. G. Wulff, A. Sarhan, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 341 (1972).
10. G. Wulff, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1812 (1995).
11. K.J. Shea, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 166 (1994).
12. J.B. Beach, K.J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 379 (1994).
13. B. Sellergren, *J. Chromatogr. A*, **673**, 133 (1994).
14. O. Ramström, I.A. Nicholls, K. Mosbach, *Tetrahedron Asymetry*, **5**, 649 (1994).
15. M. Lauer, G. Wulff, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 745 (1987).
16. A. Sarhan, G. Wulff, *Makromol. Chem.*, **183**, 85 (1982).

17. G. Wulff, W. Vesper, *J. Chromatogr.*, **167**, 171 (1978).
18. K. Mosbach, *Trends Biochem. Sci.*, **19**, 9 (1994).
19. J. Steinke, D.C. Sherrington, I.R. Dunkin, *Adv. Polym. Sci.*, **123**, 81 (1995).
20. K. Tsukagoshi, K.Y. Yu, M. Maeda, M. Takagi, T. Miyajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3095 (1995).
21. K. Uezu, H. Nakamura, J. Kanno, T. Sugo, M. Goto, F. Nakashio, *Macromolecules*, **30**, 3888 (1997).
22. L. Fischer, R. Müller, B. Ekberg, L. Andersson, K. Mosbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9360 (1991).
23. M. Kempe, K. Mosbach, *J. Chromatogr. A*, **664**, 276 (1994).
24. B. Sellergren, *Anal. Chem.*, **66**, 1578 (1994).
25. G. Vlatakis, L.I. Andersson, R. Müller, K. Mosbach, *Nature*, **361**, 645 (1993).
26. R. Levi, S. McNiven, S.A. Piletsky, S.H. Cheong, K. Yano, I. Karube, *Anal. Chem.*, **69**, 2017 (1997).
27. D. Kriz, O. Ramström, K. Mosbach, *Anal. Chem.*, **69**, 345 A (1997).
28. J.H.G. Steinke, I.R. Dunkin, D.C. Sherrington, *Macromolecules*, **29**, 407 (1996).
29. S.E. Byström, A. Boerje, B. Akermark, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2081 (1993).
30. G. Wulff, A. Sarhan, K. Zabrocki, *Tetrahedron Letters*, **44**, 4329 (1973).
31. M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6961 (1993).
32. F.J. Arriagada, K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 8 (1995).

33. K. Kurumada, A. Shioi, M. Harada, *J. Phys. Chem.*, **98**, 12382 (1994).
34. G. Cassin, S. Illy, M.P. Pileni, *Chem. Phys. Letters*, **221**, 205 (1994).
35. N.M. Correa, M.A. Biasutti, J.J. Silver, *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 71 (1995).
36. A. Yoshino, H. Okabayashi, T. Uchida, T. Ogasawara, T. Yoshida, C.J. O'Connor, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8418 (1996).
37. A. Yoshino, H. Okabayashi, T. Yoshida, K. Kushida, *J. Phys. Chem.*, **100**, 9592 (1996).
38. A. Goto, H. Yoshioka, M. Manabe, R. Goto, *Langmuir*, **11**, 4873 (1995).
39. L. Coppola, R. Muzzalupo, G.A. Ranieri, M. Terenzi, *Langmuir*, **11**, 1116 (1995).
40. M. Jonströmer, U. Olsson, W. O'Neil Parker, *Langmuir*, **11**, 61 (1995).
41. A. Maitra, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5122 (1984).
42. P.D. Moran, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey, *J. Mater. Chem.*, **5**, 295 (1995).
43. D.J. Christopher, J. Yarwood, P.S. Belton, B.P. Hills, *J. Colloid Interface Sci.*, **152**, 465 (1992).
44. Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai, *J. Colloid Interface Sci.*, **186**, 254 (1997).
45. B.H. Robinson, D.C. Steyler, R.D. Tack, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **75**, 481 (1979).
46. M. Zulauf, H.F. Eicke, *J. Phys. Chem.*, **83**, 480 (1979).
47. J.H.R. Clarke, J.D. Nicholson, K.N. Regan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **81**, 1173 (1985).
48. K. Kurumada, A. Shioi, M. Harada, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1020 (1996).

49. L.M.M. Nazário, T.A. Hatton, J.P.S. Crespo, *Langmuir*, **12**, 6326 (1996).
50. M. Kotlarchyk, S.H. Chen, J.S. Huang, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3273 (1982).
51. J. Lang, A. Jada, A. Malliaris, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1946 (1988).
52. H. Mays, J. Pochert, G. Ilgenfritz, *Langmuir*, **11**, 4347 (1995).
53. T. Assih, F. Larché, P. Delord, *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 35 (1982).
54. A.M. Ganz, B.E. Boeger, *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 504 (1986).
55. R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Oxford science publications, New York, vol. 2, 963 (1989).
56. U. Natarajan, K. Handique, A. Mehra, J. Bellare, K.C. Khilar, *Langmuir*, **12**, 2670 (1996).
57. M.J. Suarez, J. Lang, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4626 (1995).
58. W. Nitsch, P. Plucinski, J. Ehrlenspiel, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4024 (1997).
59. I. Lisiecki, M. Björling, L. Motte, B. Ninham, M.P. Pileni, *Langmuir*, **11**, 2385 (1995).
60. I. Lisiecki, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5077 (1995).
61. L. Motte, F. Billoudet, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16425 (1995).
62. M.P. Pileni, *Langmuir*, **13**, 3266 (1997).
63. C. Daubresse, C. Grandfils, R. Jérôme, P. Teyssié, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 482 (1996).
64. K. Carlile, G.D. Rees, B.H. Robinson, T.D. Steer, M. Svensson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 4701 (1996).
65. G. Cassin, S. Illy, M.P. Pileni, *Chem. Phys. Letters*, **221**, 205 (1994).

66. A. Shioi, M. Harada, H. Takahashi, M. Adachi, *Langmuir*, **13**, 609 (1997).
67. D.F. Evans, *Langmuir*, **4**, 3 (1988).
68. W. Blockzijl, B.F.N. Engberts, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1545 (1993).
69. A. Laschewsky, *Adv. Polym. Sci.*, **124**, 1 (1995).
70. W. Brown, K. Schillen, M. Almgren, S. Hvidt, P. Badahur, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1850 (1991).
71. M. Sawamoto, *Trends Polym. Sci.*, **1**, 111 (1993).
72. Y. Chujo, T. Shishino, Y. Tsukahara, Y. Yamashita, *Polymer*, **17**, 133 (1985).
73. A.M. Muzafarov, E.A. Rebrov, O.B. Gorbacevich, M. Golly, H. Gankema, M. Möller, *Macromol. Symp.*, **102**, 35 (1996).
74. S. Hamid, D.C. Sherrington, *Polymer*, **28**, 332 (1987).
75. P. Dais, C.M. Paleos, G. Nika, A. Malliaris, *Makromol. Chem.*, **194**, 445 (1993).
76. P. Anton, A. Laschewsky, *Makromol. Chem.*, **194**, 601 (1993).
77. K. Ito, H. Kobayashi, *Polymer*, **24**, 199 (1992).
78. K. Nagai, *Trends Polym. Sci.*, **4**, 122 (1996).
79. F.M. Menger, T. Tsuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6723 (1990).
80. Y. Morishima, M. Tsuji, M. Seki, M. Kamachi, *Macromolecules*, **26**, 3299 (1993).
81. S.A. Chen, M.Y. Hua, *Macromolecules*, **26**, 7108 (1993).

82. W. De Winter, A. Marien, E. Michiels, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **99**, 977 (1990).
83. M.B. Urquiola, V.L. Dimonie, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 2619 (1992).
84. K. Nagai, H. Satoh, N. Kuramoto, *Polymer*, **34**, 4969 (1993).
85. S.P. Huang, W. Li, K.J. Franz, R.L. Albright, R.H. Fish, *Inorg. Chem.*, **34**, 2813 (1995).
86. P.M. Van Berkel, D.C. Sherrington, *Polymer*, **37**, 1431 (1996).
87. W.Y. Chen, B.Z. Xu, X.D. Feng, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 547 (1982).
88. K. Senshu, S. Yamashita, M. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *Langmuir*, **11**, 2293 (1995).
89. M.T. Charreyre, P. Boullanger, C. Pichot, T. Delair, B. Mandrand, F.M. Llauro, *Makromol. Chem.*, **194**, 117 (1993).
90. Z. Gao, S.K. Varshney, S. Wong, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **27**, 7923 (1994).
91. M. Moffit, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.*, **29**, 95 (1996).
92. T. Ikeda, S. Tazuke, Y. Suzuki, *Makromol. Chem.*, **185**, 869 (1984).
93. T.H. Chieng, L.M. Gan, C.H. Chew, S.C. Ng, K.L. Pey, *Langmuir*, **12**, 319 (1996).
94. J. Barton, *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 399 (1996).
95. I. Lacić, J. Barton, G.G. Warr, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 2223 (1995).
96. J. Barton, M. Stillhammerova, M. Lezovic, *Angew. Makromol. Chem.*, **237**, 99 (1996).

97. J. Barton, M. Stillhammerova, *Angew. Makromol. Chem.*, **237**, 113 (1996).
98. J. Barton, *Macromol. Symp.*, **101**, 61 (1996).
99. T.H. Chieng, L.M. Gan, W.K. Teo, K.L. Pey, *Polymer*, **37**, 5917 (1996).
100. F.M. Menger, T. Tsuno, G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1263 (1990).
101. M.J. Sundell, E.O. Pajunen, O.E.O. Hormi, J.H. Näsman, *Chem. Mater.*, **5**, 372 (1993).
102. F.M.B. Coutinho, C.C.R. Barbosa, S.M. Rezende, *Eur. Polym. J.*, **31**, 1243 (1995).
103. F.M.B. Coutinho, C.C.R. Barbosa, S.M. Rezende, J.W.D. Cunha, *Polymer Testing*, **14**, 279 (1995).
104. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
105. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press, London, 1982.
106. P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th ed.; W.H. Freeman and Company: New York, p. 986, 1994.
107. H. Marsh, B. Rand, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 101 (1970).
108. S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
109. R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi, P. Tarazona, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **82**, 1763 (1986).
110. G. Zgrablich, S. Mendioroz, L. Daza, J. Pajares, V. Mayagoitia, F. Rojas, W.C. Conner, *Langmuir*, **7**, 779 (1991).

111. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2221 (1916).
112. A.V. Tvardovski, *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 335 (1996).
113. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
114. B.C. Lippens, J.H. De Boer, *J. Catalysis*, **4**, 319 (1965)
115. J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T.J. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 405 (1966).
116. A. Lecloux, J.P. Pirard, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 265 (1979).
117. R.S. Mikhail, S. Brunauer, E.E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 45 (1968).
118. G.D. Halsey, *Advan. Catalysis*, **4**, 259 (1952).
119. D. Dollimore, R. Heal, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 508 (1970).
120. W.D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1366, (1944).
121. H. Naono, M. Hakuman, T. Shiono, *J. Colloid Interface Sci.*, **186**, 360 (1997).
122. S. Ali, B. McEnaney, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 355 (1985).
123. F. Rodríguez-Reinoso, R. Torregrosa, A.F. Venero, *Langmuir*, **7**, 350 (1991).
124. E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
125. C.G. Shull, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1405 (1948).
126. M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Berezniński, *J. Colloid Interface Sci.*, **182**, 282 (1996).
127. P.I. Ravikovitch, D. Wei, W.T. Chueh, G.L. Haller, A.V. Neimark, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3671 (1997).

128. J. C. Salamone, B. Snider, W. L. Fitch, *J. Polym. Sci. A*, **9**, 1493 (1971).
129. W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.*, **43**, 2923 (1978).
130. Coulter SA 3100, *Product Manual*, Florida (1994).
131. A.N. Maitra, H.F Eicke, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2687 (1981).
132. M. Ruike, M. Houzouji, A. Motohashi, N. Murase, A. Kinoshita, K. Kaneko, *Langmuir*, **12**, 4828 (1996).
133. M.J. Remy, G. Poncelet, *J. Phys. Chem.*, **99**, 773 (1995).
134. M.A. Parent, J.B. Moffat, *Langmuir*, **11**, 4474 (1995).
135. P.D.I. Fletcher, A.M. Howe, B.H. Robinson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **83**, 985 (1987).
136. D. Grand, A. Dokutchaev, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3181 (1997).
137. K. Kurumada, A. Shioi, M. Harada, *J. Phys. Chem.*, **98**, 12382 (1994).
138. T.S. Stevens, H. Small, *J. Liq. Chrom.*, **1**, 123 (1978).
139. J.S. Fritz, D.T. Gjerde, C. Pohlandt, *Ion Chromatography*, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1982.
140. S. Huang, K.J. Franz, E.H. Arnold, J. Devneyi, R.H. Fish, *Polyhedron*, **15**, 4241 (1996).
141. H.J. Irving, R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).
142. P.R. Haddad, P.E. Jackson, *Ion Chromatography, Principles and Applications*, Journal of Chromatographie Library, vol. 46, Elsevier, New York, 1990.
143. H. Small, *Ion Chromatography*, Plenum Press, New York, 1989.
144. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York, 1990.

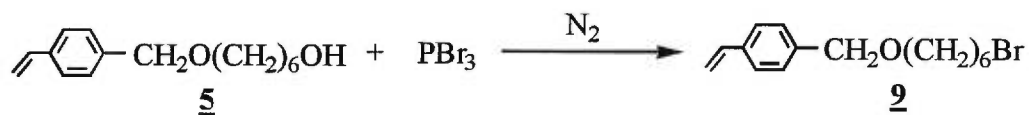
145. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edn. Wiley-Interscience, New York, 1988.
146. P.M. Van Berkel, S.C. Van der Slot, W.L. Driessen, J. Reedijk, D.C. Sherrington, *Eur. Polym. J.*, **33**, 303 (1997).
147. D.J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth & Co., London, 1980.

ANNEXE A

SYNTHÈSE DES COTENSIOACTIFS CHARGÉS

A.1 Synthèse du cotensioactif de charge positive et de l'intermédiaire

A.1.1 Synthèse du (6-bromohéxyl)-*p*-vinylbenzyléther (**9**) [1]

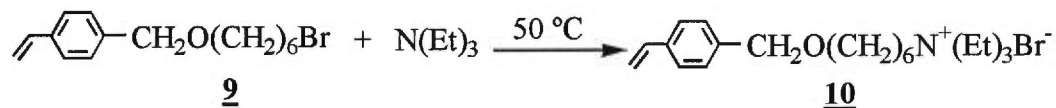


Une solution du composé **5** (3,33 g, 14,24 mmol) dans 30 mL de l'éther éthylique est agitée sous atmosphère inerte et refroidie à 0 °C. Ensuite du PBr₃ (1,95 g, 7,2 mmol) est ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel. Après l'addition, la solution est agitée à la température de la pièce pendant trois jours. Afin d'isoler le produit recherché, le mélange est versé sur la glace broyée. La phase organique est récupérée, lavée avec de l'eau et avec une solution de carbonate de sodium 10 %, puis séchée avec du sulfate de sodium. Le solvant est évaporé et le produit **9** est purifié à l'aide d'une colonne chromatographique en utilisant un mélange d'éther de pétrole : acétate d'éthyle = 4 : 1 comme éluant, avec un rendement de 73,4 % (3,1 g, 10,45 mmol).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ 7,3 (m, 4H), 6,7 (m, 1H), 5,8 (m, 1H), 5,2 (m, 1H), 4,5 (d, 2H), 3,4 (m, 4H), 1,9 (t, 2H), 1,6 (s, 2H), 1,4 (s, 4H).

1 J. Cason, J. S. Correia, *J. Org. Chem.*, **26**, 3645 (1961).

A.1.2 Synthèse du bromure de 6-(*p*-vinylbenzyloxy)héxyltriéthyl ammonium (10) [1]



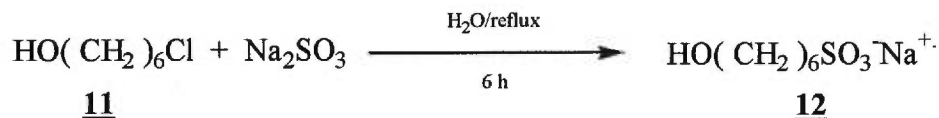
Une solution de triéthylamine (14 g, 0,14 mol), 8 g du composé **9** (0,03 mol) et de l'hydroquinone (1 % molaire) est agitée et chauffée à 50 °C pendant trois jours sous une atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est solubilisé dans 100 mL d'eau. Cette solution est lavée avec deux portions de 50 mL de dichlorométhane. L'eau de la phase aqueuse est évaporée à l'aide du lyophilisateur pendant une journée. Le produit récupéré sous la forme d'un solide brune devient gluant et visqueux au contact avec l'air. Il est obtenu avec un rendement de 54 %. Ce composé n'est pas utilisé comme cotensioactif pour la préparation des polymères dû à ses caractéristiques physiques.

RMN ¹H (D₂O) : δ 7,5 (m, 4H), 6,8 (m, 1H), 5,9 (m, 1H), 5,5 (m, 1H), 4,4 (s, 2H), 3,6 (q, 2H), 3,2 (t, 2H), 1,4 (t, 9H), 1,2 (tt, 6H).

1 D. Joynes, D. C. Sherrington, *Polymer*, **37**, 1453 (1996).

A.2 Synthèse du cotensioactif de charge négative et de l'intermédiaire

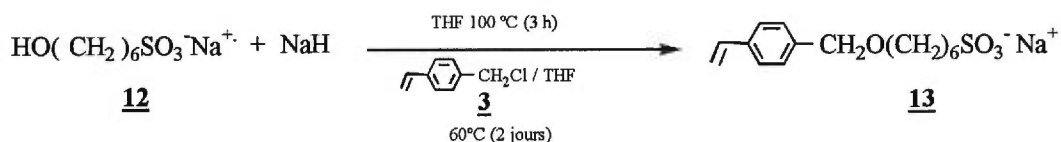
A.2.1 Synthèse du 6-hydroxyhexylsulfate de sodium (**12**)



Une solution du composé **11** (5,33 g, 39 mmol), du sulfite de sodium (14,75 g, 117 mmol) et 20 ml d'eau est agitée et chauffée au reflux pendant 6 heures. Le composé **12** est obtenu par recristallisation dans un mélange d'acétone et d'éthanol, avec un rendement de 52 % (4,09 g, 20 mmol).

RMN ¹H (D₂O) : δ 3,6 (t, 2H), 2,9 (t, 2H), 1,7-1,4 (m, 8H).

A.2.2 Synthèse du 6-(*p*-vinylbenzyloxy)hexylsulfate de sodium (**13**)



L'hydrure de sodium (0,168 g, 7 mmol) est ajouté lentement à une solution du composé **12** (5 g, 15 mmol) dans 100 mL de THF. Ce mélange est agité à reflux pendant 3 heures pour permettre la formation du sel de sodium. 0,8 mmol du NaI (0,12 g) et 0,1 mmol du bromure de dodécyltriméthylammonium (0,03 g) sont alors ajoutés au mélange. Ensuite, à l'aide d'une ampoule à addition, le chlorure vinylbenzylique (**3**) (0,853 g, 6 mmol) et l'hydroquinone (0,05 g, 0,45 mmol) dans 10 mL de THF sont ajoutés goutte à goutte au mélange réactionnel. Le mélange

réactionnel est agité et chauffé à 60 °C pendant 3 jours. Ensuite, le THF est évaporé et le résidu solubilisé dans 200 mL d'eau. Le mélange obtenu est lavé avec de l'éther éthylique (3x150 mL). Le spectre RMN de ^1H de la phase aqueuse a montré la présence du composé du départ (**12**), tandis que le spectre de la phase organique a montré les pics correspondant au composé 3 et au polymère du composé **13**.

ANNEXE B

SÉRIES DES POLYMÈRES ME ET MI ; EFFET DE L'INITIATEUR ET DU COTENSIOACTIF VP

B.1 Partie expérimentale des séries ME et MI :

Le cotensioactif utilisé dans ces deux séries est la pyridine vinylique (VP). La concentration d'AOT est de 0,2 M, la teneur en eau W de 12, le rapport en volume ajouté des comonomères S-DVB de 1/1, v/v. Pour la série ME, six échantillons sont préparés, le rapport molaire du cotensioactif à l'AOT varie entre 0 et 0,45 (tableau B.1). L'initiateur utilisé est le peroxyde de benzoyle à une concentration de 2 % en masse de la quantité ajoutée des monomères. Pour la série MI, cinq échantillons sont aussi préparés, le rapport molaire du cotensioactif à l'AOT varie entre 0 et 1,0 (tableau B.2). L'initiateur utilisé est l'AIBN à une concentration de 2 % en masse de la quantité ajoutée des monomères. Ces séries de polymères ne sont pas utilisées lors de la séparation des cations.

Tableau B.1 Échantillons préparés avec VP comme cotensioactif (série ME). $[AOT] = 0,2 \text{ M}$, $W = 12$, S-DVB (1/1, v/v) et peroxyde de benzoyle 2 % en poids des monomères (volume total = 50 mL).

Échantillons	[VP]/[AOT]	Nombre de moles	Volume VP
		VP (mmol)	(mL)
ME1	0	0	0
ME2	0,15	1,5	0,1617
ME3	0,20	2,0	0,2157
ME4	0,25	2,5	0,2696
ME5	0,35	3,5	0,3774
ME6	0,45	4,5	0,4852

Tableau B.2 Échantillons préparés avec VP comme cotensioactif (série MI). $[AOT] = 0,2 \text{ M}$, $W = 12$, S-DVB (1/1, v/v) et AIBN 2 % en poids des monomères (volume total = 50 mL).

Échantillons	[VP]/[AOT]	Nombre de moles	Volume VP
		VP (mmol)	(mL)
MI1	0	0	0
MI2	0,35	3,5	0,3774
MI3	0,45	4,5	0,4852
MI4	0,75	7,5	0,8087
MI5	1,00	10,0	1,0783

B.1 Résultats :

En utilisant un agent d'amorçage autre que l'AIBN, la superficie spécifique BET et le volume des pores varient. Dans les séries ME et MI, le cotensioactif utilisé est la pyridine de vinyle (VP). À l'exception de l'initiateur utilisé, l'AIBN étant remplacé par le peroxyde de benzoyle, les conditions de préparation des polymères de la série ME restent les mêmes que pour la série MI et que pour toutes les autres séries, c'est-à-dire : $[AOT] = 0,2 \text{ M}$; $W = 12$; S-DVB (1/1, v/v).

La série de polymères ME présente des superficies spécifiques BET et des volumes des pores plus élevés que ceux de la série MI (figures B.1 et B.2). Le polymère ME1 sans cotensioactif présente aussi une superficie et un volume de pore beaucoup plus grands que son homologue préparé avec l'AIBN (tableau B.3). Il est donc probable que l'initiateur ait une influence sur les paramètres des pores, probablement dû à l'efficacité de l'initiateur pendant la photopolymérisation en masse.

Horák *et al.* [1] ont démontré que les conditions de polymérisation, telles que la nature du solvant et l'agent de réticulation ont un effet sur la superficie spécifique des pores dans le polymère, mais que d'autres facteurs comme la concentration de l'initiateur et la température de la polymérisation n'en ont pas.

Dans notre système, la concentration d'initiateur reste plus ou moins constante par rapport à la concentration d'AIBN utilisée dans les autres séries (2 % en poids de monomères). Cependant, la vie moyenne de décomposition de l'AIBN et du peroxyde de benzoyle est différente.

1 D. Horák, F. Švec, M. Bleha, J. Kálal, *Angew. Makromol. Chem.*, **95**, 109 (1981).

La température nécessaire pour obtenir une décomposition de 50 % du peroxyde de benzoyle en une heure est de 91 °C et pour l'AIBN, de 82 °C [1]. Ceci signifie qu'à la température de polymérisation (~25 °C), l'AIBN est plus rapidement décomposé que le peroxyde de benzoyle. Par conséquent, l'utilisation de ce dernier peut laisser des bouts de chaînes qui ne réagissent pas et qui peuvent augmenter la superficie.

D'ailleurs, la figure B.2 montre que la superficie spécifique BET des polymères de la série MI est plus élevée que celle des polymères des autres séries à cause probablement de la polymérisation de VP avec le mélange de S-DVB dans la matrice polymère. La présence du cotensioactif pourrait entraîner la formation de petites cavités dans la matrice polymère, ce qui augmenterait la superficie spécifique.

La série de polymères ME présente aussi une diminution de la superficie spécifique BET ainsi que du volume de pores en fonction de la concentration du cotensioactif ; par contre, le diamètre des pores reste constant (figure B.1). Cette diminution de la superficie et du volume des pores n'est pas attribuable au changement de l'initiateur ni à la nature du cotensioactif.

1 H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley-Interscience, New York, vol. 16, p. 26, 1989.

Tableau B.3 Paramètres de pores de deux polymères sans cotensioactif ([AOT] = 0,2 M ; W = 12 ; S-DVB (1/1, v/v)) et avec différents agents d'amorçage.

Polymère	Initiateur	S_{BET} (m²/g)	V (mL/g)	D_{max} (nm)
MD1	AIBN	21,52	0,072	12,21
ME1	Peroxyde de benzoyle	77,71	0,238	11,86

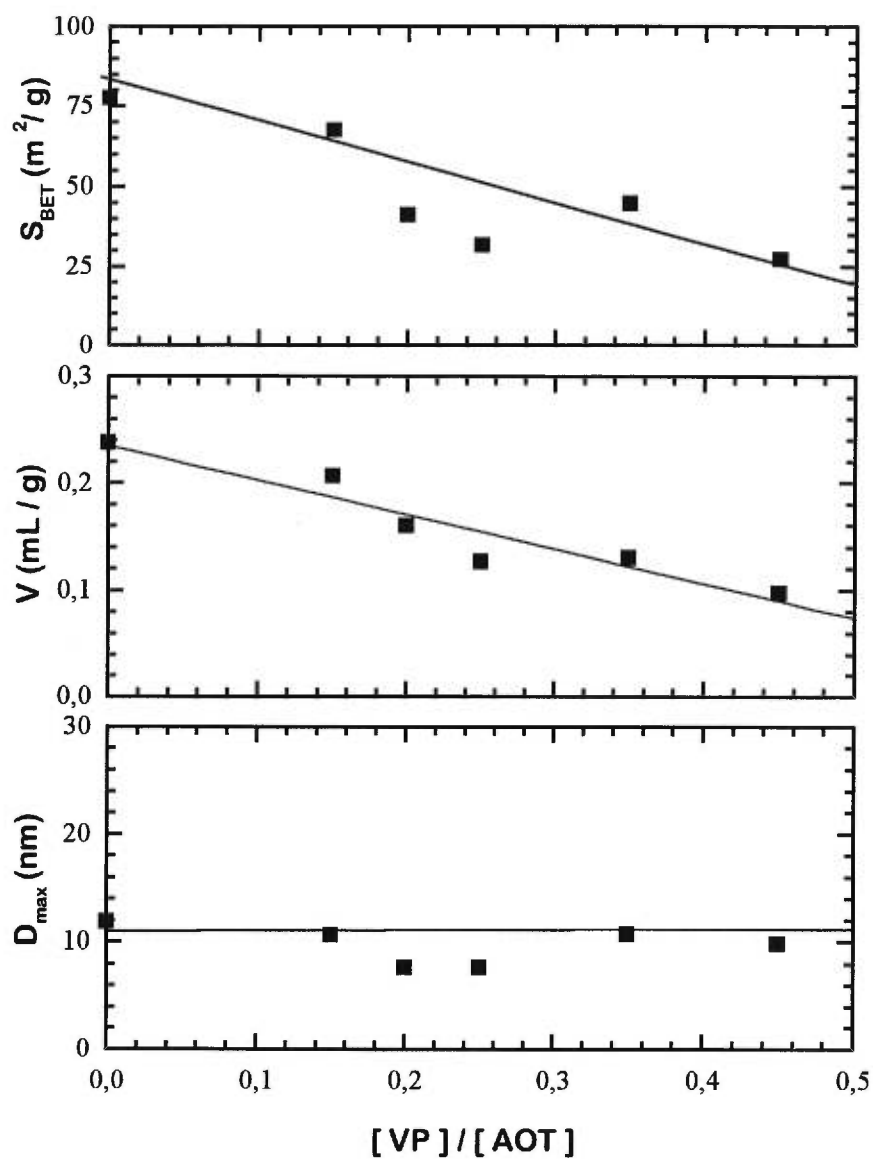


Figure B.1 Variation de la superficie spécifique BET, du volume et du diamètre maximal des pores en fonction du rapport molaire du cotensioactif pour la série ME préparée avec VP comme cotensioactif. $[AOT] = 0,2 \text{ M}$; $W = 12$; S-DBV (1/1, v/v) ; 2 % en poids de peroxyde de benzoyle.

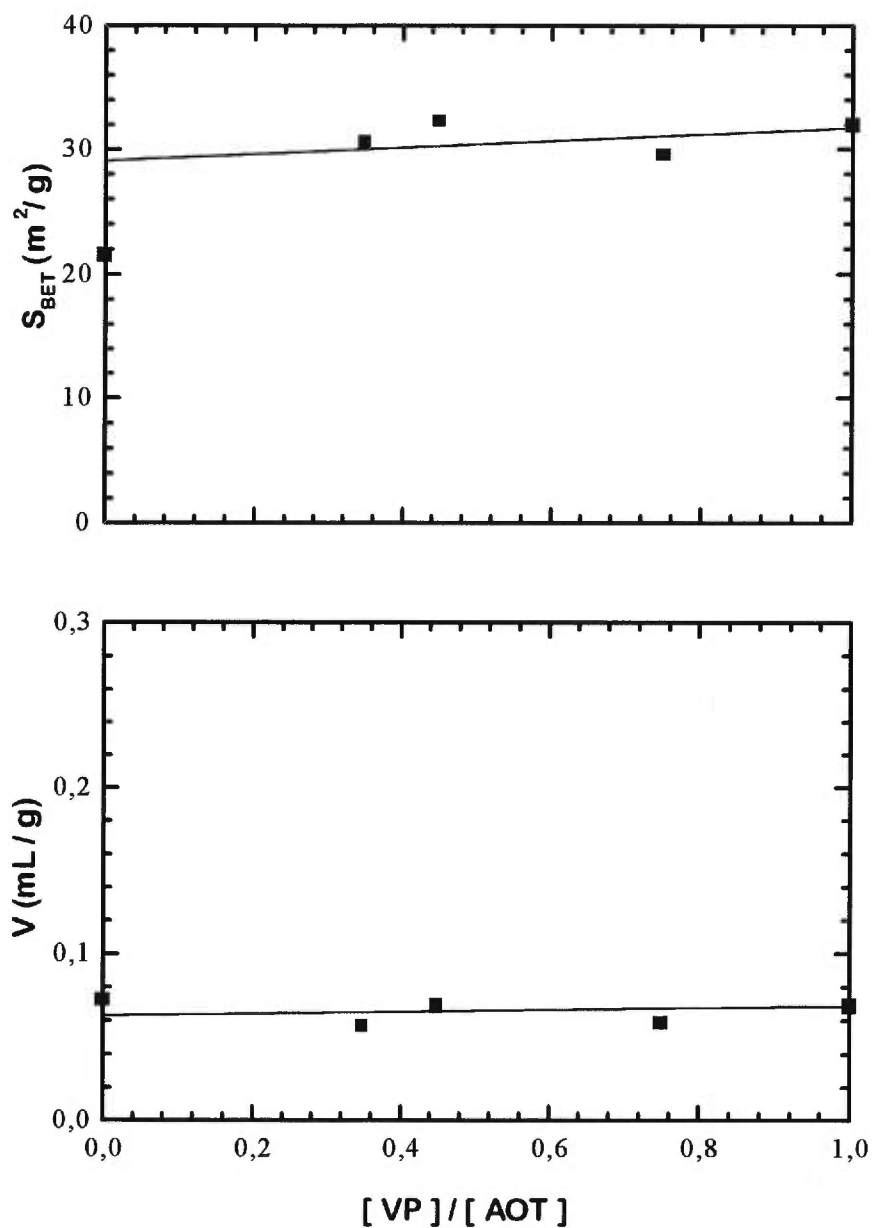


Figure B.2 Variation de la superficie spécifique BET et du volume des pores en fonction du rapport molaire du cotensioactif pour la série MI préparée avec VP comme cotensioactif. $[\text{AOT}] = 0,2 \text{ M}$; $W = 12$; S-DBV (1/1, v/v) ; 2 % en poids d'AIBN.

ANNEXE C

PARAMÈTRES PHYSIQUES DÉTERMINÉS PAR ADSORPTION GAZEUSE

C.1 Série MA (Figure 4.9)

N°	[HEMA]/[AOT]	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} (ml/g)	D _{max} (nm)
MA1	0	14,708	0,0548	18,20
MA2	0,03	13,377	01013	21,62
MA3	0,06	15,314	0,0633	18,49
MA4	0,09	14,503	0,0932	20,17
MA5	0,12	14,685	0,0665	20,99
MA6	0,15	15,626	0,0673	21,23
MA7	0,18	13,545	0,0592	20,22
MA8	0,21	16,588	0,0708	17,01
MA9	0,25	17,711	0,0643	19,05

C.2 Série MB

N°	[VBOE]/[AOT]	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} (ml/g)	D _{max} (nm)
MB1	0	21,073	0,0674	12,12
MB2	0,15	17,699	0,0773	15,54
MB3	0,25	18,180	0,0985	13,34
MB4	0,35	14,606	0,0642	17,54

C.3 Série MC (Figure 4.11)

N°	W = [H ₂ O]/[AOT]	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} (ml/g)	D _{max} (nm)
MC1	3	1,183	0,0072	8,67
MC2	6	4,512	0,0246	7,21
MC3	9	15,566	0,0769	12,65
MC4	12	13,475	0,0767	16,63
MC5	15	13,418	0,0550	15,04

C.4 Série MD

N°	[NaSS]/[AOT]	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} (ml/g)	D _{max} (nm)
MD1	0	21,519	0,0719	12,21
MD2	0,25	19,896	0,0885	14,72
MD3	0,30	20,966	0,0927	12,38
MD4	0,35	32,208	0,1062	10,29
MD5	0,40	19,910	0,0873	13,02

C.5 Série ME

N°	[VP]/[AOT]	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} (ml/g)	D _{max} (nm)
ME1	0	77,710	0,2378	11,86
ME2	0,15	67,542	0,2064	10,62
ME3	0,20	41,140	0,1599	10,71
ME4	0,25	31,817	0,1268	9,85
ME5	0,35	44,862	0,1302	7,67
ME6	0,45	27,298	0,0973	7,66

C.6 Série MG

N°	[VBOH]/[AOT]	S (m ² /g)	V (ml/g)	D _{max} (nm)
MG1	0	13,939	0,0399	8,94
MG2	0,30	17,173	0,0466	ND ¹
MG3	0,40	9,356	0,0348	4,75
MG4	0,50	15,764	0,0541	10,10
MG5	0,65	15,498	0,0545	11,98
MG6	100	31,056	0.1464	ND ¹

C.7 Série MH

N°	W = [H ₂ O]/[AOT]	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} (ml/g)	D _{max} (nm)
MH1	4	1,318	0,0034	4,01
MH2	8	15,912	0,0463	6,13
MH3	12	31,056	0,1464	10,01

ANNEXE D

SÉPARATION DES PAIRES DE CATIONS PAR CHROMATOGRAPHIE DE COLONNE

D.1 Séparation de Mg(II)-Cu(II)

Parmi les paires de cations choisis, nous avons aussi utilisé la paire de Mg(II)-Cu(II) pour tester les résines polymères comme phases stationnaires de colonnes chromatographiques.

Une solution de 6 mg/L de Cu(II) et Mg(II) est préparée afin de tester la séparation de ces cations avec les résines polymères PS-DVB, MA1, MG6, et MD5 (tableau 3.8). Celle-ci est faite à partir d'une solution de 1 g/L de Cu dans 0,3 M de HNO₃ (Fisher) et une solution de 1 g/L de MgO₂ dans une solution 0,3 M de HNO₃ (Baker). Le volume collecté d'éluant est de 2 mL pour chaque fraction. La préparation des colonnes chromatographiques est décrite dans la section 3.4.

La figure D.1 montre les résultats la quantité adsorbée de Mg(II) et Cu(II) avec les résines polymères pour une solution de pH 2. À partir de cette figure, nous pouvons remarquer que la quantité adsorbée de Mg(II)-Cu(II) augmente graduellement en fonction du volume de la phase mobile. De plus, nous n'avons pas remarqué un effet de la résine contenant le cotensioactif chargé (MD5) sur la quantité adsorbé de ces cations.

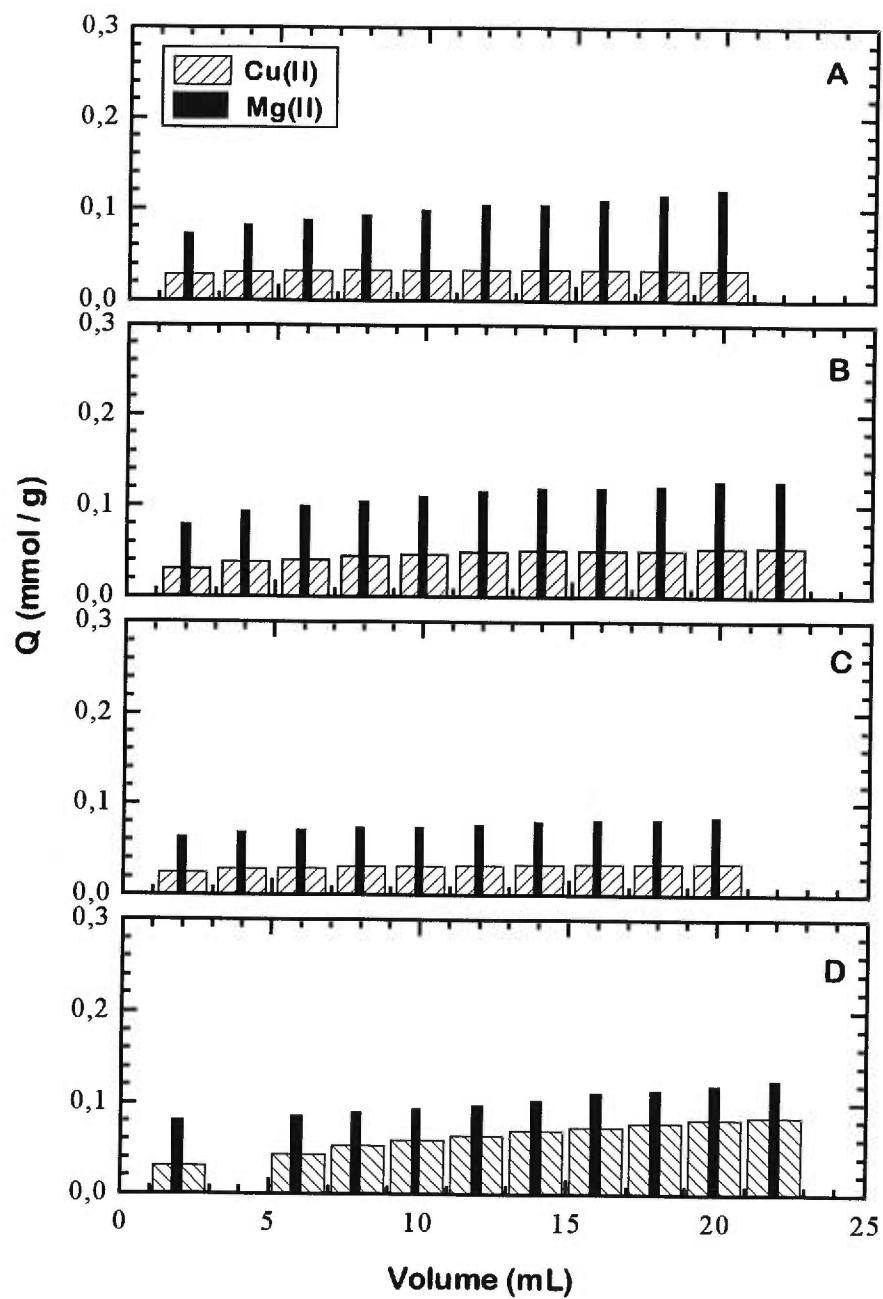


Figure D.1 Quantité adsorbée cumulative (Q) de la paire de cations Mg(II)-Cu(II) en fonction du volume de la phase mobile pour une solution au pH 2. Résines : (A) PS-DVB, (B) MA1, (C) MG6 et (D) MD5.

D.2 Résultats obtenus avec les résines polymères standards

D.2.1 Test 1 : avec un polymère sans pores (PS-DVB)

pH = 2

Volume (mL)	Conc. de Cu(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Cu(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Mg(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Mg(II) cumulative (mmol/g)
2	$2,83 \times 10^{-2}$	0,02826	$7,25 \times 10^{-2}$	0,07249
4	$2,93 \times 10^{-3}$	0,03119	$8,68 \times 10^{-3}$	0,08117
6	$9,77 \times 10^{-3}$	0,03217	$5,84 \times 10^{-3}$	0,08701
8	$9,77 \times 10^{-3}$	0,03314	$5,84 \times 10^{-3}$	0,09285
10	0	0,03314	$5,68 \times 10^{-3}$	0,09853
12	$9,77 \times 10^{-3}$	0,03412	$6,68 \times 10^{-3}$	0,10521
14	0	0,03412	0	0,10521
16	0	0,03412	$5,68 \times 10^{-3}$	0,11088
18	0	0,03412	$5,84 \times 10^{-3}$	0,11673
20	0	0,03412	$5,84 \times 10^{-3}$	0,12257

Volume (mL)	Conc. de Ca(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ca(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Zn(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Zn(II) cumulative (mmol/g)
4	--	--	$1,32 \times 10^{-3}$	0,00132
8	$1,62 \times 10^{-3}$	0,00162	$6,60 \times 10^{-3}$	0,00198
12	$8,12 \times 10^{-3}$	0,00244	$5,77 \times 10^{-3}$	0,00256
16	0	0,00244	0	0,00256
20	$8,12 \times 10^{-3}$	0,00325	$1,65 \times 10^{-3}$	0,00421
24	$1,62 \times 10^{-3}$	0,00487	$6,60 \times 10^{-3}$	0,00487
28	0	0,00487	$8,25 \times 10^{-3}$	0,00569
32	$8,12 \times 10^{-3}$	0,00569	$6,60 \times 10^{-3}$	0,00635
36	$8,12 \times 10^{-3}$	0,0065	$6,60 \times 10^{-3}$	0,00701
40	$8,12 \times 10^{-3}$	0,00731	$2,47 \times 10^{-3}$	0,00726
44	$1,62 \times 10^{-3}$	0,00893	$7,42 \times 10^{-3}$	0,008

Volume (mL)	Conc. de Ca(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ca(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Ni(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ni(II) cumulative (mmol/g)
3	$7,28 \times 10^{-3}$	0,00727	$8,30 \times 10^{-3}$	0,0083
6	$3,64 \times 10^{-3}$	0,01091	$2,77 \times 10^{-3}$	0,01106
9	$1,21 \times 10^{-3}$	0,01212	$4,84 \times 10^{-3}$	0,0159
12	$2,43 \times 10^{-3}$	0,01455	$2,07 \times 10^{-3}$	0,01798
15	$1,21 \times 10^{-3}$	0,01576	$2,07 \times 10^{-3}$	0,02005
18	$2,43 \times 10^{-3}$	0,01819	$6,91 \times 10^{-3}$	0,02074
21	$1,21 \times 10^{-3}$	0,0194	$6,91 \times 10^{-3}$	0,02143
24	$1,21 \times 10^{-3}$	0,02061	$1,38 \times 10^{-3}$	0,02282
27	0	0,02061	0	0,02282
30	$1,21 \times 10^{-3}$	0,02182	$6,91 \times 10^{-3}$	0,02351
33	$1,21 \times 10^{-3}$	0,02304	$2,07 \times 10^{-3}$	0,02558

D.2.2 Test 2 : avec un polymère poreux sans groupements fonctionnels (MA1)

Volume (mL)	Conc. de Cu(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Cu(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Mg(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Mg(II) cumulative (mmol/g)
2	$3,16 \times 10^{-2}$	0,03157	$7,89 \times 10^{-2}$	0,07887
4	$7,09 \times 10^{-3}$	0,03865	$1,58 \times 10^{-2}$	0,09469
6	$2,80 \times 10^{-3}$	0,04146	$5,92 \times 10^{-3}$	0,10061
8	$3,42 \times 10^{-3}$	0,04487	$5,92 \times 10^{-3}$	0,10654
10	$2,19 \times 10^{-3}$	0,04706	$4,36 \times 10^{-3}$	0,11089
12	$2,80 \times 10^{-3}$	0,04987	$6,70 \times 10^{-3}$	0,1176
14	$1,58 \times 10^{-3}$	0,05144	$3,06 \times 10^{-3}$	0,12065
16	0	0,05144	0	0,12065
18	$3,55 \times 10^{-3}$	0,0518	$2,79 \times 10^{-3}$	0,12345
20	$2,80 \times 10^{-3}$	0,0546	$3,84 \times 10^{-3}$	0,12728

Volume (mL)	Conc. de Ca(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ca(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Zn(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Zn(II) cumulative (mmol/g)
3	$3,56 \times 10^{-2}$	0,03559	$2,50 \times 10^{-2}$	0,02495
6	$2,03 \times 10^{-3}$	0,03762	$1,97 \times 10^{-3}$	0,02692
9	$3,05 \times 10^{-3}$	0,04067	$1,76 \times 10^{-3}$	0,02868
12	$2,03 \times 10^{-3}$	0,0427	$1,45 \times 10^{-3}$	0,03013
15	$1,02 \times 10^{-3}$	0,04372	$7,25 \times 10^{-3}$	0,03085
18	0	0,04372	$7,25 \times 10^{-3}$	0,03158
21	0	0,04372	$1,66 \times 10^{-3}$	0,03323
24	0	0,04372	0	0,03323
27	0	0,04372	$5,18 \times 10^{-3}$	0,03375
30	$2,03 \times 10^{-3}$	0,04575	$8,28 \times 10^{-3}$	0,03458
33	$3,05 \times 10^{-3}$	0,0488	$9,32 \times 10^{-3}$	0,03551

Volume (mL)	Conc. de Ca(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ca(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Ni(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ni(II) cumulative (mmol/g)
3	$1,21 \times 10^{-2}$	0,01213	$9,68 \times 10^{-3}$	0,00968
6	$2,43 \times 10^{-3}$	0,01455	$1,38 \times 10^{-3}$	0,01106
9	0	0,01455	0	0,01106
12	$2,43 \times 10^{-3}$	0,01698	$6,91 \times 10^{-3}$	0,01175
15	0	0,01698	0	0,01175
18	$2,43 \times 10^{-3}$	0,0194	0	0,01175
21	0	0,0194	$6,91 \times 10^{-3}$	0,01244
24	$1,21 \times 10^{-3}$	0,02061	$6,91 \times 10^{-3}$	0,01314
27	$1,21 \times 10^{-3}$	0,02183	$1,38 \times 10^{-3}$	0,01452
30	$1,21 \times 10^{-3}$	0,02304	$6,91 \times 10^{-3}$	0,01521
33	$1,21 \times 10^{-3}$	0,02425	$1,38 \times 10^{-3}$	0,01659

D.2.3 Test 3 : avec un polymère poreux avec des groupements fonctionnels polaires et neutres

Volume (mL)	Conc. de Cu(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Cu(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Mg(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Mg(II) cumulative (mmol/g)
2	2.45×10^{-2}	0.02453	6.20×10^{-2}	0.06197
4	3.50×10^{-3}	0.02803	6.57×10^{-3}	0.06855
6	8.76×10^{-4}	0.0289	2.35×10^{-3}	0.07089
8	2.63×10^{-3}	0.03153	3.52×10^{-3}	0.07441
10	0	0.03153	0	0.07441
12	8.76×10^{-4}	0.03241	3.29×10^{-3}	0.0777
14	8.76×10^{-4}	0.03328	3.29×10^{-3}	0.08099
16	8.76×10^{-4}	0.03416	1.88×10^{-3}	0.08287
18	0	0.03416	9.39×10^{-4}	0.0838
20	8.76×10^{-4}	0.03504	2.11×10^{-3}	0.08592

Volume (mL)	Conc. de Ca(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ca(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Zn(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Zn(II) cumulative (mmol/g)
3	4.39×10^{-2}	0.0439	2.50×10^{-2}	0.02501
6	4.08×10^{-3}	0.04798	2.54×10^{-3}	0.02756
9	5.10×10^{-3}	0.05309	2.43×10^{-3}	0.02998
12	2.04×10^{-3}	0.05513	1.35×10^{-3}	0.03133
15	3.06×10^{-3}	0.05819	1.83×10^{-3}	0.03316
18	2.04×10^{-3}	0.06024	1.71×10^{-3}	0.03487
21	0	0.06024	1.35×10^{-3}	0.03622
24	9.02×10^{-4}	0.06114	0	0.03622
27	1.02×10^{-3}	0.06216	1.23×10^{-3}	0.03745
30	1.02×10^{-3}	0.06318	6.33×10^{-4}	0.03808

Volume (mL)	Conc. de Ca(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ca(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Ni(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ni(II) cumulative (mmol/g)
3	4.20×10^{-2}	0.04196	2.82×10^{-2}	0.02818
6	1.23×10^{-3}	0.04319	1.63×10^{-3}	0.02981
9	4.94×10^{-3}	0.04813	3.25×10^{-3}	0.03306
12	1.23×10^{-3}	0.04936	0	0.03306
15	6.17×10^{-3}	0.05553	3.79×10^{-3}	0.03685
18	1.71×10^{-3}	0.05725	5.90×10^{-4}	0.03744
21	2.91×10^{-3}	0.06016	5.90×10^{-4}	0.03803
24	2.47×10^{-3}	0.06262	5.40×10^{-4}	0.03857
27	7.40×10^{-3}	0.07003	3.25×10^{-3}	0.04182
30	2.91×10^{-3}	0.07294	5.90×10^{-4}	0.04241

D.3 Résultats obtenus avec les résines polymères ayant des charges négatives

D.3.1 Test 4 : avec un polymère poreux contenant des charges négatives pH = 2 (MD5)

Volume (mL)	Conc. de Cu(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Cu(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Mg(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Mg(II) cumulative (mmol/g)
2	$3,04 \times 10^{-2}$	0,03041	$8,10 \times 10^{-2}$	0,08097
6	$1,29 \times 10^{-2}$	0,04327	$5,70 \times 10^{-3}$	0,08666
8	$9,35 \times 10^{-3}$	0,05262	$2,27 \times 10^{-3}$	0,08894
10	$6,55 \times 10^{-3}$	0,05917	$5,70 \times 10^{-3}$	0,09463
12	$5,14 \times 10^{-3}$	0,06431	$3,90 \times 10^{-3}$	0,09853
14	$5,14 \times 10^{-3}$	0,06945	$5,70 \times 10^{-3}$	0,10422
16	$4,44 \times 10^{-3}$	0,07389	$6,06 \times 10^{-3}$	0,11028
18	$4,44 \times 10^{-3}$	0,07833	$5,52 \times 10^{-3}$	0,1158
20	$3,74 \times 10^{-3}$	0,08207	$5,70 \times 10^{-3}$	0,12149
22	$3,04 \times 10^{-3}$	0,0851	$5,34 \times 10^{-3}$	0,12683

Volume (mL)	Conc. de Ca(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ca(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Zn(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Zn(II) cumulative (mmol/g)
3	$4,66 \times 10^{-2}$	0,04656	$2,78 \times 10^{-2}$	0,02779
6	$2,33 \times 10^{-2}$	0,06983	$1,28 \times 10^{-2}$	0,04059
9	$1,36 \times 10^{-2}$	0,08341	$6,72 \times 10^{-3}$	0,0473
12	$8,73 \times 10^{-3}$	0,09214	$5,35 \times 10^{-3}$	0,05265
15	$5,82 \times 10^{-3}$	0,09796	$3,78 \times 10^{-3}$	0,05643
18	$3,88 \times 10^{-3}$	0,10184	$3,26 \times 10^{-3}$	0,05969
21	$5,82 \times 10^{-3}$	0,10766	$3,57 \times 10^{-3}$	0,06326
24	$3,88 \times 10^{-3}$	0,11154	$2,42 \times 10^{-3}$	0,06567
27	$2,91 \times 10^{-3}$	0,11445	$2,73 \times 10^{-3}$	0,0684
30	0	0,11445	$3,19 \times 10^{-3}$	0,06872
33	$9,70 \times 10^{-3}$	0,11542	$1,47 \times 10^{-3}$	0,0702

Volume (mL)	Conc. de Ca(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ca(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Ni(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ni(II) cumulative (mmol/g)
3	$4,99 \times 10^{-2}$	0,0499	$2,68 \times 10^{-2}$	0,02676
6	$1,12 \times 10^{-2}$	0,06106	$1,06 \times 10^{-2}$	0,03735
9	$7,37 \times 10^{-3}$	0,06843	$6,18 \times 10^{-3}$	0,04353
12	$7,37 \times 10^{-3}$	0,0758	$2,50 \times 10^{-3}$	0,04603
15	$5,48 \times 10^{-3}$	0,08128	$1,03 \times 10^{-3}$	0,04706
18	$7,37 \times 10^{-3}$	0,08865	$1,77 \times 10^{-3}$	0,04883
21	$9,26 \times 10^{-3}$	0,09792	$2,50 \times 10^{-3}$	0,05133
24	$7,37 \times 10^{-3}$	0,10529	$1,77 \times 10^{-3}$	0,0531
27	$5,48 \times 10^{-3}$	0,11077	$2,50 \times 10^{-3}$	0,0556
30	$5,48 \times 10^{-3}$	0,11625	$2,97 \times 10^{-3}$	0,0559
33	$7,37 \times 10^{-3}$	0,12362	$1,03 \times 10^{-3}$	0,05693

pH=6

Volume (mL)	Conc. de Ca(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ca(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Zn(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Zn(II) cumulative (mmol/g)
3	$5,65 \times 10^{-2}$	0,05646	$3,61 \times 10^{-2}$	0,03613
6	$2,63 \times 10^{-2}$	0,08281	$3,61 \times 10^{-2}$	0,07226
9	$1,88 \times 10^{-3}$	0,08469	$2,64 \times 10^{-2}$	0,09863
12	0	0,08469	$2,06 \times 10^{-2}$	0,11923
15	$1,88 \times 10^{-3}$	0,08657	$1,81 \times 10^{-2}$	0,13736
18	0	0,08657	$9,06 \times 10^{-3}$	0,14642
21	0	0,08657	$1,07 \times 10^{-2}$	0,15713
24	0	0,08657	$1,07 \times 10^{-2}$	0,16784
27	0	0,08657	$9,06 \times 10^{-3}$	0,17691

Volume (mL)	Conc. de Ca(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ca(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Ni(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ni(II) cumulative (mmol/g)
3	$6,21 \times 10^{-2}$	0,06212	$3,51 \times 10^{-2}$	0,03511
6	$4,08 \times 10^{-2}$	0,10295	$2,37 \times 10^{-2}$	0,05885
9	$2,48 \times 10^{-2}$	0,1278	$1,55 \times 10^{-2}$	0,07434
12	$1,60 \times 10^{-2}$	0,14377	$9,29 \times 10^{-3}$	0,08363
15	$1,24 \times 10^{-2}$	0,1562	$8,26 \times 10^{-3}$	0,09189
18	$1,07 \times 10^{-2}$	0,16685	$7,23 \times 10^{-3}$	0,09912
21	$1,60 \times 10^{-2}$	0,18282	$7,23 \times 10^{-3}$	0,10635
24	$7,10 \times 10^{-3}$	0,18992	$5,16 \times 10^{-3}$	0,11151
27	$7,10 \times 10^{-3}$	0,19702	$4,13 \times 10^{-3}$	0,11564
30	$1,07 \times 10^{-2}$	0,20767	$6,20 \times 10^{-3}$	0,12183

**D.3.2 Test 5 : avec un polymère non poreux contenant des charges négatives
pH = 2 (Na-PSS)**

Volume (mL)	Conc. de Ca(II)		Conc. de Zn(II)	
	adsorbée (mmol/g)	cumulative (mmol/g)	adsorbée (mmol/g)	cumulative (mmol/g)
3	$3,63 \times 10^{-2}$	0,0363	$2,81 \times 10^{-2}$	0,02812
6	$3,96 \times 10^{-2}$	0,07591	$2,81 \times 10^{-2}$	0,05624
9	$3,63 \times 10^{-2}$	0,11222	$2,21 \times 10^{-2}$	0,07838
12	$2,81 \times 10^{-2}$	0,14027	$1,62 \times 10^{-2}$	0,09453
15	$2,31 \times 10^{-2}$	0,16337	$1,26 \times 10^{-2}$	0,1071
18	$2,15 \times 10^{-2}$	0,18482	$1,08 \times 10^{-2}$	0,11787
21	$2,15 \times 10^{-2}$	0,20628	$1,08 \times 10^{-2}$	0,12864
24	$2,48 \times 10^{-2}$	0,23103	$1,26 \times 10^{-2}$	0,1412
27	$2,64 \times 10^{-2}$	0,25743	$1,26 \times 10^{-2}$	0,15376

pH = 6

Volume (mL)	Conc. de Ca(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Ca(II) cumulative (mmol/g)	Conc. de Zn(II) adsorbée (mmol/g)	Conc. de Zn(II) cumulative (mmol/g)
3	$4,95 \times 10^{-2}$	0,04948	$2,40 \times 10^{-2}$	0,02402
6	$4,87 \times 10^{-2}$	0,09817	$2,40 \times 10^{-2}$	0,04804
9	$4,08 \times 10^{-2}$	0,13897	$2,40 \times 10^{-2}$	0,07206
12	$2,50 \times 10^{-2}$	0,16397	$1,48 \times 10^{-2}$	0,08689
15	$1,97 \times 10^{-2}$	0,18371	$1,20 \times 10^{-2}$	0,09894
18	$1,32 \times 10^{-2}$	0,19687	$6,02 \times 10^{-3}$	0,10496
21	$9,21 \times 10^{-3}$	0,20609	$6,49 \times 10^{-3}$	0,11145
24	$7,90 \times 10^{-3}$	0,21398	$5,56 \times 10^{-3}$	0,11701
27	$7,90 \times 10^{-3}$	0,22188	$6,95 \times 10^{-3}$	0,12396