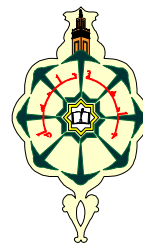


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID -TLEMCCEN

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de

Magister

(Option: Chimie et Physico-chimie Organique Macromoléculaires)

Présenté par

Chahrazed GHEZOUALI

**INTERACTIONS DES POLYELECTROLYTES COMPLEXES-
TENSIOACTIFS**

Soutenu à Tlemcen le 25.11.2010 devant la commission d'examen composée de :

M ^f Ali MANSRI	Président	Professeur	U.A.B Tlemcen
M ^{me} Esma SID-LAKHDAR	Examinatrice	Maître de conférences	U.A.B Tlemcen
M ^f Nasreddine BEKHOUCHE	Examineur	Maître de conférences	U.A.B Tlemcen
M ^f Kouider MEDJAHED	Examineur	Maître de conférences	U.A.B Tlemcen
M ^f Lahcène TENNOUGA	Encadreur	Maître de conférences	U.A.B Tlemcen

Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO)

À ma mère

À mon père

À ma sœur

À ma tante Mme Hamida Yamina

*„ Les liaisons ont plus de valeurs que les
composants, le diamant est construit
d'atomes de carbone .“*

Auteur anonyme

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Application des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen.

Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur le Professeur A. MANSRI, Directeur du (LAEPO) pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et d'avoir bien accepté d'être président du jury.

Monsieur L. TENNOUGA, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen a suivi ce travail, je lui adresse mes plus vifs remerciements pour m'avoir encadrée, conseillée et encouragée tout au long de ce travail de recherche, et également pour la confiance qu' il m'a accordée.

Je tiens aussi à remercier vivement Madame E. SID LAKHDAR née CHOUKCHOU-BRAHAM, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour sa permanente disponibilité, et pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance la plus sincère.

Je remercie également Monsieur N. BEKHOUCHE et Monsieur K. MEDJAHED Maîtres de conférences à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Z. ARRAR Chef de département de Chimie pour son aide et son soutien moral , sans oublier les membres permanents du Laboratoire: Messieurs I. BENABADJI et B. BOURAS, pour leurs aides et encouragements.

Bref, un grand merci à tous...

M^{elle} Ghezouali Chahrazed

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

P4VP:	Poly(4-vinylpyridine)
AD37:	Polyacrylamide partiellement hydrolysé
SDS:	Dodécyl sulfate de sodium
DPC:	Chlorure de N-dodécylpyridinium
τ :	Taux de fonction carboxylate ou taux d'hydrolyse
T :	Température
T_K :	Température de Krafft
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius
C_{AD37} :	Concentration massique de l'AD37
C_{P4VP} :	Concentration massique du P4VP
C_{SDS} :	Concentration massique de l' SDS
CMC :	Concentration micellaire critique
CAC :	Concentration d'agrégation critique
X_2 :	Concentration de saturation de polymère
C^* :	Concentration de recouvrement
%:	Pourcentage poids-volume
C :	Concentration en monomère
σ :	Conductivité spécifique
λ :	Conductivité molaire
λ_0 :	Conductivité molaire limite
α :	Degré de neutralisation
η :	Viscosité dynamique ou absolue
$\eta_{\text{ciné}}$:	Viscosité cinématique
$\eta_{\text{spé}}$:	Viscosité spécifique
$\eta_{\text{réd}}$:	Viscosité réduite
η_{inh} :	Viscosité inhérente
η_{rel} :	Viscosité relative
$[\eta]$:	Viscosité intrinsèque
M_v :	Masse moyenne viscosimétrique
M_w :	Masse moyenne en poids

l_b :	Longueur de Bjerrum
R :	Taille de la chaîne entière
b :	Taille d'un monomère
N :	Nombre de monomères
l :	Distance entre deux charges successives
I :	Force ionique
f :	Densité de charge de la chaîne
Z_i :	Charge partielle de la particule i
L_o :	Longueur de persistance intrinsèque
L_e :	Longueur de persistance électrostatique
L_T :	Longueur de persistance totale
ϵ_r :	Constante diélectrique relative
ϵ_0 :	Permittivité du vide
e :	Charge de l'électron
k_B :	Constante de Boltzmann
K_d :	Constante de vitesse de dissociation homolytique du catalyseur
K_i :	Constante de vitesse de l'attaque des radicaux libres
κ^{-1} :	Longueur de Debye-Hückel
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
DDL :	Diffusion de la lumière
ΔH_{mic} :	Enthalpie de formation d'une micelle
ΔS_{mic} :	Entropie de micellisation
ΔG_{mic} :	Energie de Gibbs de micellisation

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES.....	4

CHAPITRE I: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES POLYELECTROLYTES

1. Introduction.....	6
2. Propriétés générales des chaînes de Polyélectrolytes.....	6
3. Polyélectrolytes utilisés.....	9
3.1. Copolymère AD37.....	9
3.1.1. Synthèse.....	9
3.1.2. Propriétés.....	10
3.1.3. Domaine d'application.....	10
3.2. Poly(4-vinylpyridine).....	11
3.2.1. Polymérisation radicalaire.....	11
3.2.2. Caractérisations du poly(4-vinylpyridine).....	13
4. Polyélectrolytes complexes.....	14
5. Les différentes classes de complexes de polyélectrolytes.....	17
6. Complexe (AD37-P4VP).....	17
7. Conclusion.....	18
REFERENCES.....	19

CHAPITRE II: ETUDE DE L'INTERACTION POLYMERE-TENSIOACTIF

1. Généralités sur les tensioactifs.....	21
1.1. Introduction.....	21
1.2. Classification des tensioactifs.....	21

1.2.1. Tensioactifs anioniques.....	21
1.2.2. Tensioactifs neutres.....	22
1.2.3. Tensioactifs cationiques.....	23
1.2.4. Tensioactifs amphotères.....	23
1.3. Propriétés des tensioactifs.....	23
1.3.1. Adsorption aux interfaces.....	23
1.3.2. Micellisation.....	24
1.3.3. Solubilité.....	27
2. Interaction polymère tensioactif.....	27
2.1. Introduction.....	27
2.2. Concentrations caractéristiques de l'interaction polymère- tensioactif.....	28
2.2.1. Concentration d'agrégation critique.....	29
2.2.2. Concentration de saturation.....	29
2.3. Paramètres influençant la complexation polyélectrolyte-tensioactif.....	29
3. Conclusion.....	30
REFERENCES.....	31

CHAPITRE III: TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

1. Conductimétrie.....	32
1.1. Introduction.....	32
1.2. Conductivité ionique.....	33
1.3. Lois de Kohlrausch.....	34
1.4. Appareillage utilisé.....	34
2. Viscosimétrie.....	34
2.1. Introduction.....	35
2.2. Théorie.....	35
2.3. Description du viscosimètre de Ubbelohde.....	37
3. Conclusion.....	38
REFERENCES.....	39

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Introduction.....	40
2. Produits utilisés.....	41
3. Etude expérimentale.....	41
3.1. Synthèse du poly(4-vinylpyridine).....	41
3.1.1. Solvant et réactifs.....	41
3.1.2. Mode opératoire.....	42
3.1.3. Détermination de la masse molaire moyenne du P4VP.....	42
3.2. Préparation des solutions.....	43
3.2.1. Préparation de la solution du poly(4-vinylpiridine).....	43
3.2.2. Préparation de la solution du polyélectrolyte AD37.....	44
3.2.3. Préparation de la solution du tensioactif.....	44
3.2.4. Préparation de solution salée.....	45
3.3. Caractérisation physicochimique du système (AD37-P4VP-SDS).....	45
3.3.1. Caractérisations Conductimétriques.....	45
3.3.1.1. Influence du sel sur la micellisation du SDS.....	45
3.3.1.2. Influence du complexe (AD37-P4VP) sur la micellisation du SDS.....	46
3.3.1.3. Comportement conductimétrique du complexe (AD37-P4VP).....	53
3.3.1.4. Influence du SDS sur le comportement conductimétrique du complexe (AD37-P4VP).....	56
3.3.2. Caractérisations Viscosimétriques.....	61
3.3.2.1. Influence du sel sur le comportement viscosimétrique de l' SDS.....	61
3.3.2.2. Influence des concentrations du complexe (AD37-P4VP) sur le comportement viscosimétrique du système (AD37-P4VP-SDS).....	62
3.3.2.3. Influence du SDS sur le comportement viscosimétrique du système (AD37-P4VP).....	67
3.4. Mécanisme d'interaction (AD37-P4VP)-SDS.....	73
4. Conclusion.....	76
REFERENCES.....	78
CONCLUSION GENERALE.....	80

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

De tout temps, l'homme a ressenti un besoin urgent pour comprendre et entamer des recherches afin d'étudier et d'acquérir une vision scientifique des phénomènes qui se déroulent dans notre monde. A cet effet, il a donc développé et inventé des sciences tels que la chimie et la physique, mais il ne s'est pas limité à ce stade dans le but de découvrir de nouvelles propriétés de la matière, sachant que d'autres chercheurs se sont intéressés seulement à l'aspect financier, ce qui a été à l'origine de la naissance et de la production des polymères à une échelle industrielle.

Les polymères dans lesquels, les monomères se dissocient en solution pour devenir chargés tout en libérant leurs contre-ions, sont connus sous le nom de polyélectrolytes [1]. Et puisque le nombre de monomères chargés est égal au nombre de contre-ions, la solution de polymère dans l'ensemble est électriquement neutre. Ils sont employés dans un éventail d'applications techniques afin de modifier les propriétés interfaciales des particules solides et des fibres, pour stabiliser ou flocculer les dispersions et les émulsions colloïdales, et pour d'autres applications biochimiques et médicales [2-9].

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés sont des polyélectrolytes flexibles à densité de charge variable. Ainsi, l'étude de leurs propriétés a fait l'objet de nombreux travaux [10-12]. Se sont des polymères hydrosolubles utilisés dans les procédés de la récupération assistée du pétrole [13], et comme agents flocculant même dans le traitement des eaux usées, etc...[14].

Les poly(4-vinylpyridine) (s) [P4VP] ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. Ces polymères sont obtenus par polymérisation radicalaire des 4-vinylpyridines, puisque le P4VP est soluble seulement dans les solvants très polaires, les rapports sur les propriétés de solution de P4VP sont très limités [15,16].

La complexation du système (AD37-P4VP) est assurée par l'interaction acide-base entre la fonction carboxylate et l'atome d'azote du cycle pyridinique. Cette réaction dépend de la quantité de protons présents dans le milieu. L'addition des protons au système (AD37-P4VP) cause simultanément la protonation des fonctions pyridiniques et la neutralisation des ions carboxylate (COO^-) présents dans la chaîne d'AD37, pour les transformer aux fonctions pyridiniums et acides carboxyliques respectivement.

L'AD37 et le P4VP influent fortement, et dans deux sens opposés sur la viscosité du système, ce dernier est caractérisé par la formation d'une macromolécule complexe (AD37-P4VP) qui se comporte comme un simple polyélectrolyte en solution aqueuse diluée avec un

point maximum spécifique et qui correspond à des variations importantes de viscosité réduite [17].

Un tensioactif appelé aussi surfactant, est défini comme étant un composé dont la molécule possède deux parties ayant des propriétés antagonistes. Une hydrophile, soluble dans l'eau et insoluble dans l'huile, l'autre hydrophobe, soluble dans l'huile, et insoluble dans l'eau.

Ils sont utilisés dans différentes applications très importantes et particulières autant que détergents, émulsionnants, etc....

Les propriétés des tensioactifs sont dues à leurs structures. Plusieurs études [18-22] se sont intéressées au développement des nouvelles méthodes pour étudier le comportement des solutions des surfactants et l'impact des différents facteurs sur leurs propriétés.

Le tensioactif utilisé dans ce mémoire est le dodécyl sulfate de sodium (SDS), c'est un tensioactif anionique possédant des propriétés intéressantes grâce à sa structure amphiphile. Il est généralement utilisé pour augmenter la durée de vie des mousses ou comme détergent, ce qui explique sa présence dans de nombreux produits cosmétiques tels que les shampooings et les dentifrices, ainsi que dans la plupart des détergents à vaisselle et à lessive[23]. Cette molécule amphiphile a fait l'objet de plusieurs études [24-29].

Les mélanges polyélectrolytes-tensioactifs ioniques ont été étudiés intensivement durant les dernières décennies du fait de nombreuses applications de ces systèmes dans les formulations pharmaceutiques, le soin personnel et les produits alimentaires, et dans d'autres secteurs industriels. En outre, la motivation de ces études vient certainement de l'intérêt fondamental des interactions intermoléculaires et des phénomènes d'auto association [30,31]. Et plusieurs techniques physico-chimiques ont été réalisées afin de caractériser l'interaction de ces systèmes.

Le but du présent travail est d'étudier les interactions en solution aqueuse entre le tensioactif anionique dodécyl sulfate de sodium (SDS) et le complexe de polyélectrolyte (AD37-P4VP), dans une large gamme de concentration en SDS, en P4VP, et à des concentrations en AD37 allant jusqu'au dessus de la concentration de recouvrement (C^*). De même, l'effet du sel sur la concentration micellaire critique du SDS, et celui du degré de neutralisation α sur le comportement conductimétrique et viscosimétrique du mélange ont été quantifiés, afin d'aboutir aux caractérisations des propriétés de ce système et de contribuer à comprendre la relation entre ces propriétés, et la structure physicochimique de chaque constituant.

Le premier chapitre de ce mémoire résume une étude bibliographique sur les polyélectrolytes, et plus précisément sur les polyélectrolytes complexes.

Le second chapitre présente une étude bibliographique sur l'interaction polymère-tensioactif.

Dans le troisième chapitre les différentes techniques de caractérisations utilisées afin de réaliser ce travail sont clairement décrites.

Enfin, la synthèse de poly(4-vinylpyridine) et les résultats expérimentaux de la caractérisation physicochimique du système (AD37-P4VP-SDS) on fait l'objet du dernier chapitre.

REFERENCES

- [1] A.Y. Grosberg and A.R. Khokhlov, *Statistical Physics of Macromolecules*, AIP Press, New York (1994).
- [2] B.A. Bolto, D.R. Dixon, S.R. Gray, H. Chee, P.J. Harbour, L. Ngoc, A.J. Ware, The use of soluble organic polymers in waste treatment, *Water Sci. Technol.* 34,117–124 (1996).
- [3] T.G.M. van de Ven, A model for the adsorption of polyelectrolytes on pulp fibers: relation between fiber structure and polyelectrolyte properties, *Nordic Pulp Paper Res. J.* 15, 494–501 (2000).
- [4] B. Alince, F. Bednar, Role of cationic polyacrylamide in fiber-CaCO₃ pigment interactions, *J. Appl. Polym. Sci.* 88, 2409–2415 (2003).
- [5] M. Castelnovo and J.F. Joanny, *Langmuir* 16, 7524 (2000).
- [6] N. Boussalem, Magister, Tlemcen, Algérie (2006).
- [7] L. Vanghrchakian, Thèse de Doctorat, Paris VI, France (2003).
- [8] R.V. Klizling and R. Streit, *International Structure of Polyelectrolytes multilayers Hand Book of Polyelectrolytes and their application*, Steven Ranch CA USA 1, 313 (2002).
- [9] G. Decher, *la science* 5330, 1232 (1997).
- [10] M. Mandel, T. Odijk, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 35, 75 (1984).
- [11] S.K. Saha, *J. of polym.* (2007).
- [12] Y. Feng, *J. of polym.* 46, 9283 (2005).
- [13] N. Troung Dinh, Thèse de Doctorat, Strasbourg, France (1984).
- [14] M.H. Yang, *Polym. Degrad. Stab* 68, 451 (2000).
- [15] J.B. Berkowitz, M. Yamin, and R.M. Fuoss, *J. Polym. Sci.* 25, 69 (1958).
- [16] M. Yoshida, N. Sakamoto, K. Ikemi, and S. Arichi. *Bull, Chem. Sot. Jpn.* 65, 3108 (1992).
- [17] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, *Polymer Bulletin* 61, 771–777 (2008).
- [18] M.J. Rosen, A.W. Cohen, M. Dahanayake and X. Hua, *J. Phys. Chem.* 86, 541 (1982).
- [19] K. Shinoda, M. Kobayashi and N. Yamaguchi, *J. Phys. Chem.* 91, 5292 (1987).
- [20] J.M. Rio, G. Prieto, F. Sarmiento and V. Mosquera, *Langmuir* 11, 1511 (1995).
- [21] J.E. Desnoyers, G. Caron, S. Beaulieu and G. Perron, *Langmuir* 11, 1905 (1995).
- [22] J. Eastoe, P. Rogueda, D. Shariatmadaria and R. Heenan. *Colloids and Surfaces* 117, 215 (1996).
- [23] k. Bekkour, M. Lounis, *Rhéologie* 6, 38–44 (2004).
- [24] Gilat Nizri, Serge Lagerge, Alexander Kamyshny, Dan T. Major, Shlomo Magdassi,

- Journal of Colloid and Interface Science 320, 74–81 (2008).
- [25] Mandeep Singh Bakshi , Aman Kaura , J.D. Miller , V.K. Paruchuri, Journal of Colloid and Interface Science 278, 472–477 (2004).
- [26] A. Kellarakis, C. Chaibundit , M.J. Krysmann, V. Havredaki , K. Viras , Ian W. Hamley, Journal of Colloid and Interface Science 330, 67– 72 (2009).
- [27] Neda Beheshti, Kaizheng Zhu, Anna-Lena Kjoniksen, Bo Nyström, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 328, 79–89 (2008).
- [28] Jaroslav M. Katona , Verica J. Sovilj, Lidija B. Petrovic, Carbohydrate Polymers 79, 563– 570 (2009).
- [29] Jaroslav M. Katona , Verica J. Sovilj, Lidija B. Petrovic, Carbohydrate Polymers 74, 193–200 (2008).
- [30] P. Linse, L. Picullel, P. Hansson, Polymer–surfactant systems, Surfactant Science Series Marcel Dekker, Chapter 5 (1998).
- [31] L. Picullel, B. Lindman, G. Karlström, Polymer–surfactant systems, Surfactant Science Series Marcel Dekker, Chapter 3 (1998).

CHAPITRE I

Rappels bibliographiques sur les Polyélectrolytes

1. Introduction

Les polyélectrolytes sont des polymères qui portent des groupes ionisables. Ces derniers se dissocient dans un solvant polaire tel que l'eau, ce qui a pour effet de rendre le polymère chargé tout en libérant des contre-ions en solution. Ainsi, le comportement des polyélectrolytes emprunte à la fois aux polymères et aux électrolytes (sels).

L'existence des charges confère aux solutions de polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques remarquables qui donnent lieu à de nombreuses applications industrielles.

On peut citer par exemple les propriétés épaississantes et gélifiantes dans l'eau, utilisées dans la fabrication des mousses alimentaires ou dans la récupération du pétrole, ou encore les propriétés de rétention d'eau des gels, utilisés dans les couches pour bébés. Le champ d'application de ces systèmes est donc très vaste et s'étend encore à des secteurs comme la médecine, la cosmétologie, l'agro-alimentaire ou la papeterie.

Bon nombre de polymères solubles dans l'eau utilisés dans l'industrie, comme l'acide polyacrylique ou le polyacrylamide partiellement hydrolysé, sont des polyélectrolytes. D'autre part, on trouve de nombreux exemples de polyélectrolytes au sein du monde vivant : l'ADN, les protéines et les polysaccharides, etc....

Si les propriétés macroscopiques des polyélectrolytes sont beaucoup utilisées depuis longtemps, leur comportement à l'échelle microscopique est mal compris. La théorie, en particulier, est difficile: aux interactions à courte portée (volume exclu, van der Waals) viennent s'ajouter des interactions à longue portée (interactions électrostatiques) qui peuvent être écrantées à moyenne échelle par la présence d'ions libres en solution ou à courte échelle par des effets de localisation des contre-ions sur la chaîne (condensation, adsorption). On a ainsi de nombreuses compensations énergétiques partielles qui sont autant de complications.

La diversité de ces interactions, en particulier en régime semi dilué (où les chaînes sont interpénétrées) se caractérise par une grande quantité de longueurs caractéristiques qui interviennent pour paramétrer les systèmes.

2. Propriétés générales des chaînes des polyélectrolytes

Les propriétés des polyélectrolytes dépendent en premier lieu du solvant dans lequel ils se trouvent. Le solvant est caractérisé par sa longueur de Bjerrum l_b (équation 1): c'est la distance à partir de laquelle l'énergie électrostatique entre deux charges est compensée par l'énergie thermique.

$$l_b = e^2 (4\pi\epsilon_r \epsilon_0 K_B T) \quad (1)$$

(e est la charge élémentaire, ϵ_r la constante diélectrique relative, ϵ_0 la permittivité du vide, k_B la constante de Boltzmann et T la température ; $l_b = 7,12 \text{ \AA}$ dans l'eau à 25°C).

La longueur de Debye-Hückel κ^{-1} est la distance à partir de laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées en présence de sel.

$$\kappa^{-1} = (4\pi l_b I)^{-1/2} \quad (2)$$

où I est la force ionique donnée par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (3)$$

z_i et c_i sont respectivement la valence et la concentration de l'espèce i ; $\kappa^{-1} = 100 \text{ \AA}$ pour 1mM de sel).

Les polyélectrolytes peuvent être de plusieurs sortes. Ils sont dits fortement chargés quand une importante proportion de monomères est chargée. Dans le cas contraire, ils sont faiblement chargés. Une autre appellation, à ne pas confondre avec la précédente, est celle du polyélectrolyte fort ou faible. Elle qualifie la facilité avec laquelle les groupes ionisables se dissocient. Un polyélectrolyte faible possède en guise de groupes ionisables des acides faibles. Par conséquent, son taux de dissociation dépendra du pH. En revanche, un polyélectrolyte fort a pour groupes ionisables des acides forts qui sont dissociés pour une gamme de pH étendue.

A dilution infinie, toutes les chaînes de polyélectrolytes tendent à être fortement étendues. Le modèle du « blob électrostatique » a été introduit par de Gennes en 1979 pour rendre compte de cette conformation. Pour une chaîne faiblement chargée en solvant thêta, il existe une longueur D_e en-dessous de laquelle les interactions électrostatiques sont faibles et la chaîne conserve un comportement gaussien. En revanche, au-delà de D_e , les blobs ressentent une répulsion électrostatique de la part des autres blobs, et la chaîne prend la forme d'une succession de blobs alignés (figure1). La taille et le nombre de monomères des blobs dépendent uniquement de la densité de charge f de la chaîne. La taille de la chaîne entière R varie linéairement avec le nombre de monomères :

$$R \approx Nb^{2/3}(f^2 l_b)^{1/3} \quad (4)$$

avec N le nombre de monomères, b la taille du monomère, f la densité de charge de la chaîne.

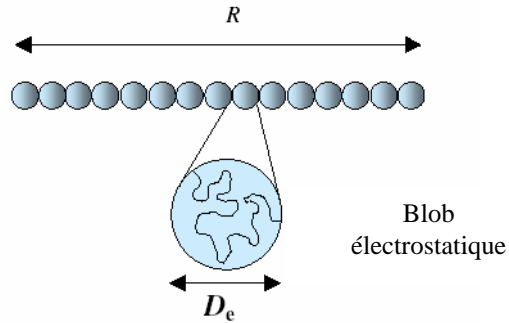


Figure 1 : Modèle du « blob électrostatique » introduit par de Gennes (1979)

Quand le sel est ajouté à la solution, les charges peuvent être écrantées. Lorsque la longueur de Debye devient de l'ordre de la taille du blob électrostatique, les chaînes adoptent la même conformation que des chaînes neutres en bon solvant.

Dans le cas de chaînes fortement chargées et pour une quantité de sel plus faible, la répulsion tend à étendre si bien les chaînes qu'il n'y a plus de blob électrostatique. Dans ce cas, la répulsion électrostatique affecte directement la longueur de persistance. Odijk d'une part [1], et Skolnick et Fixman [2] d'autre part ont suggéré les premiers que la longueur de persistance totale des polyélectrolytes L_T est la somme de leur longueur de persistance sans charge L_0 et d'une longueur de persistance électrostatique L_e qui varie comme le carré de la longueur de Debye

$$L_T = L_0 + L_e \quad (5)$$

$$L_e = \frac{\zeta^2}{4\kappa^2 l_b} \quad \text{si} \quad \zeta < 1 \quad (6)$$

$$L_e = \frac{1}{4\kappa^2 l_b} \quad \text{si} \quad \zeta \geq 1 \quad (7)$$

Pour les polyélectrolytes fortement chargés, il faut prendre en compte le phénomène de condensation des contre-ions sur la chaîne. Ce dernier dépend de la compétition entre le gain en énergie électrostatique et la perte d'entropie des contre-ions. Au-delà d'une charge critique par unité de longueur : $\zeta_c = l_b^{-1}$, les contre-ions ne se dispersent plus uniformément en solution mais sont confinés dans le proche voisinage de la chaîne maintenant sa charge effective : $\zeta_{eff} = \zeta_c$.

Selon Manning et Oosawa [3,4] les contre-ions sont divisés en 2 groupes en équilibre chimique : les contre-ions libres en solution et ceux qui sont condensés autour de la chaîne. Ces derniers conservent une certaine mobilité le long de la chaîne. Ainsi, la couche qui en résulte est polarisable, ce qui peut engendrer des interactions attractives similaires aux forces de van der Waals entre molécules polarisables. Ces interactions sont importantes en particulier quand la longueur de Bjerrum est élevée ainsi qu'en présence d'ions multivalents.

Des expériences en régime semi-dilué ont montré la formation d'agrégats dont l'origine pourrait être cette interaction attractive.

3. Polyélectrolytes utilisés

Les polyélectrolytes utilisés dans ce travail sont le polyacrylamide partiellement hydrolysé [AD37] et le poly(4-vinylpyridine) [P4VP].

3.1. Copolymère AD37

3.1.1. Synthèse

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés ou les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique peuvent être obtenus, soit par hydrolyse basique du polyacrylamide, soit par copolymérisation de l'acide acrylique et de l'acrylamide. Ce sont des polyélectrolytes de faible densité de charge. La littérature permet de prévoir que ces deux types de réactions conduiront à des polymères dont la microstructure ou la répartition des unités monomères le long de la chaîne est différente. Par ailleurs, il est évident que les interactions avec les contre-ions pour un polyion faiblement chargé, doit dépendre non seulement de la densité moyenne de charge mais aussi de la répartition des charges le long de la chaîne, de même les propriétés de stabilité et de conformation qui en découlent [5].

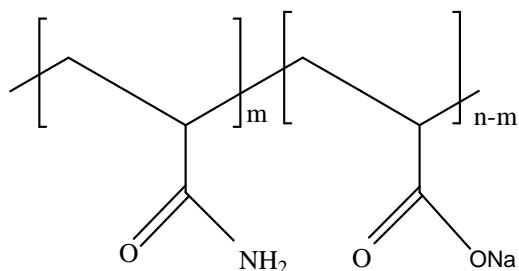


Figure 2 : Structure chimique du polyacrylamide partiellement hydrolysé

3.1.2. Propriétés

Le taux de fonction carboxylate ou le taux d'hydrolyse est donné par :

$$\tau = \frac{n - m}{n} \quad (8)$$

Où m représente le nombre de motif de l'acrylamide

n : le nombre de motif total du copolymère

$n-m$: le nombre de motif de l'acide acrylique

Le taux de fonction carboxylate peut prendre des valeurs de 0, c'est le cas de polyacrylamide, et 1 dans le cas de polyacrylate (PA) ou l'acide polyacrylique (PAA).

Ainsi, il existe une série de copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide qui dépendent des taux de fonction carboxylate, par exemple pour les copolymères nommés AD10, AD17, AD27, AD60, etc... ont des taux de fonction carboxylate déterminées par RMN du ^{13}C et potentiométrie, égaux respectivement à 0,015; 0,7; 0,17; 0,35; etc.... [5].

Le copolymère AD37 utilisé dans ce travail a été fourni par la société Rhône-Poulenc. Son taux d'hydrolyse est de 0,27, déterminé par RMN ^{13}C et par potentiométrie. Sa masse macromoléculaire $M_w = 5.10^6$ g/mole, estimée par diffusion de lumière.

En général, ce copolymère appartient à la famille des polymères vinyliques et leur groupement amide et carboxylate leurs confèrent une grande solubilité dans l'eau [6].

3.1.3. Domaine d'application

Ils sont parmi les polymères hydrosolubles les plus utilisés dans les procédés de récupération secondaire du pétrole comme agent épaississant, pour abaisser la mobilité de la

phase aqueuse par rapport à la phase huileuse. On peut ainsi augmenter la production d'un puits en récupérant une partie de l'huile inaccessible par les procédés classiques [7, 5,8].

Ils sont aussi utilisés dans différents autres procédés industriels tels que la floculation, coagulation, agent de séchage, etc....

Leur utilisation se heurte à un certain nombre de problèmes tels que les phénomènes de précipitations et d'agrégation dus à leur interaction avec les cations souvent présents dans les gisements.

3.2. Poly(4-vinylpyridine)

Les poly(4-vinylpyridine) (s) (P4VP) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine en présence de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine) (s).

Ces polymères sont obtenus par polymérisation anionique ou radicalaire des 4-vinylpyridines, puisque le P4VP est soluble seulement dans les solvants très polaires, les rapports sur les propriétés de solution de P4VP sont très limités [9].

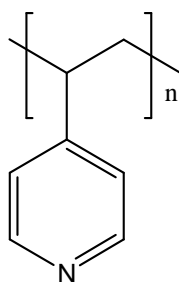


Figure 3 : Structure chimique du poly(4-vinylpyridine)

3.2.1. Polymérisation radicalaire

Les amorceurs radicalaires sont capables de provoquer la polymérisation des monomères porteurs d'une double liaison tels que les vinylpyridines, à l'inverse de la très haute sélectivité observée pour les amorceurs anioniques ou cationiques.

Les espèces radicalaires sont électriquement neutres et n'exigent donc pas de conditions particulières pour attaquer les liaisons et pour stabiliser les espèces radicalaires en phase de propagation. La stabilisation par résonance du radical responsable de la propagation se produit avec pratiquement tous les substituants. La polymérisation radicalaire comporte trois étapes classiques:

- l'amorçage
- la propagation
- la terminaison.

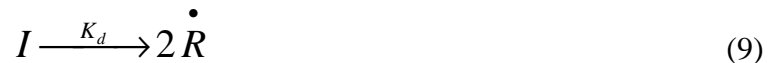
➤ **Etape d'amorçage**

L'amorçage est une étape importante en polymérisation radicalaire, il peut se faire suivant 4 formes possibles

- amorçage chimique
- amorçage photochimique
- amorçage radiochimique
- amorçage thermique

Concernant la polymérisation du poly(4-vinylpyridine) nous avons utilisé l'amorçage thermique du peroxyde de benzoyle.

Dans cette étape initiale, on assiste à la formation du radical par dissociation de l'initiateur et la réaction de ces radicaux avec les premiers monomères. Ces deux étapes sont estimées par les deux constantes de vitesse K_d et K_i respectivement.



Où K_d constante de vitesse de dissociation homolytique du catalyseur



Où M représente le monomère et K_i la constante de vitesse de l'attaque des \dot{R} aux premiers monomères.

➤ **Etape de propagation**

La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères M_1 . Chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus.

Les additions successives peuvent être représentées par :



Et plus généralement par :



Où K_p est la constante de vitesse de propagation.

➤ Etape de terminaison

La terminaison se produit par la disparition des radicaux par réactions radicalaires ou par réactions de dismutations bimoléculaires, et autres.



La dismutation consiste en un transfert d'un atome d'hydrogène situé en β du centre radicalaire sur un autre radical. Ceci engendre la formation de deux molécules de polymère, l'une saturée et l'autre portante d'une insaturation terminale.

3.2.2. Caractérisations du poly(4-vinylpyridine)

Les caractérisations par résonance magnétique nucléaire du proton et par infrarouge sont regroupées sur les tableaux 1 et 2.

Structure	δ (ppm), intensité	Attributions
	(8.3, m, 2H) (6.7, m, 2H) (1.1-2.3, m, 3H)	Ha Hb Hc et Hd

Tableau 1 : Analyse RMN 1H du poly(4-vinylpyridine)

Absorption ($\bar{\nu}$ cm ⁻¹)	Attributions
1631	-C=N-
1414-1502	Cycle aromatique
2919	C-H aliphatique
994-1040	C-C aliphatique

Tableau 2 : Analyse IR du poly (4-vinylpyridine)

4. Polyélectrolytes complexes

Une propriété très intéressante des polyélectrolytes est leur capacité de former des complexes avec les polyélectrolytes des charges opposées, un processus qui est connu pour être important dans les systèmes biologiques aussi [10]. La formation, les propriétés et les applications de tels complexes de polyélectrolyte (figure 4) ont été décrites en un grand nombre de livres et des revues [10-15].

Toutes ces propriétés sont connues pour être influencées non seulement par la composition chimique des polymères (poids moléculaires, densité de charge, etc...), mais également par des conditions expérimentales secondaires comme les concentrations en polymères avant de se mélanger, leur rapport du mélange et la concentration ionique de la solution.

D'abord, une interaction enthalpique favorable entre segments de polymère peut rendre la complexation faisable [16-18].

Avec la complexation des polyélectrolytes, une situation complètement différente existe. Les échanges enthalpiques sont habituellement petits et dans certains cas positifs, excepté quand une réaction exothermique a lieu lors de la complexation, comme la formation des liaisons hydrogènes entre les polyacides faibles et les polybases faibles [19].

La perte d'entropie des chaînes de polymère est compensée principalement par la libération des contre-ions de faible masse molaire et par une faible interaction des molécules de solvant (interactions hydrophobes), signifiant qu'une augmentation nette d'entropie est la force d'entraînement du processus mis en jeu [10].

Ceci implique également que le complexe ne dissociera pas aux températures élevées. Le caractère des interactions coulombiennes à longues portées fournira aux polyélectrolytes une grande marge pour la formation de complexes au sujet de leur composition chimique, stéréorégularité et l'arrangement relatif.

Le terme « structure brouillée d’oeuf » (figure 4) est une description très imaginaire de la morphologie actuelle du complexe [11]. Ce qui a été formé juste après le mélange des deux polyélectrolytes. Dans de tels complexes, principalement la compensation aléatoire des charges a été trouvée, et dans la plupart des cas, cette situation changera à peine une fois que le complexe sera formé [13].

Bien que l'ordre ne soit pas une condition préalable pour la formation du complexe de polyélectrolyte, des systèmes hautement ordonnés peuvent être formés dans ce cas [20-22].

Il est cru qu'initialement un complexe amorphe est formé (cinétiquement déterminé) qui peut être partiellement et lentement réorganisé à une structure ordonnée et thermodynamiquement favorisée (figure 4.a) [10,13]. Même la formation des particules de polyélectrolytes complexes macroscopiquement anisotropique (comme les fibres, figure 4.b) en solutions très diluées a été reportée [10, 23,24].

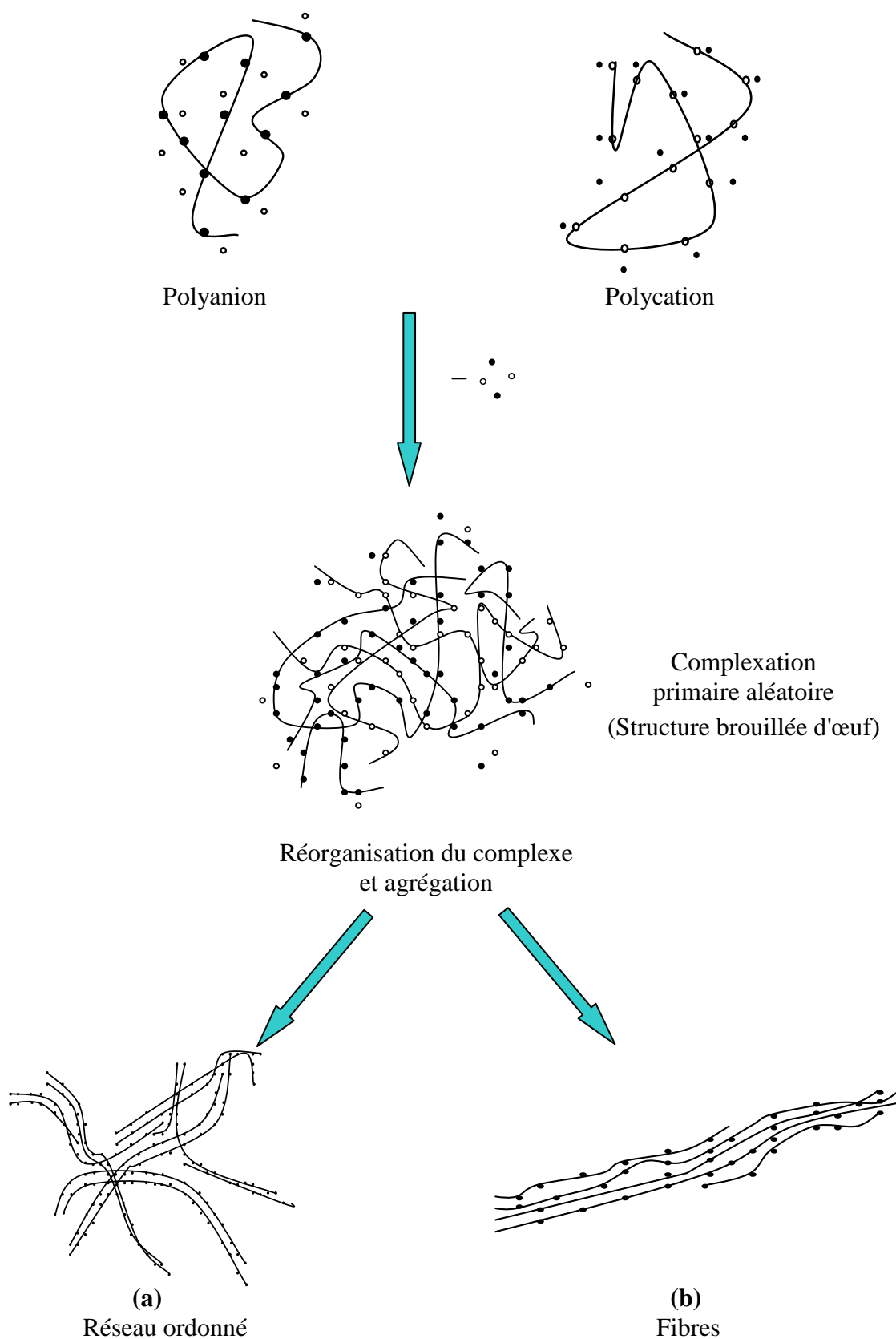


Figure 4 : Schéma représentant la formation du complexe de polyélectrolyte

5. Les différentes classes de complexes de polyélectrolytes

Les complexes de polyélectrolytes peuvent être classés selon la nature de leur constituant polymère. Il existe quatre classes de complexes de polyélectrolytes en dehors de ceux composés de biopolymère.

Les différents exemples de complexes de polyélectrolytes qui sont formés à partir de forces électrostatiques peuvent être résumés comme suit :

- Les acides polymériques peuvent former des complexes par un transfert de protons aux polymères basiques complémentaires résultant en une paire polycation-polyanion. Par exemple, les polycarboxylates synthétiques peuvent former de tels complexes avec le polyéthylène imine [25].

- Similairement, les sels d'acides polymériques (ex : polyélectrolyte anionique) peuvent s'associer via des interactions électrostatiques avec des polyélectrolytes de charges opposées (polyélectrolytes cationiques) [24,26]. Un autre exemple simple de ce type de complexe est l'association du polystyrène sulfonate de sodium avec le chlorure de polyvinyltriméthyl ammonium.

- En plus des complexes interpolymères, les complexes intrapolymères de polyampholytes ont également été largement étudiés. Dans ces systèmes, les complexes peuvent être formés entre les constituants de charges opposées sur la même chaîne de polymère ou encore sur la même unité monomère.

- Finalement, les polyélectrolytes en solution peuvent être liés entre eux par des ions multivalents pour former des gels.

Les interactions électrostatiques sont considérablement plus fortes que les liaisons hydrogènes, par conséquent, les complexes de polyélectrolytes montrent des propriétés chimiques et physiques uniques.

Les propriétés et les applications potentielles des complexes sont rapportées par différents auteurs [27].

6. Complexe (AD37-P4VP)

La complexation du système (AD37-P4VP) est assurée par l'interaction acide-base entre la fonction carboxylate et l'atome d'azote du cycle pyridinique. Cette réaction dépend de la quantité de proton présent dans le milieu. L'addition des protons au système (AD37-P4VP) cause, en même temps, la protonation des fonctions pyridines et la neutralisation des carboxylate (COO^-) présents dans la chaîne d'AD37, pour les transformer respectivement, en ions pyridiniums et en fonctions carboxyliques

L'AD37 et le P4VP influent fortement, et dans deux sens opposés sur la viscosité du système, ce dernier est caractérisé par la formation d'une macromolécule complexe (AD37-P4VP) qui se comporte comme un simple polyélectrolyte en solution aqueuse diluée avec un point maximum spécifique (en fonction du degré de neutralisation) et qui correspond à des variations importantes de viscosité réduite [28].

7. Conclusion

En ce chapitre une description phénoménologique des complexes de polyélectrolyte est donnée, essayant de fournir des informations suffisantes au sujet de leurs propriétés chimiques et physiques pour donner au lecteur une impression de leur nature complexe mais très intéressante.

De nombreuses études montrent que l'on peut utiliser les interactions moléculaires (électrostatiques, liaisons hydrogène etc.) afin d'obtenir des complexes présentant des propriétés spécifiques. Cependant, ces systèmes sont souvent mal compris au niveau moléculaire et les effets sont principalement étudiés à des échelles macroscopiques.

Actuellement, il y a un intérêt accru pour les complexes de polyélectrolytes qui proviennent de leurs applications potentielles du soin personnel aux industries pétrolières.

REFERENCES

- [1] T. Odijk, A.C. Houwaart, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 16, 477 (1978).
- [2] J. Skolnick, M. Fixman, *Macromolecules* 10 (5), 944–948 (1977).
- [3] G.S. Manning, *J. Chem. Phys.* 51, 924 (1969).
- [4] F. Oosawa, *Polyélectrolytes*, Marcel Dekker, New York (1971).
- [5] N. Truong Dinh, Thèse de doctorat, Strasbourg, France (1984).
- [6] M. Kulicke, R. Kniewske, J. Klein, *Prog. Polym. Sci.* 8 (1982).
- [7] L. Tennouga, Thèse de doctorat, Tlemcen, Algérie (2007).
- [8] H. Ouar, TR. Wildeman and ED. Sloan, The formation of natural Gas Hydrates in Water-Based Drilling Fluids *Trans I. Chem. E. A:*70 (1992).
- [9] J.B. Berkowitz, M. Yamin, and R. M. Fuoss, *J. Polym. Sci.* 28, 69 (1958).
- [10] E. Tsuchida and K. Abe, chapter 5 in "Developments in ionic polymers-2", Eds. A. Wilson and S. Prosser (1986).
- [11] A.S. Michaels, *Ind. Eng. Chem* 57, 32 (1965).
- [12] E.A. Bekturov and L.A. Bimendina, *Adv. Polym. Sci.* 41, 99 (1981).
- [13] B. Philipp, H. Dautzenberg, K.J. Linow, J. Kotz and W. Dawydoff, *Prog. Pol. Sci.* 14, 91 (1989).
- [14] J. Smid and D. Fish, in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 2nd Edn. Wiley, Chichester 11, 720 (1988).
- [15] M.J. Lysaght, chapter 6 in 'Ionic Polymers', Applied Science Publishers, London (1975).
- [16] F. Bosscher, Thesis, University of Groningen (1981).
- [17] J. Spevacek, B. Schneider, *Adv. Coll. Interf. Sci.* 27, 81 (1987).
- [18] E. Schomaker, Thesis, University of Groningen (1988).
- [19] H.T. van de Grampel, Thesis, University of Groningen (1990).
- [20] E. Tsuchida, K. Abe and M. Honma, *Macromolecules* 9, 112 (1976).
- [21] V.A. Kabanov, O.V. Kargin and M.V. Ulyanova, *J. Pol. Sci., Pol. Chem. Ed.* 14, 2351 (1976).
- [22] J.C. Salomone, S. Poulin, A.C. Watterson and A.P. Olson, *Polymer* 20, 611 (1979).
- [23] A. Nakajima, *J. Macromol. Sci. B*17 (4), 7 15 (1980).
- [24] V.A. Kabanov and A.B. Zezin, *Pure Appl. Chem.* 56(3), 343 (1984)
- [25] K. Abe, E. Tsuchida, *Macromol. Chem.* 176, 803 (1975).
- [26] A.S. Michaels, L. Mir et N.S. Schneider, *J. Phys. Chem.* 69, 1447 (1965).

[27] A. Negadi, Thèse de doctorat, Tlemcen, Algérie (2000).

[28] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, *Polymer Bulletin* 61, 771–777 (2008).

CHAPITRE II

Etude de l'interaction Polymère-Tensioactif

1. Généralités sur les tensioactifs

1.1. Introduction

Durant les années 20 et 30, les développements en chimie ont permis des progrès dans le domaine des tensioactifs et des détergents en augmentant le nombre de familles de matériaux utilisables.

Très importants aux niveaux économique et commercial, mais aussi les applications aussi diverses que les produits pharmaceutiques et la récupération du pétrole brut qui ont accentué la nécessité de compréhension et de manipulations d'interfaces par le biais de l'action de tensioactifs.

Pour avoir une définition assez claire, il est facile d'envisager que les tensioactifs sont des molécules aux propriétés spécifiques : détergente, mouillante, et solubilisante, etc..., grâce à leur structure amphiphile puisqu'ils possèdent d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire) comme illustré sur la figure 1.

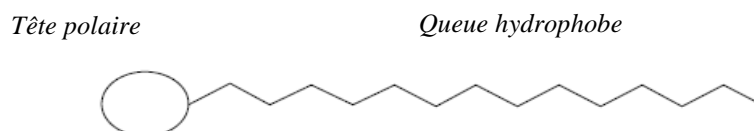


Figure 1 : Schéma simplifié d'un tensioactif

1.2. Classification des tensioactifs

Il existe quatre grandes classes de tensioactifs : les anioniques, les nonioniques, les cationiques et les amphotères.

1.2.1. Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques se dissocient en un anion amphiphile, et un cation, qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. A ce type appartiennent les détergents synthétiques comme les alkylbenzène sulfonates, les sels de sodium d'acides gras, les agents moussants comme le lauryl sulfate, les humectants du type sulfosuccinate, et les dispersants du type lignosulfonate, etc....

Le tensioactif qui a été utilisé dans le présent travail est le dodécyl sulfate de sodium (SDS). Il s'agit d'un tensioactif anionique, sa molécule est constituée d'une chaîne aliphatique

hydrocarbonée avec 12 atomes de carbone, et d'une tête polaire formée d'un groupement sulfate. La tête polaire se dissocie dans l'eau, le groupement reste attaché à la chaîne, tandis que le contre-ion Na^+ est libéré en solution. Cette molécule a une masse molaire de 288,38 g/mole et une concentration micellaire critique (C.M.C) de 8×10^{-3} mole/l (concentration au-dessus de laquelle on forme des micelles). La structure du SDS est représentée sur la figure 2. Ce surfactant est généralement utilisé pour augmenter la durée de vie des mousses ou comme détergent, ce qui explique sa présence dans de nombreux produits cosmétiques tels que les shampoings et les dentifrices ainsi que dans la plupart des détergents à vaisselle et à lessive [1,2].

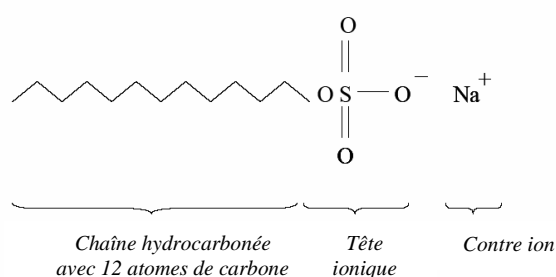


Figure 2 : Formule de la molécule de dodecyl sulfate de sodium (SDS)

1.2.2. Tensioactifs nonioniques

En solution aqueuse ils ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe hydrophile du type alcool, phénol, ester, éther ou même amide. Une forte proportion de ces tensioactifs est rendue relativement hydrophile grâce à la présence d'une chaîne polyéther de type poly-oxyde d'éthylène. En ce qui concerne le groupe hydrophobe, c'est souvent un radical alkyl ou alkylbenzène, et parfois une structure d'origine naturelle comme un acide gras quand une basse toxicité est indispensable.

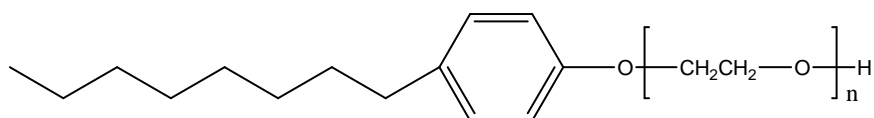


Figure 3 : Structure de octyle phénol polyéthoxylé

1.2.3. Tensioactifs cationiques

Il existe de nombreux surfactants cationiques, mais seulement quelques uns sont utilisés dans la pratique. Ainsi, un groupe important de ces tensioactifs comporte les hétérocycles aromatiques ou saturés contenant un ou plusieurs atomes d'azote.

Un des tensioactifs cationiques de référence est le (DPC) chlorure de N-dodécyl pyridinium (figure 4).

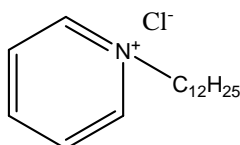


Figure 4 : Structure du chlorure de N-dodécyl pyridinium

1.2.4. Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères

Ils possèdent deux groupements de charges opposées. Suivant le pH ils sont sous forme cationique ou sous forme anionique. Ce sont d'excellents détergents. Non irritants, ils entrent dans la composition de nombreux shampoings doux, produits pour peaux sensibles, démaquillantes pour les yeux, lotions et gels dermatologiques.

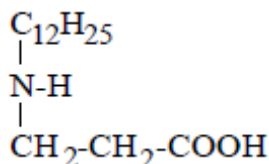


Figure 5 : Structure de dodécylbétaine.

1.3. Propriétés des tensioactifs

Les propriétés des tensioactifs sont influencées par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température.

1.3.1. Adsorption aux interfaces

Les molécules tensioactives ont tendance à se concentrer aux interfaces et à s'orienter de façon à augmenter les interactions attractives (partie hydrophile/phase hydrophobe). Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle ou

de la tension interfaciale jusqu'à ce que l'interface soit saturée comme le montre la figure (6).

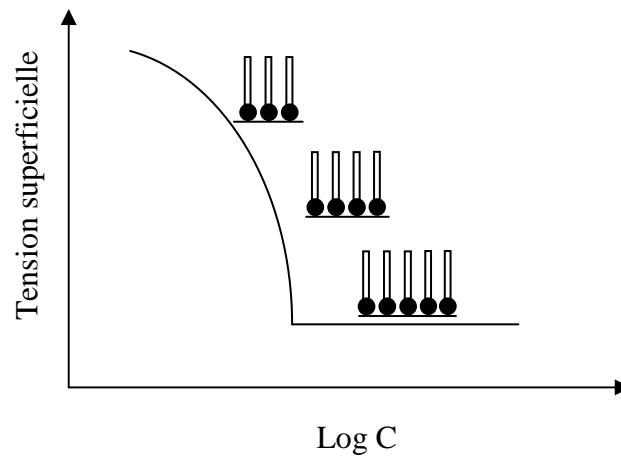


Figure 6 : Tension superficielle en fonction du Log de la concentration en tensioactifs

L'adsorption des tensioactifs à l'interface sera déterminée par les interactions qui existent entre eux (figure7). Les tensioactifs ioniques se repoussent entre eux, défavorisant leurs proximités.

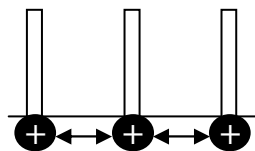


Figure 7 : Adsorption de tensioactifs cationiques à l'interface eau-air

1.3.2. Micellisation

D'après Cabane et Hénon 2003, la plupart des propriétés des tensioactifs se comprennent bien, de manière qualitative, à partir de caractère amphiphile des molécules. En revanche, il existe une propriété qui n'est pas explicable simplement à ce stade : c'est la capacité des liquides comme l'eau ou l'huile à solubiliser et à transporter des quantités importantes des molécules amphiphiles. Cette solubilité ne se comprends que par la formation, en solution, de petits agrégats qu'on appelle micelles.

Les micelles sont de petits assemblages de molécules amphiphiles qui mettent leurs chaînes hydrocarbonées à l'abri de l'eau, tout en gardant leurs groupes polaires en surface de

l'assemblage, immergés dans l'eau. Nous pouvons les décrire comme de petits morceaux d'interface, enroulés sur eux-mêmes.

On note la formation de micelle dans les solutions de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile) lorsque la concentration en molécule dissoute dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique (CMC). Au-delà de la CMC, l'association des molécules amphiphiles se traduit par des changements importants dans le comportement des solutions.

Il existe deux types de micelles (figure 8) : Les micelles directes et les micelles inverses. Les premières sont arrangées de telle sorte que les groupes polaires sont au contact avec l'eau. Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances par ailleurs insolubles dans l'eau.

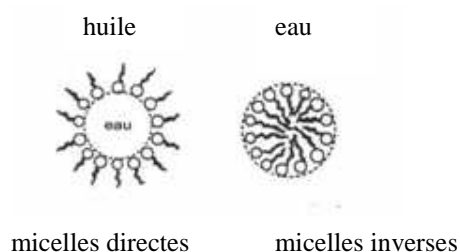


Figure 8 : Types de micelles

Selon la géométrie des molécules amphiphiles et les propriétés physicochimiques de la solution, les micelles peuvent adopter différentes formes (figure 9).

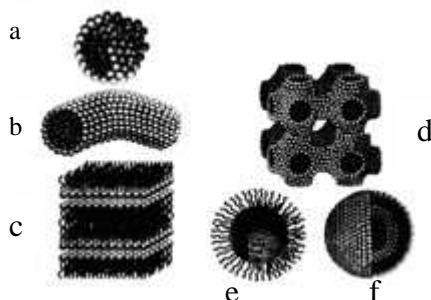


Figure 9 : Structure des agrégats (a) micelles sphériques ; (b) micelles cylindriques ; (c) bicouche plane ; (d) structure cubique ; (e) micelles inverses ; (f) vésicules sphériques selon Evans et Wennerstrom, (1994)

Les structures les plus adéquates sont ceux qui rejoignent le modèle initial proposé par Hartley [3] qui suggère un modèle de micelle sphérique au voisinage de la CMC.

La forme des micelles, initialement sphérique, subit des modifications progressives pour aboutir à des structures cylindriques [4]. Cette transition de la forme micellaire se produit parfois à une concentration plus précise qu'on parle de « second CMC » [5,6]. Quand la concentration augmente, les micelles cylindriques peuvent à leur tour s'associer entre elles pour donner naissance à des assemblages hexagonaux, puis à des micelles lamellaires, pour finir par emprisonner l'eau dans des micelles inverses [7].

La CMC est simplement une mesure de l'énergie libre de micellisation (ou énergie libre de dissolution des micelles dans la solution de monomère) :

$$\ln(CMC) = \frac{\Delta G_{mic}}{RT} \quad (1)$$

Cette relation permet d'obtenir très facilement les énergies libres de micellisation, et leurs variations en fonction des conditions de la solution, à partir des valeurs mesurées des CMC. Par ailleurs :

$$\Delta G_{mic} = \Delta H_{mic} - T\Delta S_{mic} \quad (2)$$

L'enthalpie de formation d'une micelle (ΔH_{mic}) peut être obtenue en combinant l'équation de Gibbs Helmholtz et l'équation (1) :

$$\Delta H_{mic} = -RT^2 (\partial \ln X_{CMC} / \partial T)_p \quad (3)$$

De l'enthalpie et de l'énergie de Gibbs, on déduit l'entropie (ΔS_{mic}) par la relation :

$$\Delta S_{mic} = \frac{1}{T} (\Delta H_{mic} - \Delta G_{mic}) \quad (4)$$

La CMC est influencée principalement par la nature du tensioactif, la température, la force ionique du milieu [8] et la nature du contre-ion [9]. D'autres facteurs interviennent aussi sur la CMC, comme la pression [10,11] et la présence des traces de l'impureté.

1.3.3. Solubilité

Lorsqu'elle a lieu, la formation de micelles permet de rendre plus favorable la dissolution dans l'eau des amphiphiles, en réduisant l'aire de contact entre les chaînes hydrocarbonées et l'eau. Effectivement, on constate que les solubilités sont parfois extraordinairement élevées.

La solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croit brusquement à partir d'une certaine température appelée point de Krafft ou température critique de micellisation. La connaissance du point de Krafft est souvent nécessaire et, dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Kraft est inférieur à la température d'utilisation.

La courbe de cette solubilité augmente d'une manière quasi-exponentielle et seulement à partir du point de Krafft, le procédé de micellisation est alors initié, il correspond à l'intersection de la courbe de solubilité et de la courbe de CMC.

En dessous du point de Krafft et à faible concentration en tensioactif, nous pouvons trouver des solutions de monomères, aux concentrations plus élevées, le tensioactif précipite sous forme des cristaux hydratés et dès lors, il n'y a pas formation de micelles. Au-dessus du point de Krafft et à faible concentration en tensioactif, on peut trouver des solutions de monomères mais à une concentration plus élevée, il y aura formation de micelles, comme le montre la figure 10.

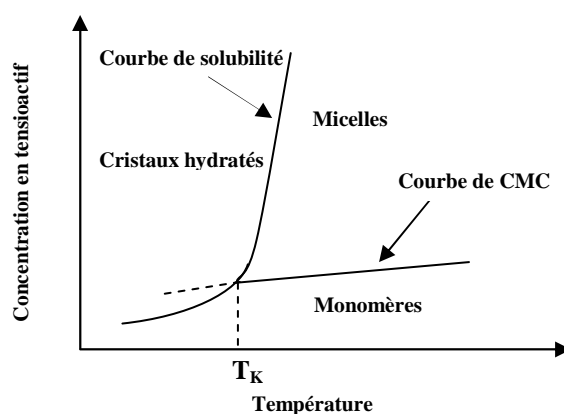


Figure 10 : Point de Krafft

2. Interaction polymère-tensioactif

2.1. Introduction

Les mélanges polyélectrolytes-tensioactifs ioniques ont été étudiés intensivement pour les dernières décennies dues à de nombreuses applications de ces systèmes dans les formulations pharmaceutiques, le soin personnel et les produits alimentaires, et dans d'autres

secteurs industriels. En outre, la motivation de ces études vient certainement de l'intérêt fondamental des interactions intermoléculaires et des phénomènes d'auto-association [12-14].

Les propriétés et la structure du complexe polymère-tensioactif dépendent des caractéristiques moléculaires de chaque constituant.

L'interaction est plus prononcée dans le système composé du polymère et de tensioactif de charge opposée, souvent accompagnée d'une séparation de phase [15]. Puis viennent les systèmes polymères neutres-tensioactifs ioniques, des interactions plus faibles existent entre le polymère non chargé et le surfactant.

Il y a deux mécanismes d'interaction entre le polymère et le tensioactif, à mettre en évidence : électrostatique et hydrophobe [16].

Selon le système polymère- tensioactif et la concentration en surfactant, le tensioactif peut s'adsorbé sur le polymère sous forme de molécules individuelles ou de petits agrégats.

Les micelles formées à partir des molécules de tensioactif, peuvent être liées aux segments hydrophobes de polymère.

A des concentrations suffisamment élevées en tensioactif, seulement les micelles libres de surfactant sont formées dans la solution. Lorsque l'interaction entre le polymère et le tensioactif aura lieu, les propriétés du système changent, et cela peut être détecté par plusieurs techniques comme la viscosimétrie, la tensiométrie, la conductimétrie [17], la rhéologie [18, 19], et d'autres.

En fonction des caractéristiques du polymère, celui-ci pourra ou non être un bon candidat pour être associé avec des tensioactifs pour des applications industrielles. Un cas particulièrement intéressant est celui ou non seulement le polymère développe des interactions avec certaines molécules amphiphiles mais ou de plus ce polymère est lui-même tensioactif. Par ailleurs, si l'on cherche à privilégier une classe de polymère, il peut être souhaitable du point de vue des applications, de choisir un polymère hydrosoluble qui permet d'éviter les problèmes environnementaux et toxicologiques liés à l'utilisation de solvants organiques. La solubilité dans l'eau offre de plus un vaste champ d'application en biologie, médecine, dans les domaines de l'hygiène, de l'alimentaire et des produits détergents.

2.2. Concentrations caractéristiques de l'interaction polymère- tensioactif

Dans un système de concentration fixe en polymère dans lequel sont ajoutées des quantités croissantes de tensioactifs, Jones a défini en 1967 deux concentrations critiques en tensioactif que nous appellerons CAC (concentration d'agrégation critique) et X_2 (concentration de saturation de polymère).

2.2.1. Concentration d'agrégation critique

La CAC, est la concentration seuil à partir de laquelle l'interaction entre le polymère et le tensioactif se produit. L'agrégation a ici le sens de formation d'agrégats de tensioactifs, c'est-à-dire de micelles liées au polymère. La CAC est toujours plus faible que la CMC [12].

Plusieurs méthodes ont été utilisées afin de déterminer la concentration d'agrégation critique, telles que la tensiométrie, la calorimétrie et la conductimétrie.

2.2.2. Concentration de saturation

C'est la concentration en tensioactif pour laquelle le polymère est saturé de tensioactifs, elle indique aussi le début de formation de micelles libres non liées au polymère.

2.3. Paramètres influençant la complexation polyélectrolyte-tensioactif

- La concentration en polyélectrolyte: La CAC augmente avec la concentration en polyélectrolyte. Ceci est expliqué par le fait que les molécules de tensioactif sont distribuées sur un grand nombre de chaînes quand le nombre de chaînes de polyélectrolyte en solution est grand.
- La concentration en tensioactif: La viscosité des solutions chute avec l'augmentation de la concentration en tensioactif. Les complexes deviennent hydrophobes et peuvent précipiter par la suite [20].
- La force ionique: Une augmentation de la force ionique induit une augmentation de la valeur de la CAC. Un sel écrante les interactions électrostatiques entre le polyion et le tensioactif de charges opposées. En fait, la CMC nécessaire pour l'auto-agrégation du tensioactif et du polymère est atteinte à une concentration totale en tensioactif plus élevée ce qui entraîne une augmentation de la CAC [21].
- Les forces attractives additionnelles entre le polyélectrolyte et les micelles de tensioactif dans le cas où des groupements hydrophobes sont présents sur la chaîne polyélectrolytique.
- La densité de charge du polyélectrolyte: Un polyélectrolyte fortement chargé fixe sur sa chaîne plus de molécules du tensioactif qu'un polyélectrolyte faiblement chargé.
- Le caractère hydrophobe du tensioactif. Les tensioactifs ayant une longue chaîne hydrocarbonée se complexent ainsi plus fortement aux polyions que ceux ayant une chaîne plus courte.
- La température.
- Le poids moléculaire du polyélectrolyte.

3. Conclusion

Après une étude bibliographique sur les structures et les propriétés générales des molécules amphiphiles, ce chapitre vient de décrire les principales interactions pouvant exister entre le système polymère-tensioactif.

Le polymère confère à la solution leurs propriétés rhéologiques, tandis que le tensioactif contrôle les propriétés de tension de surface et la stabilisation des colloïdes.

Nous nous sommes intéressés dans cette étude, au système complexe de polyélectrolytes-tensioactif anionique, qui permet de mettre en évidence les interactions électrostatiques attractives et répulsives, et le caractère hydrophobe de chaque constituant.

Un autre point important à souligner, est que la forte concentration en tensioactif rend le complexe hydrophobe, et un phénomène de séparation de phase avec précipitation peut se produire, nous avons donc effectué nos mesures dans la phase continue en limitant les concentrations en tensioactif entre 0,01 et 1%, nos résultats sont illustrés, discutés et interprétés dans le chapitre IV.

REFERENCES

- [1] K. Bekkour, M. Lounis, *Rhéologie* 6, 38–44 (2004).
- [2] K. Bekkour, and O. Scrivener, *Mech. Time-Dependent Mat.* 2, 73–76 (1998).
- [3] G. Hartely, *Micellisation Solubilisation and Microemulsion* 2, 23 (1977).
- [4] JS. Kim, P.L. Song et K.H. Les, *J. Colloid and Surface Sci.* 80, 294 (1981).
- [5] R. Nagarajan, K.M. Shah et S. Hammond, *Colloid and Surface* 4, 147 (1982).
- [6] B. Lindman et H. Wennerstrom, *Topics in Current Chemistry* F.L. Boschke Ed, Springer-Verlag Heidelberg 87, 1 (1980).
- [7] N.A. Mazer, M.C. Carey et G.B. Benedek, *Micellization Solubilisation and Microemulsions* K.L. Mittal Ed, Plenum Press N.Y1, 359 (1977).
- [8] A. Berthod, *J. Chimie Physique* 80, 407 (1983).
- [9] A. Malliaris, J.L.E. Moigne, J. Sturm et R. Zana, *J. Phys. Chem.* 89, 2709 (1985).
- [10] N. Nishikidd, M. Tanaka et Coll, *J. Colloid Interface Sci.* 78, 338 (1980).
- [11] D.R. Dawson, H.W. Offen et Nicoli, *J. Colloid Interface Sci.* 81, 396 (1981).
- [12] J.C.T. Kwak, editor. *Polymer–surfactant systems, Surfactant Science Series 77*, Marcel Dekker (1998).
- [13] P. Linse, L. Picullel, P. Hansson In: Kwak J.C.T, editor. *Polymer–surfactant systems. Surfactant Science Series* Marcel Dekker, Chapter 5 (1998).
- [14] L. Picullel, B. Lindman, G. Karlström. In: Kwak J.C.T, editor. *Polymer–surfactant Systems, Surfactant Science Series* Marcel Dekker, Chapter 3 (1998).
- [15] C. Onesippe, Thèse de doctorat, Montpellier II, France (2005).
- [16] N. Beheshti, K. Zhu, A.L. Kjoniksen, B. Nyström, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 328, 79–89 (2008).
- [17] C. Onésippe, S. Iagere, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 330, 201–206 (2008).
- [18] X. Xin, G. Xu, D. Wu, Y. Li, X. Cao, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 305, 138–144 (2007).
- [19] X. Xin, G. Xu, H. Gong, Y. Bai, Y. Tan, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 326, 1–9 (2008).
- [20] L. Picullel, K. Thuresson et B. Lindman, *Poly. for adv. Tech.* 12, 44 (2001).
- [21] T. Radeva, *Physical chemistry of polyelectrolytes*, Dekker (2001).

CHAPITRE III

Techniques de caractérisations

1. La conductimétrie

1.1. Introduction

La méthode conductimétrique reste une technique simple, rapide et précise pour déterminer la concentration micellaire critique notée CMC, des tensioactifs ioniques, en présence ou en absence de polymère [1], et ne nécessitant pas un matériel important. Elle permet aussi la détermination du degré d'ionisation des micelles ou des agrégats de tensioactif liés au polymère.

Les courbes de variation de la conductivité spécifique des solutions de surfactants ioniques ont toutes des allures similaires. Elles consistent en deux droites se coupant à la CMC [2-4].

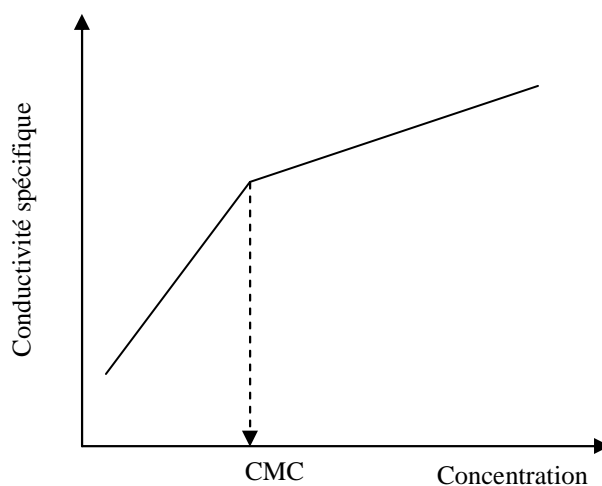


Figure 1 : Variation de la conductivité spécifique en fonction de la concentration en tensioactif

Sur la figure 1, la droite au-dessous de la CMC, de pente relativement importante, s'explique par le fait qu'il n'y a pas encore formation de micelles, et les charges provenant des molécules totalement dissociées, sont libre de se mouvoir à cause de la grande mobilité translationnelle. L'autre droite au-dessus de la CMC présente une pente plus faible que celle de la précédente; cela s'explique par la formation de micelles. En effet, ces derniers ont des charges (têtes ionisées) réparties sur la surface micellaire, neutralisés par les contre-ions qui se trouvent en solution. Tous ces facteurs participent à la stabilité de la micelle et diminuent la mobilité des monomères chargés.

1.2. Conductivité ionique

Elle s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique. Dans les solutions ioniques, les anions et les cations participent au transport du courant électrique, c'est le transport par migration des ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire [5].

Pour une tension U suffisamment faible, une solution ionique est un conducteur ohmique, d'où:

$$U = R.I \quad (1)$$

Où U [V] représente la tension appliquée, I [A] le courant électrique parcourant la solution et R [Ω] sa résistance.

On définit aussi la conductance G comme l'inverse de la résistance:

$$I = G.U \quad (2)$$

Où G est exprimée en [Ω^{-1}] ou encore en Siemens [S].

La conductance est inversement proportionnelle à la distance l séparant les deux électrodes de mesure et proportionnelle à la section S (surface projetée) du volume de solution:

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{l} \quad (3)$$

Le facteur de proportionnalité σ (équation 4) est la conductivité de la solution [$S.m^{-1}$]. Le rapport l/S est appelée "constante de la cellule de mesure", il ne dépend que de sa géométrie.

$$\sigma = G \cdot \frac{l}{S} \quad (4)$$

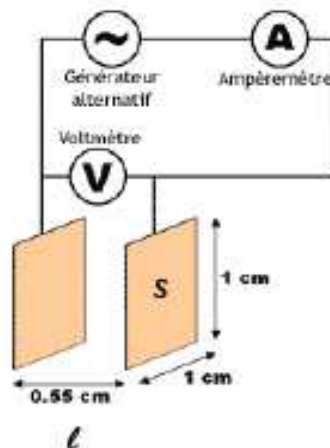


Figure 2 : Schéma d'une cellule électrolytique

1.3. Lois de Kohlrausch

La conductivité d'une solution ionique dépend de sa concentration en soluté. La conductivité molaire λ exprimée en $[S.m^2.mol^{-1}]$ est la conductivité rapportée à une concentration 1M. De même, λ dépend de la concentration du soluté (plus précisément de son activité). Kohlrausch [6] (1840-1910) a défini une conductivité molaire limite λ_0 , correspondant à une solution de concentration tendant vers 0. Il a proposé une première loi (équation 5) donnant la dépendance de la conductivité λ par rapport à la concentration C d'un soluté ionique (ionophore), où A est une constante caractéristique du composé.

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C} \quad (5)$$

Les valeurs de λ_0 définies pour chaque espèce ionique sont additives (secondes lois de Kohlrausch). Par exemple:

$$\lambda_0(Na^+Cl^-) = \lambda_0Na^+ + \lambda_0Cl^- = 12,64mS.m^2.mol^{-1} \quad (6)$$

Le tableau 1 regroupe les valeurs de conductivité molaire limite λ_0 ($mS.m^2.mol^{-1}$) pour quelques ions.

Ions	H^+	OH^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+	NO_3^-	Na^+	CH_3COO^-
λ_0	35.0	19.8	16.0	11.9	7.63	7.35	7.14	5.01	4.09

Tableau1 : Valeurs de conductivité molaire limite λ_0 [$m.S.m^2.mol^{-1}$] pour quelques ions

1.4. Appareillage utilisé

Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab). Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à $(25 \pm 0,1)$ °C à l'aide d'un thermostat à circulation. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$. Avant chaque utilisation, l'appareil a été étalonné à l'aide des solutions de KCl. La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité (ρ) soit celle de la conductivité (σ) de la solution.

2. La viscosimétrie

2.1. Introduction

L'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. Elle permet d'étudier les interactions se produisant entre les polymères et les tensioactifs. Elle sert aussi d'en déduire les valeurs de la concentration d'agrégation critique, de la concentration micellaire critique et celles de la concentration de saturation pour ces systèmes. Elle nous permet aussi de déterminer la valeur de la concentration de recouvrement C^* indiquant le passage des chaînes de polymère du régime dilué au régime semi dilué [7]. En effet, les perturbations produites sur l'écoulement d'un fluide par la présence de grandes molécules dissoutes dans ce dernier se traduisent par une augmentation de la viscosité du système. Cet accroissement de la viscosité est d'autant plus important que le volume hydrodynamique des macromolécules est plus grand [8].

L'emploi intensif de cette méthode ainsi que son avantage résident dans la facilité, la rapidité de sa mise en œuvre et dans la possibilité de l'utiliser dans un très grand domaine de masses moléculaires [9].

2.2. Théorie

La viscosité d'une solution de polymère est la mesure de son aptitude à résister à l'écoulement. Cette résistance est due aux interactions intermoléculaires.

La viscosité cinématique ($\eta_{\text{ciné}}$) découle de la loi de poiseuille (équation 7). Elle est exprimée en stocke.

$$\eta_{\text{ciné}} = \frac{\eta}{\rho} = kt \quad (7)$$

De l'équation (7), on obtient :

$$\eta = \rho.k.t \quad (8)$$

Où η représente viscosité de la solution appelée aussi viscosité absolue ou dynamique, ρ est la densité de solvant, k est la constante du capillaire et t : le temps d'écoulement de la solution.

L'addition des molécules de polymère à un solvant augmente généralement sa viscosité. Pour relier cet accroissement de viscosité aux propriétés du soluté, plusieurs

relations exprimant la viscosité sont définies: viscosité relative (η_{rel}), viscosité spécifique (η_{sp}), viscosité réduite (η_{red}), viscosité inhérente (η_{inh}) et viscosité intrinsèque [η].

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{sans unité}) \quad (9)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{sans unité}) \quad (10)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{dl/g ou ml/g}) \quad (11)$$

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{dl/g ou ml/g}) \quad (12)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{dl/g ou ml/g}) \quad (13)$$

Où C est la concentration du polymère en g/dl ou en g/ml, et η_0 la viscosité du solvant pur

La viscosité intrinsèque d'un échantillon macromoléculaire est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe de η_{red} , à une température donnée.

Le procédé graphique employé le plus souvent pour déterminer les viscosités intrinsèques [η] pour des solutions de polymères neutres et en régime dilué découle de l'équation empirique de Huggins [10].

k_H est la constante de Huggins qui est indépendante de la concentration. C'est une constante empirique reliée aux interactions hydrodynamiques intermoléculaires.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (14)$$

Staudinger [11] proposait une relation empirique:

$$[\eta] = C_{ste} \cdot M \quad (15)$$

Cette équation est valable pour les polymères non ramifiés de structure peu flexibles. Plusieurs chercheurs ont proposé d'autres équations empiriques pour les chaînes macromoléculaires douées d'une bonne flexibilité. Il convient surtout de retenir la relation publiée par Mark [12] et qui généralise la relation de Staudinger :

$$[\eta] = kM^a \quad (16)$$

Où k et a sont des constantes pour un système polymère-solvant-température donné.

Cette formule a été vérifiée pour la première fois expérimentalement par Houwink [12]. Pour les polymères linéaires flexibles, le paramètre a varie généralement de 0,5; valeur obtenue en solvant thêta de Flory, jusqu'à 0,8 valeur maximale obtenue en bon solvant. Lorsque la détermination de la masse moléculaire est faite sur un échantillon polydisperse (indice de polymolécularité > 1) l'utilisation de la relation de Mark-Houwink conduit à une masse viscosimétrique M_v [13].

$$[\eta] = k\overline{M}_v^a \quad (17)$$

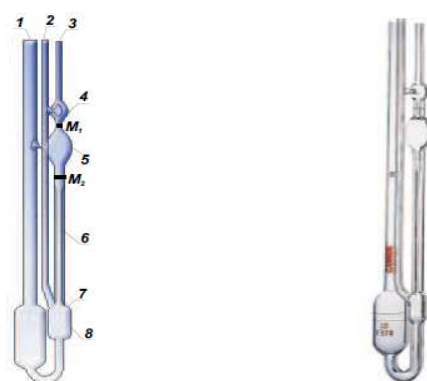
2.3. Description du viscosimètre d'Ubbelohde

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées via un viscosimètre capillaire type Ubbelohde à écoulement de poiseuille. La température est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté à $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

Le viscosimètre est constitué principalement de trois parties tubulaires (1, 2 et 3), du tube capillaire (6) avec la sphère de mesure (5), de la sphère des avant-coulants (4) et du vase à niveau (8).

Au-dessus et en dessous de la sphère de mesure (5), les marques annulaires M_1 et M_2 sont imprimées sur le tube (3). Ces marques définissent le volume de contrôle pour les expériences.

Le tube capillaire (6) se termine par la calotte sphérique (7) du vase à niveau (8). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (7), l'échantillon s'écoule du tube capillaire (6) sous la forme d'un mince film liquide.



(a) Schéma de principe

(b) Dispositif

Figure 3 : Viscosimètre de Ubbelohde

3. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la description des techniques expérimentales utilisées pour étudier le comportement en solution aqueuse du système (AD37-P4VP-SDS).

Les viscosimètres capillaires sont les viscosimètres recommandés pour étudier la viscosité des fluides newtoniens, c'est à dire les fluides dont la viscosité ne dépend pas de gradient de cisaillement. Pratiquement, ce viscosimètre est réservé aux échantillons faiblement concentrés.

La méthode viscosimétrique semble bien convenir à notre système puisqu'elle décrit les différents changements conformationnels que le mélange peut subir.

D' autre part, nous nous sommes intéressés à donner quelques lois fondamentales sur la conductivité des solutions ionique, et à présenter une simple description de l'appareillage utilisé. Cette méthode rapide et précise nous a informée sur les différents paramètres de l'interaction polymère-tensioactif. En tout état de cause, cette technique consiste un outil supplémentaire et relativement facile à mettre en œuvre pour mieux examiner l'interaction du système (AD37-P4VP-SDS).

REFERENCES

- [1] J. Sabbadin et J. François, Euro. Poly. J. 22, 619 (1986).
- [2] H.B. Klevens, J. Chem. Phys. 5, 80 (1980).
- [3] Williams, Phillips et K.J. Mysels, Trans, Faraday. Soc. 51,728 (1955).
- [4] E.K. Mysels et K.J. Mysels, J. Coll. Soc. 20, 315 (1948).
- [5] G. Milazzo, C. Furlani, H. Hilbert, M. Lederer, E. Levart, Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes. Dunod, Paris (1969).
- [6] P.W. Atkins, Chimie physique, Traduction de la 6^{ème} édition anglaise, De Boeck Université, Chap. 23 et 24 (1998).
- [7] J. Prud'Homme, RE. Prud'Homme, Synthèse et Caractérisation des Macromolécules partie B, Montréal, Canada (1981).
- [8] P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press (1953).
- [9] G. Weill, C. Quivoron, Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire: [chapitre 5] (1970).
- [10] M.L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2716 (1942).
- [11] H. Staudinger, Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen, Verlag, Julius Springer, Berlin (1932).
- [12] H. Mark, Der Feste Körper, Hirzel, Leipzig 103 (1938).
- [13] M. Houwink, J. Prakt. Chem. 15, 157 (1940).

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

I. Introduction

L'interaction entre les polyélectrolytes et les tensioactifs ioniques a attiré un intérêt significatif ces dernières années dans différents domaines de recherches [1,2]. Ce type d'interaction a trouvé des applications répandues dans les domaines biologiques et technologiques [3,4], et plusieurs méthodes ont été utilisées pour caractériser leurs comportements complexes [5]. Les forces principales responsables de l'association de ces systèmes, sont les interactions électrostatiques et hydrophobes qui existent entre les molécules de tensioactif, les molécules de polymère, et/ou les interactions coopératives entre chaînes de polymère et surfactant résultante des associations hydrophobes des parties hydrophobes de polymère et de la queue hydrophobe du tensioactif, ou des forces coulombiennes attractives ou répulsives entre les charges de polymère et de surfactant.

Les propriétés désirées des solutions de polymères ont pu être obtenues en ajoutant le type et la quantité appropriée de surfactant [6-10].

Le dodécyl sulfate de sodium (SDS) est un tensioactif anionique utilisé dans les produits industriels et domestiques en raison de ses propriétés moussantes, humectantes et détergentes. Il est également utilisé en tant qu'agent dispersant dans les formulations cosmétiques (crèmes, dentifrices, ...) mais aussi dans l'industrie alimentaire [11].

Les polyacrylamides partiellement hydrolysés sont des polymères hydrosolubles utilisés dans les procédés de la récupération assistée du pétrole. Des masses macromoléculaires élevées de ce polymère peuvent être facilement obtenues par polymérisation radicalaire [12].

Les poly(4-vinylpyridine) (s) [P4VP] ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. Ces polymères sont obtenus par polymérisation radicalaire des 4-vinylpyridines, puisque le P4VP est soluble seulement dans les solvants très polaires, les rapports sur les propriétés de solution du P4VP sont très limités [13].

La complexation du système (AD37-P4VP) est assurée par l'interaction acide-base entre la fonction carboxylate et l'atome d'azote du cycle pyridinique. Cette réaction dépend de la quantité de protons présents dans le milieu. L'addition des protons au système (AD37-P4VP) cause simultanément la protonation des fonctions pyridiniques et la neutralisation des ions carboxylate (COO^-) présents dans la chaîne d'AD37, pour les transformer aux fonctions pyridiniums et acides carboxyliques respectivement. L'AD37 et le P4VP influent fortement, et dans deux sens opposés sur la viscosité du système. Ainsi, ce système est caractérisé par la formation d'une macromolécule complexe (AD37-P4VP) qui se comporte comme un

polyélectrolyte simple en solution aqueuse avec un point maximum spécifique et qui correspond à des variations importantes de viscosité réduite [14].

Nous nous sommes intéressés dans ce manuscrit à l'étude des interactions en solution aqueuse entre le tensioactif anionique dodécyl sulfate de sodium (SDS) et le complexe de polyélectrolyte (AD37-P4VP), à $T=25^{\circ}\text{C}$, dans une large gamme de concentration en SDS, en P4VP et à des concentrations en AD37 allant jusqu'au dessus de la concentration de recouvrement (C^*). Ainsi, l'effet du sel sur la concentration micellaire critique du SDS, et celui du degré de neutralisation α sur le comportement conductimétrique et viscosimétrique du mélange ont été quantifiés, afin d'aboutir aux caractérisations des propriétés de ce système et de contribuer à comprendre la relation entre ces propriétés, et la structure physicochimique de chaque constituant.

2. Produits utilisés

Le copolymère AD37, à base d'acrylamide hydrolysé a été fourni par la société Rhône-Poulenc. Son taux de fonction carboxylate est $\tau = 0,27$ déterminé par RMN du ^{13}C et par potentiométrie. Sa masse macromoléculaire moyenne est estimée à $2,5 \times 10^6$ g/mole par la technique de la diffusion de la lumière.

Le poly(4-vinylpyridine) P4VP a été synthétisé au laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (LAEPO) par voie radicalaire. Sa masse macromoléculaire moyenne est estimée à 4×10^4 g/mole par viscosimétrie.

Le tensioactif utilisé est le SDS commercial. Sa masse moléculaire est de 288,38 g/mole.

Les solvants et produits suivants ont été utilisés sans aucune purification ultérieure : Le chlorure de sodium (NaCl) est fourni par la société Cheminova, l'acide chlorhydrique HCl 37% (Cheminova), le chloroforme, l'hexane, l'éthanol et le méthanol (Prolabo).

3. Etude expérimentale

3.1. Synthèse du poly(4-vinylpyridine)

La synthèse du P4VP a été effectuée par voie radicalaire (figure1).

3.1.1. Solvants et réactifs

Le solvant utilisé est le chloroforme. La 4VP est distillée sous vide sur de la potasse et à l'abri de la lumière. Son usage doit être immédiat. C'est un composé qui perd très

facilement sa transparence au profit d'une coloration jaune, même à très basses températures (-18 °C). La 4VP est nocive et ses vapeurs irritent la peau, les yeux et les voies respiratoires.

L'amorceur utilisé est le peroxyde de benzoyle.

3.1.2. Mode opératoire

Dans un ballon tricol, sous courant d'azote, nous plaçons 100 ml de chloroforme, nous chauffons à 70 °C et nous ajoutons 20 ml de 4VP; puis nous additionnons le peroxyde de benzoyle (0,3% massique /4VP). Après 72 heures, nous précipitons le polymère dans 400ml d'hexane. Nous filtrons et nous séchons les produits obtenus sous vide. L'opération de solubilisation-précipitation a été effectuée plusieurs fois.

Le rendement de la réaction était de 30%.

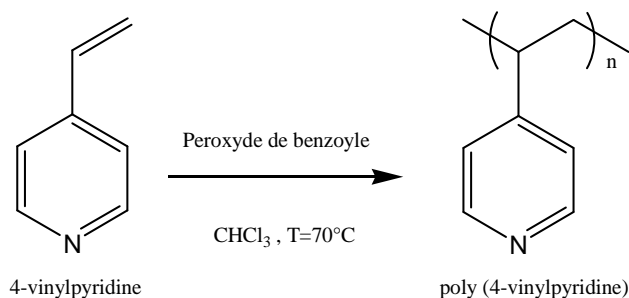


Figure 1 : Polymérisation radicalaire de 4-vinylpyridine

3.1.3. Détermination de la masse macromoléculaire moyenne du P4VP

La masse macromoléculaire du P4VP a été déterminée par viscosimétrie en utilisant l'éthanol comme solvant (figure2).

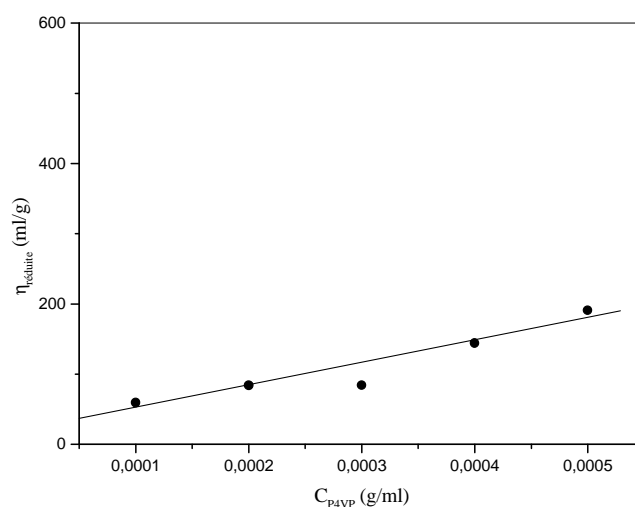


Figure 2 : Variation de la viscosité réduite du P4VP dans l'éthanol à T=25°C

La viscosité réduite varie linéairement avec la concentration du P4VP. L'extrapolation à concentration nulle, nous a permis de déterminer la valeur de la viscosité intrinsèque $[\eta]_{\text{int}}$ du P4VP qui est de l'ordre de 36,89 ml/g. Cette valeur ainsi déterminée nous permet d'atteindre la masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique du P4VP à partir de l'équation de Mark-Howink (1) [15].

$$[\eta] = 2,5 \cdot 10^{-2} M_v^{0,687} \text{ ml/g} \quad (1)$$

On obtient alors une masse moyenne viscosimétrique estimée de 40006,51 g/mole de même ordre de grandeur que celle donnée par la littérature $3,27 \cdot 10^4$ g/mole [16].

La concentration de recouvrement C^* peut être calculée à partir de l'équation (2)

$$C^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (2)$$

On obtient alors pour le P4VP : $C^* = 2,7 \cdot 10^{-2}$ g/ml à $T = 25^\circ\text{C}$.

3.2. Préparation des solutions

3.2.1. Préparation de la solution du poly(4-vinylpyridine)

Une masse de 1,313 g de P4VP est introduite dans une fiole jaugée de 25 ml. Un volume de 12,5 ml de méthanol est ajouté au polymère. L'agitation est tout de suite mise en marche, une quantité d'HCl est ajoutée afin d'ajuster le taux de charges voulu. Nous complétons à l'eau jusqu'à 25 ml, pour obtenir la solution, et nous agitions pendant 48 heures à une température ambiante. La solution est ensuite filtrée à l'aide d'un papier filtre usuel.

Le poly(4-vinylpyridine) est neutre en absence des protons H^+ ($\text{pH} \geq 7$), et insoluble dans l'eau. En présence des protons, il devient chargé et hydrosoluble (figure 3).

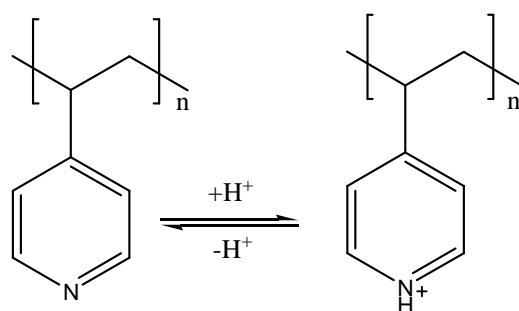


Figure 3 : Structure chimique des polyvinylpyridines en absence et en présence des protons H^+

Le degré de neutralisation α représente la quantité de protons H^+ ajoutée par rapport à la concentration du P4VP.

$$\alpha = \frac{[H^+]}{[P4VP]} \quad (3)$$

3.2.2. Préparation de la solution du polyélectrolyte AD37

Afin d'obtenir une solution mère d'AD37 de concentration (10^{-2} g/ml), une quantité de 0,5 g de cet échantillon est introduite dans une fiole jaugée de 500 ml. Nous complétons à l'eau bidistillée, l'agitation magnétique a été réalisée pendant 48 heures. Un léger chauffage de la solution est requis au début de l'agitation afin de mieux simuler l'hydrosolubilité du polymère. La solution obtenue est très visqueuse, l'opération est répétée selon les besoins.

Par dilution des solutions mères, diverses concentrations ont été préparées en utilisant des pipettes et des éprouvettes. Les faibles concentrations nécessitent la préparation d'autres solutions mère de faible concentration pour minimiser les incertitudes, et limiter les problèmes qui pourraient résulter d'une dissolution incomplète du polymère (présence d'agrégats).

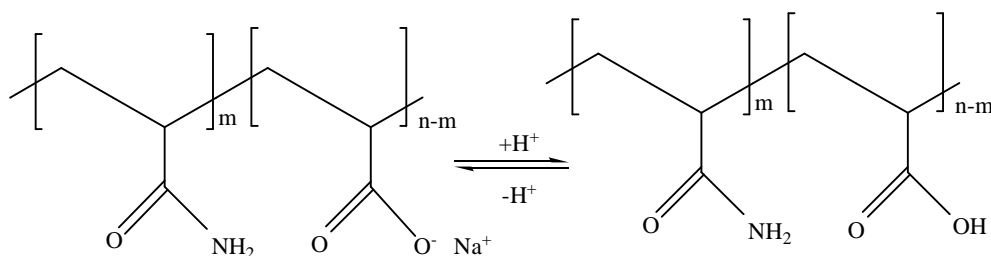


Figure 4 : Structure chimique des polyacrylamides partiellement hydrolysés en présence et en absence des protons H^+

3.2.3. Préparation de la solution du tensioactif

Dans une fiole jaugée de 100 ml, nous dissolvons 2 g de SDS dans l'eau bidistillée sous agitation magnétique afin d'obtenir une solution aqueuse du tensioactif de concentration 2% (pourcentage poids /volume du SDS dans 100 ml d'eau). La solution est homogène à vue d'oeil. Les autres concentrations sont obtenues par dilutions désirées. Avant chaque utilisation, ces solutions doivent être filtrées à l'aide d'un papier filtre.

3.2.4. Préparation de solution salée

Le chlorure de sodium NaCl est un sel soluble dans l'eau. Nous préparons une solution salée de concentration 4M de NaCl afin de minimiser le volume du sel ajouté. Ce petit volume ainsi ajouté minimise l'incertitude sur le volume (nous prenons 0,5 ml du sel dans 20 ml de solution).

Les pesées des produits sont effectuées à l'aide d'une balance analytique.

3.3. Caractérisations physicochimiques du système (AD37-P4VP-SDS)

L'interaction du système ternaire (AD37-P4VP-SDS) a été caractérisée principalement par conductimétrie et viscosimétrie. Nous avons effectué nos mesures dans la phase continue en maintenant les concentrations en SDS n'excédant pas 1%, le pH mesuré été aux alentours de 7.

3.3.1. Caractérisations conductimétriques

La méthode conductimétrique est l'une des techniques les plus utilisées pour la détermination de la concentration micellaire critique des tensioactifs ioniques, ainsi que d'examiner l'interaction polymère-tensioactif.

3.3.1.1. Influence du sel sur la micellisation du dodécyl sulfate de sodium

L'augmentation en concentration des solutions aqueuses de SDS cause une variation linéaire de la conductivité, mais avec deux pentes différentes (figure 5); la première pour des concentrations inférieures à la concentration micellaire critique noté CMC qui peut être traduite par la formation des micelles libres de SDS, et la seconde pour des concentrations supérieures. Il est à noter que la pente pour $C < CMC$ est supérieure à celle pour $C > CMC$. Ceci peut être expliqué par le fait qu'au-delà de la CMC, il y a une condensation des contre ions sur les micelles formées, ce qui provoque une diminution du nombre de porteurs de charges et par suite la conductivité baisse légèrement par rapport au premier régime.

La valeur de CMC ainsi déterminée par cette méthode est de 0,251g/100ml à 25°C (figure 5). Cette valeur est en accord avec les résultats de la littérature [17].

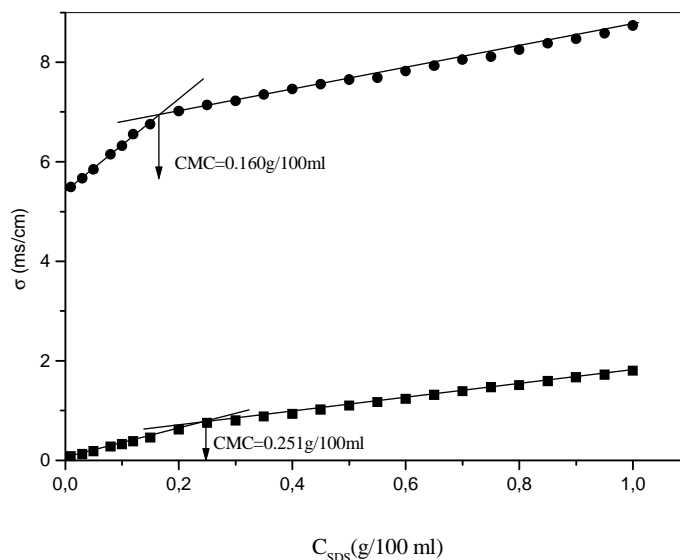


Figure 5 : Variation de la conductivité du SDS en fonction de sa concentration à $T=25^{\circ}\text{C}$:
 (■) en absence du sel ; (●) en présence de 0,1N de NaCl

En présence de NaCl (figure 5), la rupture de la pente est enregistrée pour une valeur de concentration en tensioactif égale à 0,160g/100ml. L'ajout des sels inorganiques affecte la formation de micelles en changeant la propriété dissolvante de l'eau ou par l'adsorption / désorption de leur contre ion en région de têtes polaires des micelles [18,19].

La valeur trouvée ci-dessus est en accord avec celle de la littérature [20].

3.3.1.2. Influence du complexe (AD37-P4VP) sur la micellisation du tensioactif SDS

En présence du complexe (AD37-P4VP) (figures 6, 7, 8, et 9), la relation entre la conductivité et les concentrations en SDS montre deux ruptures de pente. Dans le profil classique des investigations des conductivités des mélanges polymères-tensioactifs, ces ruptures sont reliées au début de l'interaction entre le surfactant et le polymère surnommé souvent la concentration d'agrégation critique symbolisée par CAC, et la concentration de saturation de polymère notée X_2 . La CAC est toujours plus faible que la CMC, impliquant que la formation du complexe polymère-tensioactif est énergétiquement plus favorable que la formation des micelles.

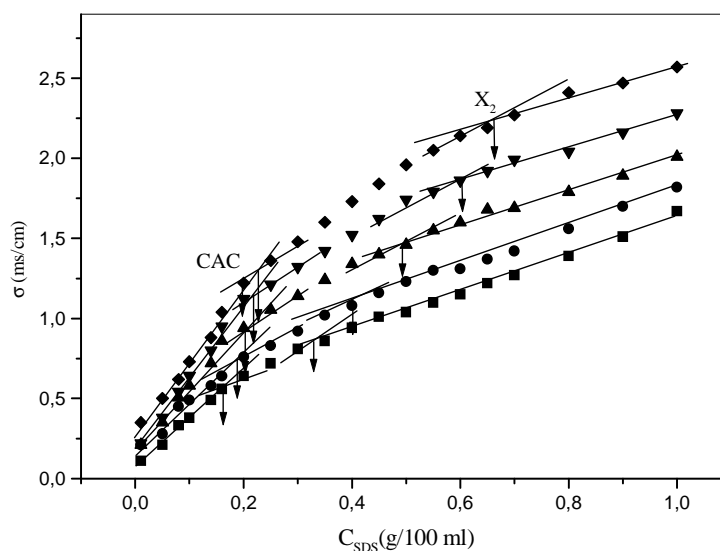


Figure 6 : Variation de la conductivité du SDS en fonction de sa concentration à $T=25^{\circ}\text{C}$, en présence des concentrations variées en AD37 :
 (■) 1.10^{-4}g/ml ; (●) 2.10^{-4}g/ml ; (▲) 3.10^{-4}g/ml ; (▼) 4.10^{-4}g/ml ; (◆) 5.10^{-4}g/ml ,
 avec $C_{P4VP} = 2.10^{-4}\text{g/ml}$, pour $\alpha = 1$

Ainsi, le complexe (AD37-P4VP) cause une augmentation linéaire de la conductivité du système, (figures 6, 7, 8 et 9), cette augmentation est d'autant plus importante que la concentration des deux polymères augmente. Et comme suggéré par Winnik et ses collaborateurs [21] pour le système SDS-poly(éthylène imine), l'augmentation en conductivité du système polymère-tensioactif peut être expliquée en termes de mobilité plus élevée de l'ion de sodium du SDS lié au polymère comparé à son attribution aux micelles de SDS en absence du polymère. En outre, le complexe polymère-tensioactif peut se composer des micelles de tensioactif liées au polymère, permettant une mobilité plus élevée des ions de sodium d'une micelle à l'autre.

Après avoir atteint la CAC, il y a une évidente diminution de la pente causée par la réduction de la mobilité des ions libres de tensioactif de la solution qui se trouvent gênés devant la formation des agrégats liés au polymère. Les ions libres du SDS contribuent plus à la conductivité de solution par rapport aux mêmes ions dans les micelles [22].

Cette interaction continue jusqu'à la saturation du complexe des molécules de SDS, qui peut être traduite par une deuxième rupture de pente c'est-à-dire la concentration de saturation de polymère. Avec l'augmentation de la concentration en SDS, la dépendance de la conductivité est à nouveau linéaire.

Entre la CAC et X_2 , il y a la région de l'interaction, c'est-à-dire l'attachement des molécules de SDS au complexe, observé comme une dépendance non linéaire. Il a été suggéré [23] que cette non linéarité pourrait être reliée à une étape dans le processus d'interaction qui correspond à la saturation des sites disponibles du complexe avec les monomères du tensioactif ou les micelles de faible nombre d'agrégation, après cela, des micelles de nombre d'agrégation plus élevé peuvent être formés.

La variation de la conductivité du SDS en fonction de sa concentration, en présence des concentrations variées en AD37 à $T=25^\circ\text{C}$, et en fixant la concentration du P4VP est représentée dans la figure 6, cette dernière nous a permis de tirer des informations sur la CAC et X_2 . Il peut être vu que la CAC augmente avec l'augmentation de la concentration de l'AD37, ceci est expliqué par le fait que les molécules de tensioactif sont distribuées sur un grand nombre de chaînes quand le nombre de chaînes de polyélectrolyte en solution est grand.

Les valeurs enregistrées sont plus faibles que la valeur de CMC du SDS.

La forme de la non linéarité entre CAC et X_2 dépend de la concentration en AD37 : Aux concentrations en polymères inférieures à la concentration de recouvrement C^* , une rupture à X_2 est plus prononcée, aux concentrations supérieures à C^* , une rupture à CAC est observée.

Pour les solutions d'AD37, la concentration de recouvrement est de 3.10^{-4} g/ml à $T=25^\circ\text{C}$ [16].

Aux concentrations en $\text{AD37} < 3.10^{-4}$ g/ml, les interactions prennent lieu dans l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aucune interaction inter moléculaire n'a lieu entre les segments adjacents du complexe. Lorsque la CAC est atteinte, les molécules du SDS commencent à se lier aux segments du complexe, formant ainsi, des structures micellaires autour des groupements amides et acide carboxylique non ionisés présents dans les segments de l'AD37.

Ainsi, il peut être supposé qu'une formation des micelles de SDS lié aux segments hydrophobes de P4VP peut avoir lieu. De plus, l'attraction électrostatique entre les ions sulfate du SDS et l'atome d'azote quaternisé du P4VP peut être impliquée.

L'ajout progressif du SDS engendra la formation des structures micellaires plus grandes et des liaisons intramoléculaire entre les micelles du SDS, raison pour laquelle la mobilité des ions est suffisamment réduite et la seconde rupture de pente (X_2) est plus prononcée.

Aux concentrations en $\text{AD37} > 3.10^{-4}$ g/ml, après que la CAC est atteinte, les interactions intermoléculaires prennent lieu via les agrégats micellaires qui sont formés autour des groupements des chaînes adjacentes du complexe, menant à la formation des structures en

réseau, et par conséquent, la mobilité des ions dodecyl sulfate est réduite, et la rupture de pente à la valeur de CAC de la courbe de conductivité est plus prononcée.

Avec une augmentation progressive de la concentration en SDS, des structures micellaires sont formées autour de chaque groupement individuel, la structure de réseau est détruite, la mobilité des ions n'est plus restreinte, et la conductivité est proportionnelle à l'addition du SDS, raison pour laquelle la deuxième rupture de pente est moins prononcée.

La même démarche a été suivie en faisant varier les concentrations en P4VP pour des degrés de neutralisations $\alpha = 0.1, 0.5, \text{ et } 1$ respectivement. La concentration de l'AD37 a été maintenue fixe estimée de 10^{-4} g/ml (figures 7, 8 et 9).

Pour un degré de neutralisation donné, la concentration d'agrégation critique augmente avec l'augmentation de la concentration du P4VP, c'est-à-dire le début de l'interaction du SDS avec le P4VP est défavorisée aux concentrations élevées en P4VP car dans ce dernier cas la complexation des chaînes du P4VP avec celles de l'AD37 est favorisée.

Quand le degré de neutralisation α augmente (figures 8 et 9), l'écart entre les courbes est plus prononcé et des valeurs de conductivités supérieures sont enregistrées puisque le taux de charge (ions pyridinium) augmente.

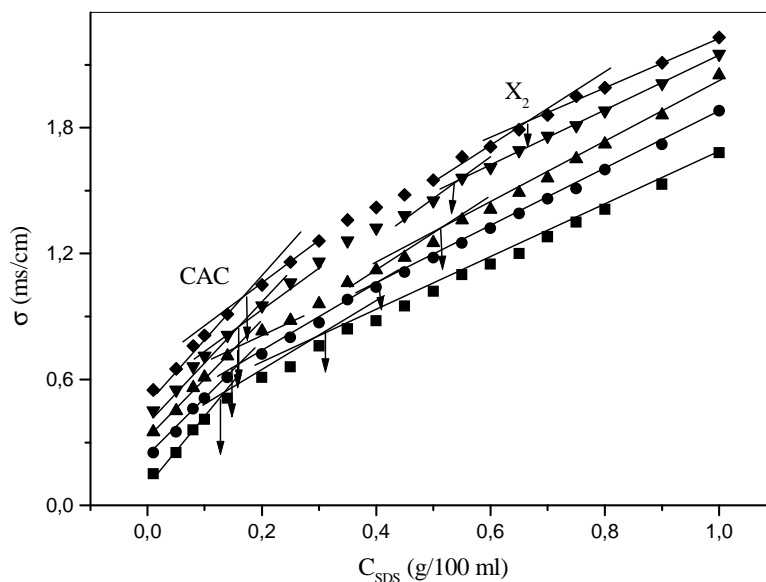


Figure 7 : Variation de la conductivité du SDS en fonction de sa concentration à $T=25^{\circ}\text{C}$, en présence des concentrations variées en P4VP :
 (■) $0,1 \cdot 10^{-4}$ g/ml ; (●) $0,5 \cdot 10^{-4}$ g/ml ; (▲) $1 \cdot 10^{-4}$ g/ml ; (▼) $2 \cdot 10^{-4}$ g/ml ; (◆) $4 \cdot 10^{-4}$ g/ml,
 pour $\alpha = 0,1$; $C_{AD37} = 1 \cdot 10^{-4}$ g/ml

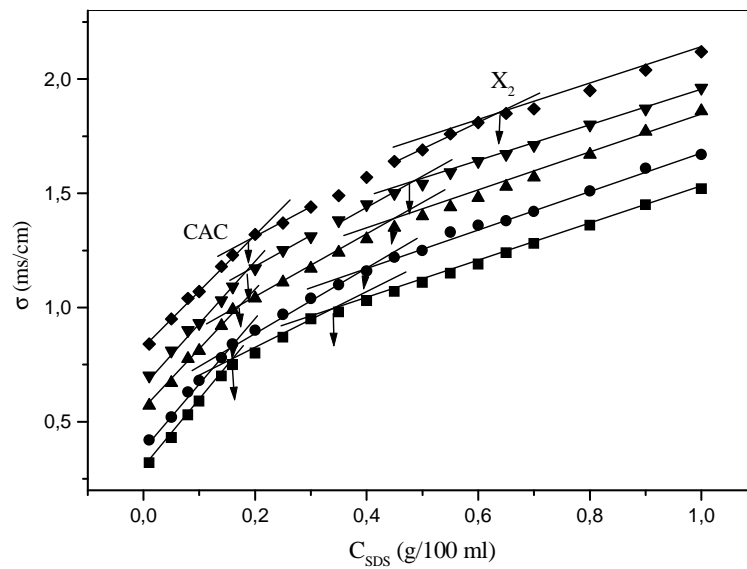


Figure 8 : Variation de la conductivité du SDS en fonction de sa concentration à $T=25^{\circ}\text{C}$, en présence des concentrations variées en P4VP :
 (■) $0,1 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$; (●) $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$; (▲) $1 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$; (▼) $2 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$; (◆) $4 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$,
 pour $\alpha = 0,5$; $C_{AD37} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$

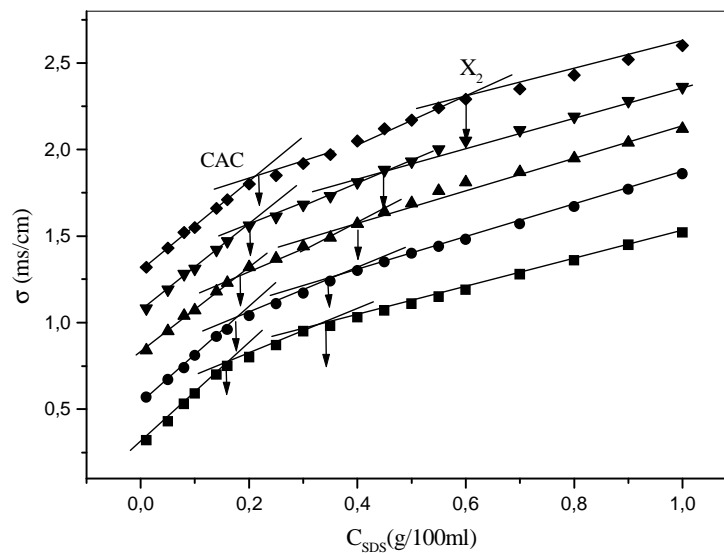


Figure 9 : Variation de la conductivité du SDS en fonction de sa concentration à $T=25^{\circ}\text{C}$, en présence des concentrations variées en P4VP :
 (■) $0,1 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$; (●) $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$; (▲) $1 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$; (▼) $2 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$; (◆) $4 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$,
 pour $\alpha = 1$; $C_{AD37} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$

Les tableaux 1 et 2 regroupent les valeurs des concentrations caractéristiques (CAC et X_2) en fonction des concentrations en AD37, et en P4VP pour les trois degrés de neutralisations, les concentrations sont représentées en g/100ml.

C_{AD37}	CAC	X_2
0,01	0,170	0,33
0,02	0,175	0,39
0,03	0,181	0,49
0,04	0,186	0,59
0,05	0,192	0,7

Tableau 1 : Concentrations caractéristiques (CAC et X_2) en fonction de C_{AD37}

En regardant les données du tableau 1, nous pouvons remarquer que les valeurs de CAC et X_2 augmentent avec l'augmentation de la concentration en AD37. On remarque aussi que l'augmentation de la CAC avec la concentration en AD37 est modeste, cela est peut être du aux faibles concentrations en AD37.

C_{P4VP}	$\alpha = 0,1$		$\alpha = 0,5$		$\alpha = 1$	
	CAC	X_2	CAC	X_2	CAC	X_2
0,001	0,127	0,31	0,153	0,32	0,161	0,33
0,005	0,13	0,42	0,164	0,35	0,173	0,35
0,01	0,138	0,5	0,172	0,43	0,18	0,4
0,02	0,16	0,55	0,18	0,51	0,195	0,46
0,04	0,17	0,77	0,183	0,72	0,21	0,67

Tableau 2 : Concentrations caractéristiques (CAC et X_2) en fonction de C_{P4VP} , pour les trois degrés de neutralisation

En analysant les données répertoriées dans le tableau 2, nous retenons que pour une concentration en P4VP donnée les valeurs du CAC augmentent avec le degré de neutralisation, on peut expliquer cela par l'augmentation d'hydrophobicité des chaînes de P4VP lorsque le degré de neutralisation diminue, et dans ce cas des agrégats du tensioactif peuvent être liés aux segments hydrophobes de P4VP.

L'interaction est donc favorisée pour des concentrations faibles en P4VP avec une hydrophobicité élevée.

Les variations de ces grandeurs sont illustrées sur les figures 10, 11 et 12.

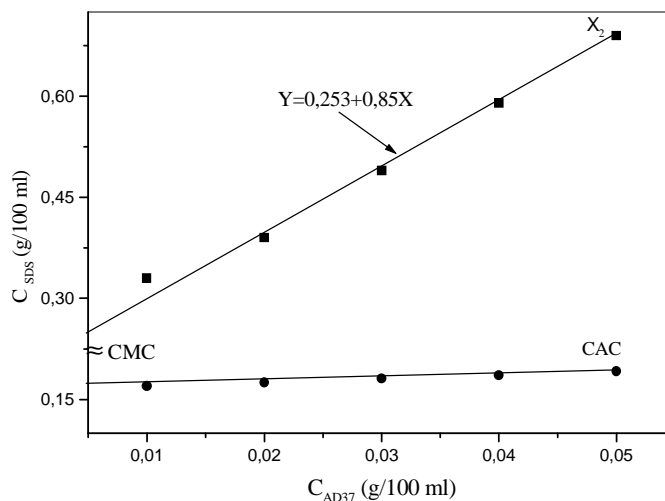


Figure 10 : Variation des concentrations caractéristiques en fonction de C_{AD37} :
(●) CAC ; (■) X_2

X_2 augmente d'une façon linéaire avec la concentration en polymère.

L'extrapolation à concentration nulle représente la valeur de X_2 sans polymère, qui est aux alentours de 0,25 %, valeur très proche de la CMC du SDS lui même.

La pente de la dépendance linéaire du X_2 de la concentration en AD37 tend vers 0,85 et elle représente les grammes des molécules de SDS liées à un gramme de polymère [24].

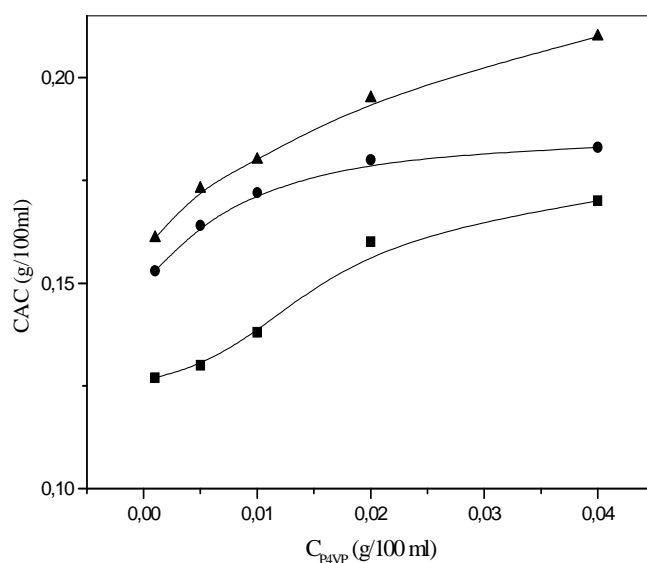


Figure 11 : Variation de CAC en fonction de C_{P4VP} pour différents degrés de neutralisations : (■) $\alpha = 0,1$; (●) $\alpha = 0,5$; (▲) $\alpha = 1$

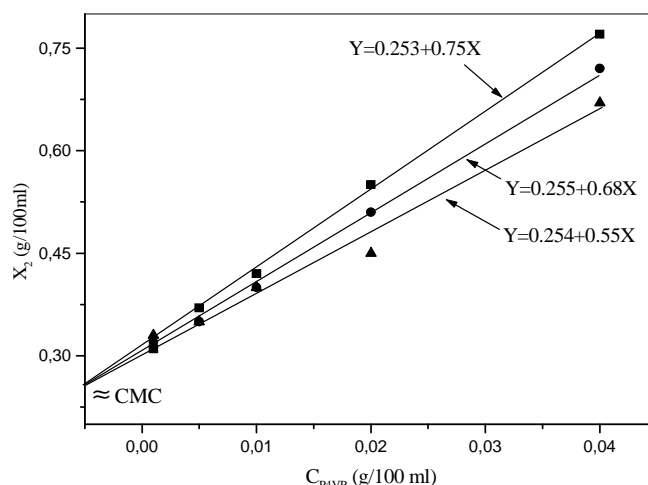


Figure 12 : Variation de X_2 en fonction de C_{P4VP} pour différents degrés de neutralisations : (■) $\alpha = 0,1$; (●) $\alpha = 0,5$; (▲) $\alpha = 1$

Les pentes de la dépendance linéaire de X_2 de la concentration en P4VP tendent vers 0,75; 0,68 et 0,55 pour les trois degrés de neutralisation $\alpha = 0,1$; 0,5 et 1 respectivement, elles augmentent avec la diminution des degrés de neutralisation, cela veut dire que plus l'hydrophobicité de P4VP augmente, plus des structures micellaires sous forme des agrégats de SDS se lient aux segments hydrophobes du complexe.

3.3.1.3. Comportement conductimétrique du complexe (AD37-P4VP)

L'influence de l'interaction sur les caractéristiques conductimétrique du système (AD37-P4VP) ont été investigués sur des solutions d'AD37 allant de 10^{-4} g/ml à 10^{-3} g/ml, et des concentrations en P4VP allant de $0,1 \cdot 10^{-4}$ g/ml à $4 \cdot 10^{-4}$ g/ml.

L'effet du degré de neutralisation α sur le comportement conductimétrique de ce système a été pris en considération.

Les figures représentées ci-dessous décrivent l'évolution de la conductivité ionique σ de ce système pour $\alpha = 0,1$, $\alpha = 0,5$ et $\alpha = 1$ respectivement.

➤ $\alpha = 0,1$

La figure 13 représente la variation de la conductivité en fonction de la concentration en AD37, pour des concentrations variées en P4VP en solution aqueuse et en présence d'acide chlorhydrique en quantité décimolaire par rapport à celle du P4VP.

Pour chaque concentration en P4VP, une variation croissante de la conductivité en fonction de la concentration en AD37 a été remarquée provenant de l'augmentation du taux de charges négatives des segments d'AD37 avec sa concentration. Ainsi, pour une concentration donnée en AD37, les valeurs de la conductivité augmentent avec l'augmentation en concentration du P4VP puisque le taux de charge augmente, provenant de la quaternisation partielle de l'atome d'azote du noyau pyridinique.

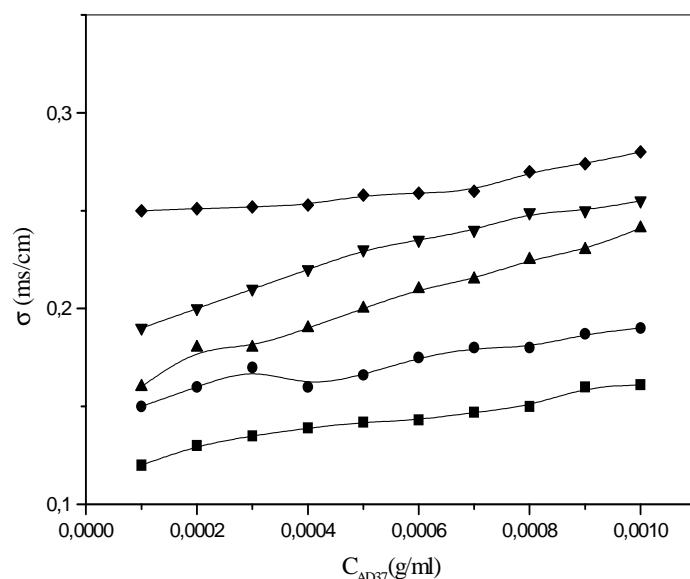


Figure 13 : Variation de la conductivité du système (AD37-P4VP) à $T=25^{\circ}\text{C}$ en fonction de la concentration en AD37 et pour différentes concentrations en P4VP (g/ml) : (■) $0,1 \cdot 10^{-4}$; (●) $0,5 \cdot 10^{-4}$; (▲) $1 \cdot 10^{-4}$; (▼) $2 \cdot 10^{-4}$; (◆) $4 \cdot 10^{-4}$ pour $\alpha = 0,1$

➤ $\alpha = 0,5$

Avec l'augmentation du degré de neutralisation de cinq fois, des valeurs de conductivité supérieures sont enregistrées (figure 14). Cette augmentation significative est directement liée à la quantité supérieure des protons H^+ qui engendre simultanément la quaternisation des atomes d'azote en les transformant en ion pyridinium et la neutralisation des ions carboxylate (COO^-) présentes dans les segments de l'AD37 en les transformant en fonctions acides carboxyliques (COOH). En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour $\alpha = 0,1$, nous observons clairement l'existence de paliers qui sont bien définis pour les faibles

concentrations en P4VP, et qui se traduisent par une variation constante des valeurs de conductivité puis une augmentation remarquable.

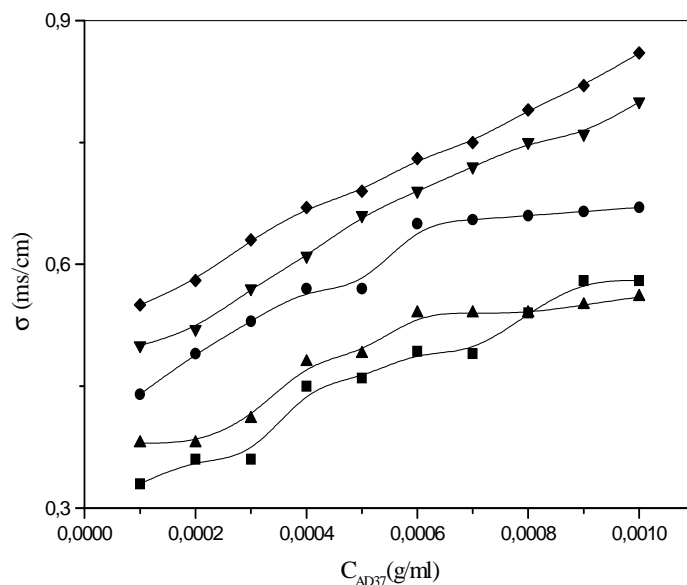


Figure 14 : Variation de la conductivité du système (AD37-P4VP) à $T=25^{\circ}\text{C}$ en fonction de la concentration en AD37 et pour différentes concentrations en P4VP (g/ml) : (■) $0,1 \cdot 10^{-4}$; (●) $0,5 \cdot 10^{-4}$; (▲) $1 \cdot 10^{-4}$; (▼) $2 \cdot 10^{-4}$; (◆) $4 \cdot 10^{-4}$ pour $\alpha = 0,5$

➤ $\alpha = 1$

Il s'agit d'une quaternisation totale du P4VP par les molécules de HCl prises en quantité équimolaire. Sur la figure 15, nous remarquons une forte augmentation des valeurs de conductivité par rapport au mélanges précédents, ce phénomène est directement liée a la quantité supérieure des protons H^+ ($\alpha = 1$). Ainsi la distinction des paliers est plus remarquable en les comparant avec le système précédent.

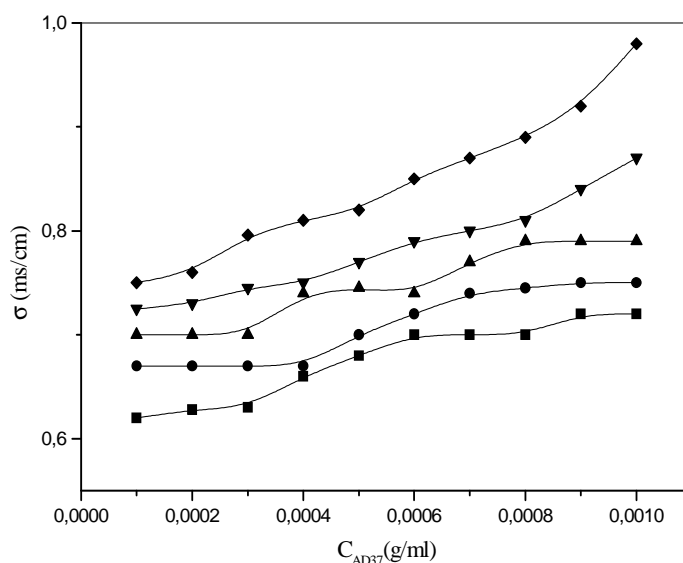


Figure 15 : Variation de la conductivité du système (AD37-P4VP) à $T=25^{\circ}\text{C}$ en fonction de la concentration en AD37 et pour différentes concentrations en P4VP (g/ml) : (■) $0,1 \cdot 10^{-4}$; (●) $0,5 \cdot 10^{-4}$; (▲) $1 \cdot 10^{-4}$; (▼) $2 \cdot 10^{-4}$; (◆) $4 \cdot 10^{-4}$ pour $\alpha = 1$

Il reste à noter que pour chaque degré de neutralisation, et pour une concentration en AD37 donnée, l'augmentation des valeurs des conductivités lorsque la concentration du P4VP augmente, est reliée à l'augmentation du taux de charges positives provenant des ions pyridinium qui sont formés à partir de l'addition des protons H^+ au système (AD37-P4VP) qui cause simultanément la protonation des fonctions pyridiniques et la neutralisation des ions carboxylate (COO^-) présents dans la chaîne d'AD37, pour les transformer respectivement aux fonctions pyridinium et acides carboxylique.

En plus, la complexation du système (AD37-P4VP) a pour conséquence la formation des molécules de NaCl provenant de l'attraction électrostatiques des contre ions relatifs aux segments de l'AD37 et les molécules de HCl respectivement, et qui se meuvent facilement en solution.

Le comportement conductimétrique du système (AD37-P4VP) décrit une variation en plusieurs paliers de concentrations bien définies et qui sont plus distingués lorsque le degré de neutralisation augmente. d'une part, l'apparition des domaines de variations constantes de la conductivité du système est relié aux interactions hydrophobes entre le nombre relatif des chaînes du complexe, et d'autre part l'augmentation du taux de charges renforcée par les interactions électrostatiques causes une augmentation remarquable des valeurs de conductivité du système.

3.3.1.4. Influence du SDS sur le comportement conductimétrique du complexe (AD37-P4VP)

Les figures représentées ci-dessous décrivent l'évolution de la conductivité du système (AD37-P4VP-SDS) en fonction de la concentration de l'AD37 (1.10^{-4} - 10.10^{-4} g/ml), aux faibles concentrations en P4VP ($0,1.10^{-4}$ g/ml) et des concentrations relativement élevées 4.10^{-4} g/ml, les concentrations en tensioactif mises en évidence ont été maintenue constantes : 0,01% pour des faibles concentrations, 0,25 % comme concentration prise dans la zone de l'interaction, et 1% au-delà de l'interaction et après la saturation des chaînes du complexe des molécules du SDS, de plus, l'effet du degré de neutralisation a été pris en considération, ce protocole expérimental a été utilisé pour la première fois par Binana-Limbeli et coll [25].

➤ $\alpha = 0,1$

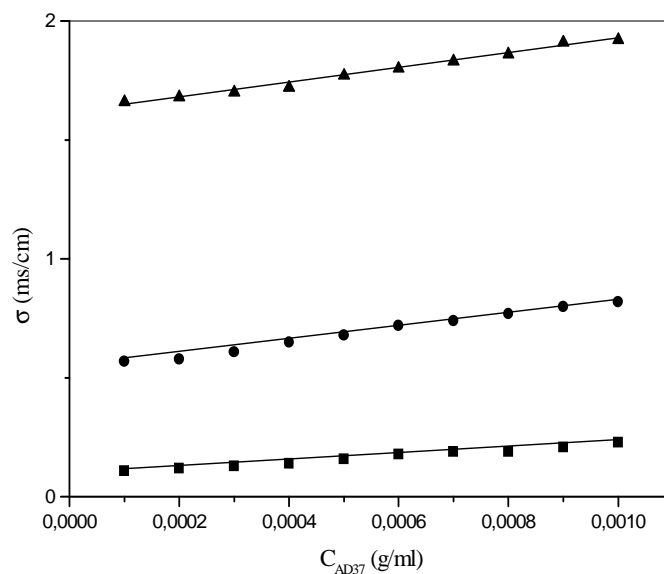


Figure 16 : Variation de la conductivité du complexe (AD37-P4VP) en fonction de la concentration en AD37 à $T=25^{\circ}\text{C}$; $C_{P4VP}=0,1 \cdot 10^{-4}$ g/ml pour $\alpha = 0,1$:
 (■) : en présence du SDS 0,01% ; (●) : en présence du SDS 0,25% ;
 (▲) : en présence du SDS 1%

La figure 16 représente la variation de la conductivité du mélange (AD37-P4VP-SDS) à 25°C . La conductivité suit une augmentation linéaire avec la concentration en AD37. Pour les faibles concentrations en SDS (0,01%) les valeurs des conductivités sont proches à celles du complexe pris seul (figure 13). Avec l'augmentation de la concentration en P4VP, des valeurs de conductivités supérieures sont enregistrées (figure 17).

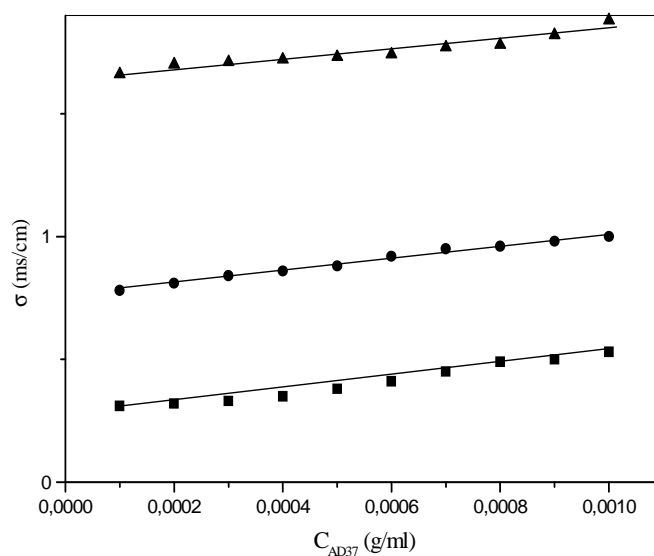


Figure 17 : Variation de la conductivité du complexe (AD37-P4VP) en fonction de la concentration en AD37 à $T=25^{\circ}\text{C}$; $C_{P4VP}=4 \cdot 10^{-4}$ g/ml pour $\alpha = 0,1$
 (■) : en présence du SDS 0,01% ; (●) : en présence du SDS 0,25% ;
 (▲) : en présence du SDS 1%

➤ $\alpha = 0,5$

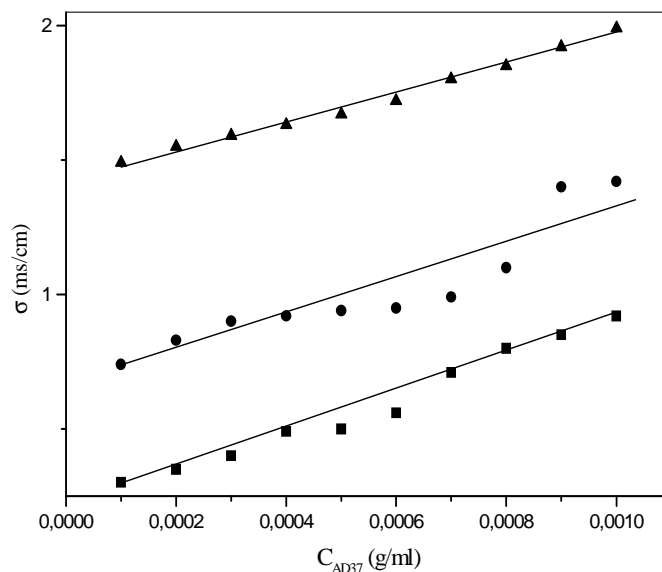


Figure 18 : Variation de la conductivité du complexe (AD37-P4VP) en fonction de la concentration en AD37 à $T=25^{\circ}C$; $C_{P4VP}=0,1.10^{-4}$ g/ml pour $\alpha = 0,5$
 (■) : en présence du SDS 0,01% ; (●) : en présence du SDS 0,25% ;
 (▲) : en présence du SDS 1%

Pour une augmentation du degré de neutralisation de cinq fois, des valeurs de conductivités supérieures sont enregistrées, augmentées de 1ms/cm environ (figure18). Ainsi la disparition des paliers est remarquée en comparant le système avec son analogue en absence du SDS (figure14). Une augmentation des valeurs des conductivités a été remarquée lorsque la concentration du P4VP augmente (figure19).

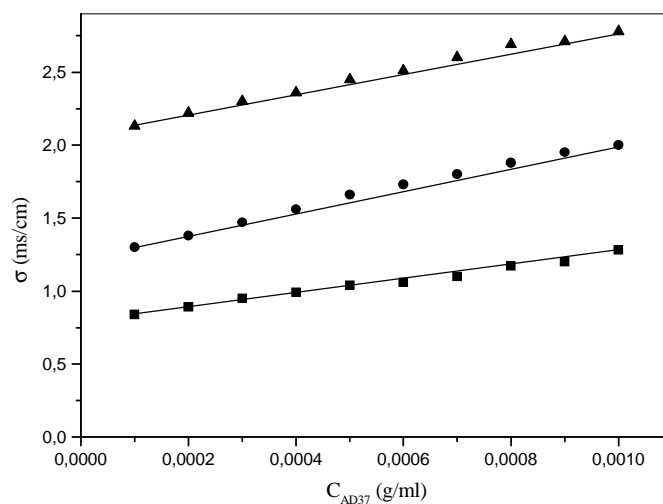


Figure 19 : Variation de la conductivité du complexe (AD37-P4VP) en fonction de la concentration en AD37 à $T=25^{\circ}C$; $C_{P4VP}=4.10^{-4}$ g/ml pour $\alpha = 0,5$
 (■) : en présence du SDS 0,01% ; (●) : en présence du SDS 0,25% ;
 (▲) : en présence du SDS 1%

➤ $\alpha = 1$

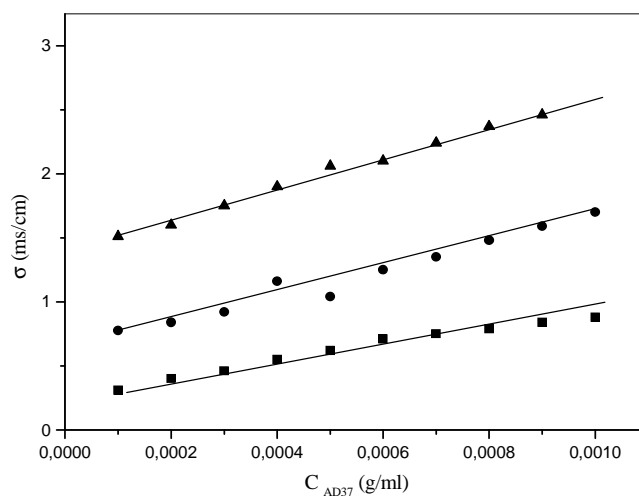


Figure 20 : Variation de la conductivité du complexe (AD37-P4VP) en fonction de la concentration en AD37 à $T=25^{\circ}\text{C}$; $C_{P4VP}=0,1.10^{-4}$ g/ml pour $\alpha = 1$:
 (■) : en présence du SDS 0,01% ; (●) : en présence du SDS 0,25% ;
 (▲) : en présence du SDS 1%

Pour un degré de neutralisation suffisamment élevé (figure 20) les valeurs des conductivité augmentent, et continuent à augmenter avec l'augmentation du P4VP (figure 21) et la disparition des paliers a été observée (comportement analogue au système précédent).

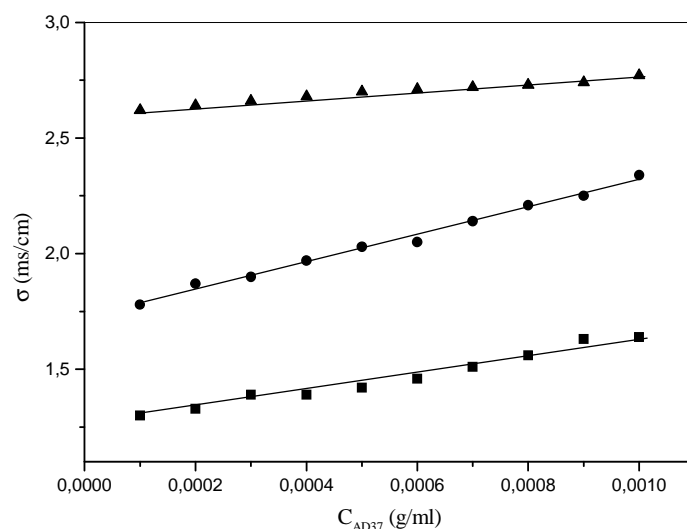


Figure 21 : Variation de la conductivité du complexe (AD37-P4VP) en fonction de la concentration en AD37 à $T=25^{\circ}\text{C}$; $C_{P4VP}=4.10^{-4}$ g/ml pour $\alpha = 1$
 (■) : en présence du SDS 0,01% ; (●) : en présence du SDS 0,25% ;
 (▲) : en présence du SDS 1%

Ainsi, pour chaque degré de neutralisation, on peut expliquer l'augmentation des valeurs de conductivité avec l'augmentation de la concentration de l'AD37 par l'augmentation du taux de charges négatives de la solution et la répulsion électrostatique avec les ions sulfate du SDS. De plus, et comme expliqué précédemment, l'augmentation en concentration du P4VP aura comme conséquence l'augmentation du taux de charge positif (ion pyridinium), et la formation des molécules de NaCl, et la présence du tensioactif en quantité importante induit à une augmentation remarquable des valeurs des conductivités à cause des ions libres de sodium présents dans la solution

La disparition des paliers est reliée à la présence du SDS qui favorise les interactions électrostatiques : répulsions électrostatiques entre ions carboxylate/ ions sulfate, et attraction électrostatique entre ion pyridinium/ ions sulfate.

3.3.2. Caractérisations viscosimétriques

3.3.2.1. Influence du sel sur le comportement viscosimétrique de l' SDS

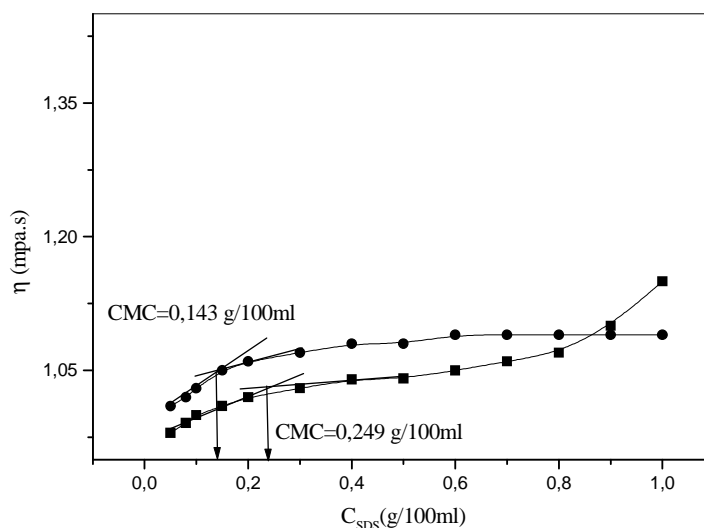


Figure 22 : Variation de la viscosité dynamique du SDS en fonction de sa concentration à $T=25^{\circ}\text{C}$: (■) en absence du sel ; (●) en présence de 0,1N de NaCl

La figure 22, décrit la variation de la viscosité dynamique du SDS en fonction de sa concentration à $T=25^{\circ}\text{C}$ en présence et en absence de NaCl.

En absence de sel, la viscosité varie continuellement dans tout le domaine de concentration étudié, elle croît avec la concentration en SDS, la rupture de pente est enregistrée pour une valeur de 0,249 %, elle représente la valeur de CMC du SDS, au-delà de 8% en SDS la viscosité croît d'une façon remarquable, ceci peut être expliqué par un changement de forme des micelles dû à leur allongement.

En présence de sel, la valeur de la CMC diminue représentant une valeur de 0,143%. Nos résultats (conductimétriques et viscosimétriques) mettent en évidence le fait que la formation des micelles est due à un équilibre entre les forces de répulsion électrostatiques et les forces d'attraction hydrophobes ; l'ajout d'un sel, en diminuant la répulsion électrostatique, permet la formation de micelles à une concentration plus faible.

Il existe d'autres facteurs interviennent sur la CMC comme la pression [26,27], la présence de traces d'impuretés ou la dissolution de divers solutés.

3.3.2.2. Influence des concentrations du complexe (AD37-P4VP) sur le comportement viscosimétrique du système (AD37-P4VP-SDS)

L'information sur les changements conformationnels que la macromolécule puisse subir, en présence du tensioactif est obtenue principalement par viscosimétrie. Pour cela, les mesures viscosimétriques ont été effectuées afin d'étudier l'interaction du SDS avec les solutions du complexe, pour avoir une idée détaillée sur les changements qui peuvent avoir lieu dans le système durant l'interaction, et postuler le mécanisme d'interaction possible.

Les résultats des investigations viscosimétriques de l'interaction (AD37-P4VP-SDS) à 25°C sont représentés ci-dessous.

La figure 23, représente la variation de la viscosité dynamique du système (AD37-P4VP-SDS). Pour chaque courbe des résultats, la concentration en AD37 a été maintenue constante, alors que les concentrations en SDS varient, la concentration du P4VP était de 2.10^{-4} g/ml pour un degré de neutralisation $\alpha = 1$.

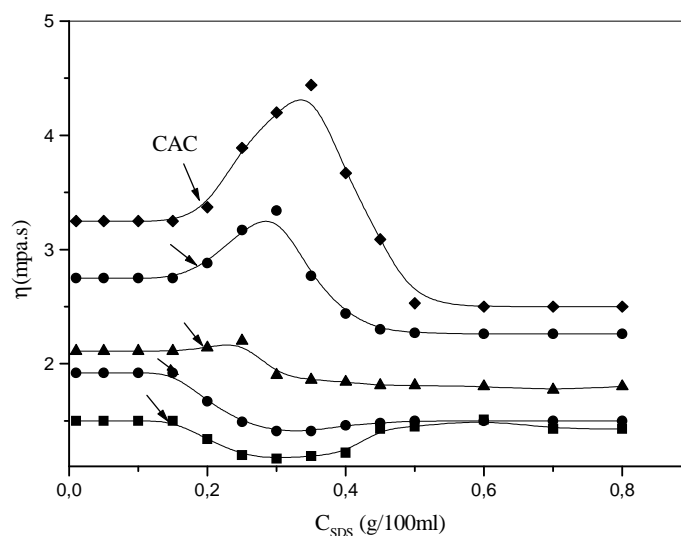


Figure 23 : Variation de la viscosité dynamique du système (AD37-P4VP-SDS) à $T=25^{\circ}\text{C}$ en fonction de la concentration du SDS pour différentes concentrations en AD37 :
 (■) 1.10^{-4} g/ml; (●) 2.10^{-4} g/ml; (▲) 3.10^{-4} g/ml; (▼) 4.10^{-4} g/ml; (◆) 5.10^{-4} g/ml.
 avec $C_{P4VP}=2.10^{-4}$ g/ml pour $\alpha = 1$

Il est clair d'après cette figure, que les valeurs de viscosités dynamiques restent insensibles aux concentrations du SDS jusqu'à certaines valeurs, ces dernières représentent les valeurs de CAC à partir de lesquelles l'interaction SDS-Complexe commence. Ces valeurs sont très proches à celles obtenues par conductimétrie. Après l'atteinte de la CAC, le

changement de la viscosité est très sensible à l'addition du SDS et il dépend de la concentration de l'AD37.

Pour les solutions d'AD37, la concentration de recouvrement est $C^*=3.10^{-4}$ g/ml à 25°C [16].

Aux concentrations en AD37 < 3.10^{-4} g/ml, et après atteindre la CAC, il y a une évidente diminution en viscosité, qui passe par un minimum aux alentours de la valeur de CMC du SDS.

Aux concentrations en AD37 > 3.10^{-4} g/ml, après atteindre la CAC, la viscosité présente un maximum qui devient de plus en plus prononcé avec l'augmentation des concentrations en polymère.

Ainsi, on peut remarquer d'après cette courbe que la concentration en SDS nécessaire pour atteindre la viscosité maximale augmente avec la concentration en AD37, cela indique que lorsque la concentration en AD37 augmente, une quantité de SDS supérieure est nécessaire afin de former une structure en réseau.

Aux concentrations en SDS supérieures à 0,5%, et pour toutes les concentrations en polymère étudiées, les valeurs de la viscosité dynamique sont constantes et plus faibles que les valeurs correspondantes avant d'atteindre la CAC.

Ces changements en viscosité dynamique, sont influencés par des mécanismes variés des interactions (AD37-P4VP-SDS).

Aux concentrations en AD37 < 3.10^{-4} g/ml, après atteindre la CAC, les molécules de SDS commencent à se lier aux segments des chaînes du complexe, et forment des micelles autour des groupements amides, acide carboxylique et ions pyridinium. Puisque la concentration en AD37 est faible, les interactions intermoléculaires sont négligeables devant les interactions intramoléculaires. Ces dernières sont alors favorisées et la situation ressemble à une chaîne de polyélectrolyte qui encercle les micelles de tensioactif, ce qui conduit à une diminution des dimensions, menant à un effondrement de la chaîne de polymère, et par conséquent, une diminution de la viscosité dynamique du système [28]. Avec l'addition progressive des molécules de SDS, la redistribution et l'attachement de ces molécules continu, les tailles des micelles augmentent, les liaisons intramoléculaires sont cassées, la chaîne de polymère s'expand, et la viscosité augmente.

Après la saturation du polymère, tous les groupements sont séparément solvatés par les micelles libres. La viscosité dans ce cas est insensible à l'augmentation de la concentration du SDS.

Aux concentrations en AD37 $> 3.10^{-4}$ g/ml, après l'atteinte de la CAC, l'association hydrophobe du système (AD37-P4VP)-SDS est plus intermoléculaire en nature, c'est à dire une micelle liée est occupée par deux ou plusieurs molécules de polymère, tout en créant un réseau tridimensionnel, qui mène à une augmentation significative en viscosité. Par ajout progressif des molécules de SDS, l'interaction continue, les sites hydrophobes des chaînes voisines de polymère sont solubilisés séparément, et le réseau tridimensionnel commence à se casser, la viscosité diminue jusqu'à atteindre une valeur constante après la saturation complète des chaînes de polymère par le SDS, la valeur de la viscosité réduite après la saturation de polymère tend à être la même et indépendante de la concentration du SDS, il peut être déduit de la figure 23, qu'avec l'augmentation de concentration en AD37, la région de l'augmentation de la viscosité tend à être plus large, car il y a plus de liaisons intermoléculaires et comme déjà expliqué, une forte concentration en SDS est nécessaire pour former une structure en réseau.

La concentration en polymère est donc la clé qui permet de favoriser les associations hydrophobes intermoléculaires [29-33].

Le même protocole a été suivi, en faisant varier les concentrations en P4VP pour les trois degrés de neutralisations (figures 24, 25, 26) afin de pouvoir comparer les résultats trouvés avec ceux obtenus par conductimétrie.

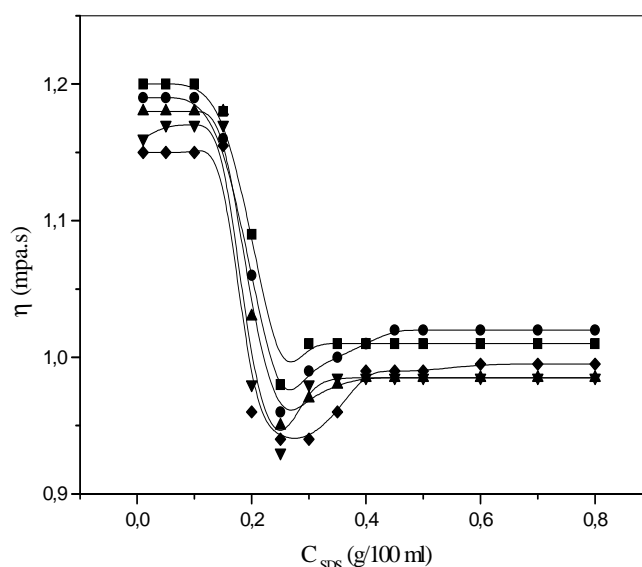


Figure 24 : Variation de la viscosité dynamique du système (AD37-P4VP-SDS) à $T=25^{\circ}C$ en fonction de la concentration du SDS pour différentes concentrations en P4VP : (■) $0,1.10^{-4}$ g/ml; (●) $0,5.10^{-4}$ g/ml; (▲) 1.10^{-4} g/ml; (▼) 2.10^{-4} g/ml; (◆) 4.10^{-4} g/ml. pour $\alpha = 0,1$, avec $C_{AD37} = 10^{-4}$ g/ml

Les valeurs de viscosités dynamiques restent constantes jusqu'à certains niveaux qui représentent les valeurs de CAC à partir de lesquelles l'interaction SDS-Complexe commence. Elles sont très proches à celles obtenues par conductimétrie. Ainsi, et pour un degré de neutralisation donné, les valeurs de viscosités dynamiques diminuent avec l'augmentation des concentrations en P4VP ce qui justifie le phénomène de complexation polycation- polyanion et pour des concentrations élevées en P4VP ce dernier joue le rôle d'un sel polyvalent qui tend à écranter les charges de signes opposés des segments de l'AD37.

Après l'atteinte des valeurs de CAC, la viscosité baisse d'une manière considérable passant par un minimum aux alentours de CMC du SDS seul (figure 24) qui tend à se déplacer aux concentrations supérieures en SDS lorsque α augmente (figures 25, 26).

Dans ce cas, deux mécanismes d'interactions de ce système peuvent être impliqués :

L'attraction électrostatique entre les ions pyridinium du P4VP et ion sulfate du SDS conduit à une diminution des charges effectives sur la chaîne du P4VP, d'un autre côté, les chaînes du complexe (AD37-P4VP) peuvent encercler les micelles de tensioactif, ce qui conduit à une diminution des dimensions, menant à un effondrement de la chaîne de polymère, et par conséquent, une diminution de la viscosité, avec l'addition progressive des molécules de SDS, la redistribution et l'attachement de ces molécules continuent, les tailles des micelles augmentent, les liaisons intramoléculaires sont cassées, les chaînes du complexe subissent une expansion, et la viscosité augmente.

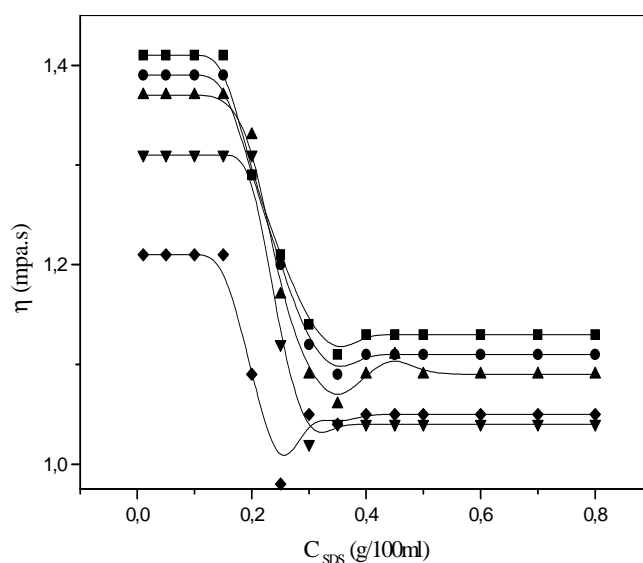


Figure 25 : Variation de la viscosité dynamique du système (AD37-P4VP-SDS) à $T=25^{\circ}\text{C}$ en fonction de la concentration du SDS pour différentes concentrations en P4VP : (■) $0,1 \cdot 10^{-4}$ g/ml; (●) $0,5 \cdot 10^{-4}$ g/ml; (▲) $1 \cdot 10^{-4}$ g/ml; (▼) $2 \cdot 10^{-4}$ g/ml; (◆) $4 \cdot 10^{-4}$ g/ml. pour $\alpha = 0,5$, avec $C_{AD37} = 10^{-4}$ g/ml

Après la saturation du complexe par les micelles du SDS, tous les groupements sont séparément solvatés par les micelles libres. La viscosité dans ce cas est insensible à l'augmentation de la concentration en SDS.

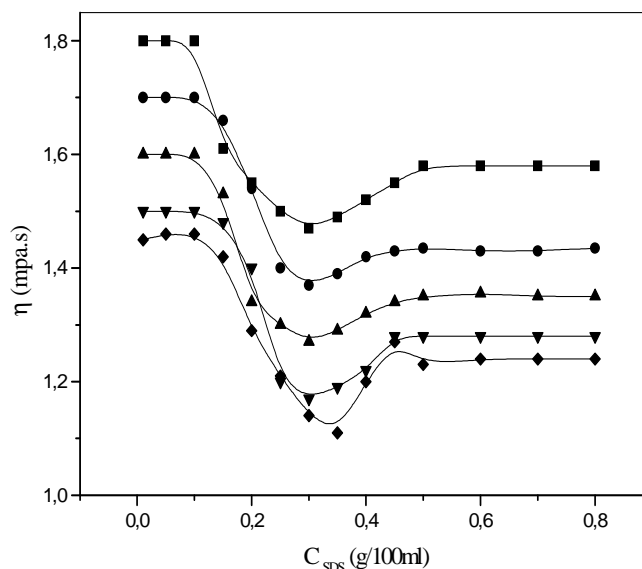


Figure 26 : Variation de la viscosité dynamique du système (AD37-P4VP-SDS) à $T=25^{\circ}\text{C}$ en fonction de la concentration du SDS pour différentes concentrations en P4VP : (■) $0,1 \cdot 10^{-4}$ g/ml; (●) $0,5 \cdot 10^{-4}$ g/ml; (▲) $1 \cdot 10^{-4}$ g/ml; (▼) $2 \cdot 10^{-4}$ g/ml; (◆) $4 \cdot 10^{-4}$ g/ml. pour $\alpha = 1$, avec $C_{AD37} = 10^{-4}$ g/ml

Les tableaux 3 et 4 regroupent les valeurs des concentrations d'agréations critiques (CAC) en fonction des concentrations en AD37, et en P4VP pour les trois degrés de neutralisations, les concentrations sont représentées en g/100ml.

C_{AD37}	CAC
0,01	0,15
0,02	0,16
0,03	0,164
0,04	0,17
0,05	0,175

Tableau 3 : Concentrations d'agréations critiques (CAC) en fonction de C_{AD37}

En analysant les résultats regroupés ci-dessus, nous retenons que la concentration d'agrégation critique augmente quand la concentration de l'AD37 augmente, cette modeste augmentation confirme les résultats obtenus par conductimétrie.

C_{P4VP}	$\alpha = 0,1$	$\alpha = 0,5$	$\alpha = 1$
	CAC	CAC	CAC
0.001	0,1	0,14	0,10
0.005	0,11	0,16	0,14
0.01	0,115	0,15	0,149
0.02	0,12	0,17	0,16
0.04	0,127	0,16	0,165

Tableau 4 : Concentrations d'agrégations critiques (CAC) en fonction de C_{P4VP} , pour les trois degrés de neutralisation

D'après les résultats regroupés au tableau 4, nous observons que pour chaque concentration en P4VP, les valeurs du CAC augmentent avec le degré de neutralisation, et comme déjà expliqué, cela provient de l'augmentation d'hydrophobicité des chaînes de P4VP lorsque le degré de neutralisation diminue, et dans ce cas des agrégats du tensioactif peuvent être liés aux segments hydrophobes du P4VP.

Ces résultats confirment que l'interaction est favorisée pour des concentrations faibles en P4VP avec une hydrophobicité élevée.

Il est probable que les deux techniques utilisées conduisent à des incertitudes sur les mesures physicochimiques, et que les résultats obtenus méritaient d'être affinés. Nous n'avons pas poussé plus avant, nous contenant pour l'instant à cet ordre de grandeur.

En outre, la technique viscosimétrique nous a permis de tirer des informations sur les valeurs des concentrations d'agrégations critiques, mais elle reste incomplète en ce qui concerne les valeurs des concentrations de saturations X_2 .

3.3.2.3. Influence du SDS sur le comportement viscosimétrique du système (AD37-P4VP)

La présente étude a été encore prolongée pour inclure les mesures de viscosité réduite des mélanges (AD37-P4VP) en présence du tensioactif. L'effet du degré de neutralisation α sur le comportement viscosimétrique du système (AD37-P4VP-SDS) a été quantifié.

➤ $\alpha = 0,1$

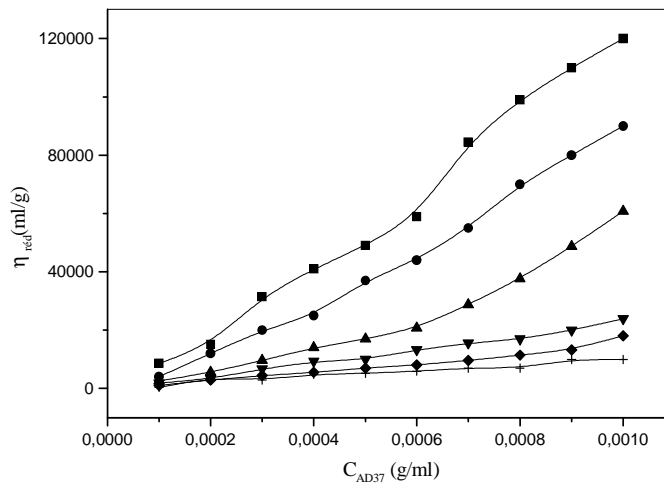


Figure 27 : Variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP-SDS) à $T=25^{\circ}\text{C}$, en fonction de C_{AD37} , pour différentes concentrations en P4VP (g/ml) :
 (■) $0,1.10^{-4}$; (●) $0,2.10^{-4}$; (▲) $0,5.10^{-4}$; (▼) 1.10^{-4} ; (◆) 2.10^{-4} ; (+) 4.10^{-4} .
 avec $\alpha = 0,1$ et $C_{\text{SDS}}=0,25\%$

La figure 27, représente la variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP-SDS), en fonction de la concentration en AD37 à $T=25^{\circ}\text{C}$, pour différentes concentrations en P4VP et pour une concentration de 0,25% en SDS. On remarque une variation croissante, de la viscosité réduite du système en fonction de la concentration en AD37, cette viscosité augmente fortement lorsque la concentration en P4VP diminue. Ainsi, on remarque la disparition des paliers en comparant le système avec celui du mélange (AD37-P4VP) en absence du tensioactif [16]. En plus, on remarque qu'en présence du SDS a concentration égale a 0,25%, qui est la gamme des interactions maximales, les valeurs de viscosités réduites augmentent et sont plus fortes que celles du système (AD37-P4VP) seul, la plus grande valeur enregistrée est de l'ordre de 120166,66ml/g correspondant a une faible concentration en P4VP et une forte concentration en AD37 ($0,1.10^{-4}$ et 10^{-3} g/ml respectivement), tandis que la plus faible valeur est de l'ordre de 320 ml/g correspondant a une forte concentration en P4VP et une faible concentration en AD37 .

Un effet de sel est observé quand les concentrations en P4VP dépassent $0,5.10^{-4}$ g/ml interprété par une allure linéaire en fonction de la concentration en AD37, puisque le nombre de chaînes de P4VP devient plus important que le nombre de chaînes de l'AD37, et le phénomène d'écrantage électrostatique des charges de l'AD37 par celles du P4VP de signe opposé est favorisé dans ces conditions.

Des valeurs de viscosité réduites inférieures sont enregistrées, en présence d'une quantité importante du SDS (1%). (figure 28)

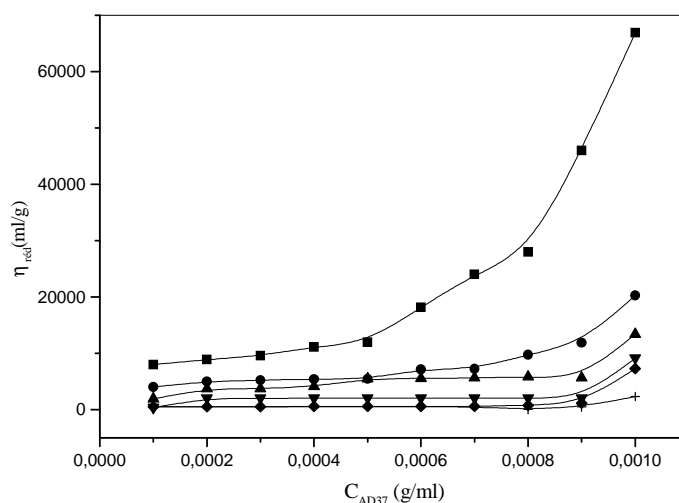


Figure 28 : Variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP-SDS) à $T=25^{\circ}\text{C}$ en fonction de C_{AD37} , pour différentes concentrations en P4VP (g/ml) :
 (■) $0,1 \cdot 10^{-4}$; (●) $0,2 \cdot 10^{-4}$; (▲) $0,5 \cdot 10^{-4}$; (▼) $1 \cdot 10^{-4}$; (◆) $2 \cdot 10^{-4}$; (+) $4 \cdot 10^{-4}$.
 avec $\alpha = 0,1$ et $C_{\text{SDS}}=1\%$

➤ $\alpha = 0,5$

Avec l'augmentation du degré de neutralisation de cinq fois, les valeurs de viscosités réduites augmentent (figure 29), la plus grande valeur enregistrée est de 180077ml/g correspondante a une faible concentration en P4VP et une forte concentration en AD37 ($0,1 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} g/ml respectivement), tandis que la plus faible est de 375 ml/g correspondante a une forte concentration en P4VP et une faible concentration en AD37. Le comportement est le même que celui observé à $\alpha = 0,1$: variation croissante de la viscosité réduite du système en fonction de la concentration en AD37, et une forte augmentation lorsque la concentration en P4VP diminue. Un effet de sel est toujours observé quand les concentrations en P4VP dépassent $0,5 \cdot 10^{-4}$ g/ml interprété par une allure linéaire en fonction de la concentration en AD37, puisque le nombre de chaînes de P4VP devient plus important que le nombre de chaînes de l'AD37, menant à un phénomène d'écrantage électrostatique des charges de l'AD37 par celles du P4VP de signe opposé.

La disparition des paliers, et l'augmentation en valeurs des viscosités réduites ont été remarquées, en comparant le système avec celui du mélange (AD37-P4VP) en absence du tensioactif.

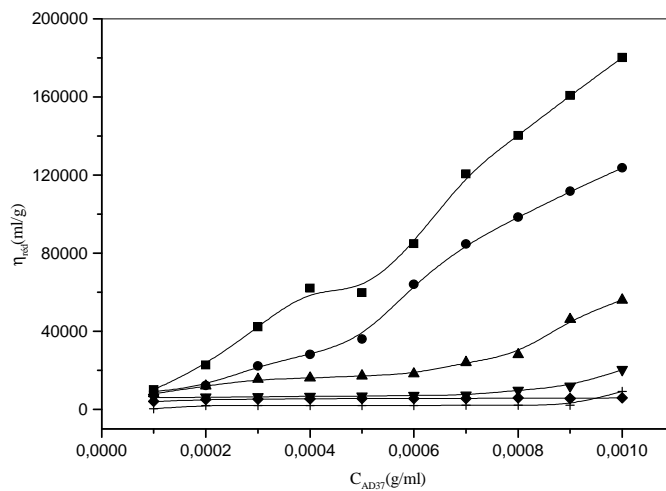


Figure 29 : Variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP-SDS) à $T=25^{\circ}\text{C}$ en fonction de C_{AD37} , pour différentes concentrations en P4VP (g/ml) : (■) $0,1.10^{-4}$; (●) $0,2.10^{-4}$; (▲) $0,5.10^{-4}$; (▼) 1.10^{-4} ; (◆) 2.10^{-4} ; (+) 4.10^{-4} avec $\alpha = 0,5$ et $C_{\text{SDS}}=0.25\%$

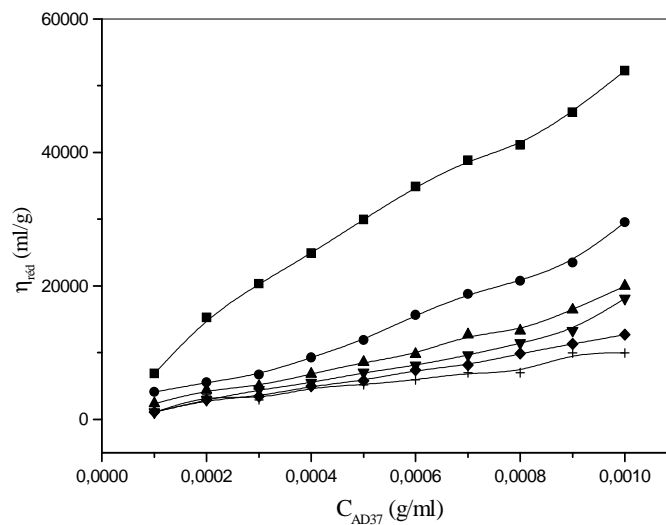


Figure 30 : Variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP-SDS) à $T=25^{\circ}\text{C}$ en fonction de C_{AD37} , pour différentes concentrations en P4VP (g/ml) : (■) $0,1.10^{-4}$; (●) $0,2.10^{-4}$; (▲) $0,5.10^{-4}$; (▼) 1.10^{-4} ; (◆) 2.10^{-4} ; (+) 4.10^{-4} avec $\alpha = 0,5$ et $C_{\text{SDS}}=1\%$

Des valeurs de viscosité réduites inférieures sont enregistrées, en présence d'une quantité importante du SDS (1%) (figure 30).

➤ $\alpha = 1$

A degré de neutralisation élevé ($\alpha = 1$) des valeurs supérieures des viscosités réduites sont enregistrées (figure 31).

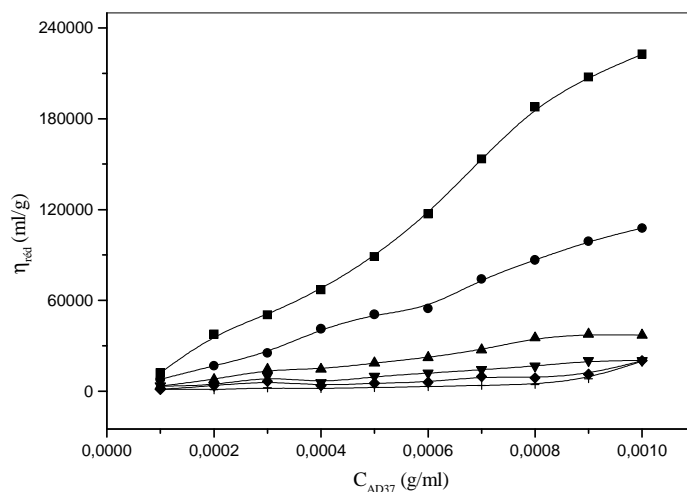


Figure 31 : Variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP-SDS) à $T=25^{\circ}\text{C}$ en fonction de C_{AD37} , pour différentes concentrations en P4VP (g/ml) : (■) $0,1 \cdot 10^{-4}$; (●) $0,2 \cdot 10^{-4}$; (▲) $0,5 \cdot 10^{-4}$; (▼) $1 \cdot 10^{-4}$; (◆) $2 \cdot 10^{-4}$; (+) $4 \cdot 10^{-4}$. avec $\alpha = 1$ et $C_{\text{SDS}}=0,25\%$

Et comme déjà trouvé pour les degrés de neutralisations précédents, la présence du SDS a pour effet d'augmenter les valeurs de viscosités réduites.

La plus grande valeur de viscosité réduite enregistrée est de 222648,18 ml/g correspondante à une faible concentration en P4VP et une forte concentration en AD37 ($0,1 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} g/ml respectivement), tandis que la plus faible est de 1137,67ml/g correspondante à une forte concentration en P4VP et une faible concentration en AD37. Le comportement est le même que celui observé aux degrés de neutralisations précédents.

A des concentrations en tensioactif suffisamment élevées (figure 32) les valeurs de la viscosité réduite chutent d'une manière significative.

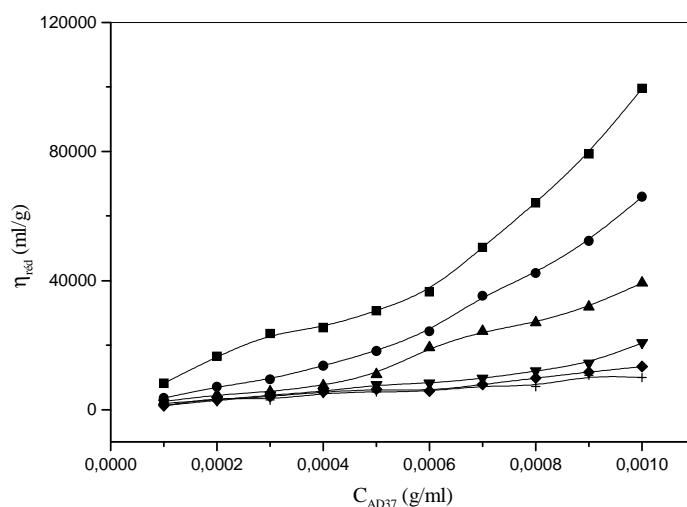


Figure 32 : Variation de la viscosité réduite du mélange ternaire (AD37-P4VP-SDS) à $T=25^{\circ}\text{C}$ en fonction de C_{AD37} pour différentes concentrations en P4VP (g/ml) :
 (■) $0,1.10^{-4}$; (●) $0,2.10^{-4}$; (▲) $0,5.10^{-4}$; (▼) 1.10^{-4} ; (◆) 2.10^{-4} ; (+) 4.10^{-4} .
 avec $\alpha = 1$ et $C_{SDS}=1\%$

Les résultats précédents montrent que le degré de neutralisation a un effet important sur les valeurs de viscosités réduites du système (AD37-P4VP-SDS). En effet, ces valeurs augmentent avec α , cette influence est d'autant plus importante que les concentrations en P4VP diminuent.

Pour des concentrations élevées en P4VP, un phénomène d'effet de sel est observé lors de l'étude du présent système. Le P4VP se comporte comme un sel polyvalent montrant un effet d'écrantage total des charges portées par l'AD37.

Le dodécyl sulfate de sodium semble avoir un effet significatif sur les changements conformationnels que le complexe (AD37-P4VP) peut subir. Sa présence à concentration égale à 0,25%, qui représente la gamme des interactions maximales, mène à une augmentation de la viscosité réduite, due à une expansion des chaînes macromoléculaires causée par la répulsion électrostatique entre groupements carboxylates présents dans les chaînes AD37 et les têtes polaires des molécules de SDS de même signe, et par l'attachement des micelles aux segments hydrophobe du complexe.

Aux fortes concentrations en SDS, les valeurs de viscosité réduites baissent d'une façon remarquable, ce phénomène ne peut être expliqué que par la présence des quantités importantes des ions libres du sodium qui tendent à écranter les charges de signe opposé présentes dans les segments du complexe, une autre supposition peut être impliquée, est que les micelles du tensioactif peuvent être entourées par les chaînes du complexe (figures 37, 38)

et d'autres micelles libres sont formées qui solubilisent les segments des deux polyélectrolytes.

3.4. Mécanisme d'interaction (AD37-P4VP)-SDS

L'interaction du complexe (AD37-P4VP) est influencée par la présence du SDS, selon les résultats trouvés précédemment, le mécanisme d'interaction peut être proposé et interprété en fonction de la quantité du SDS, et la concentration du P4VP, nous allons dans ce qui suit le décrire en considérant que le P4VP est totalement chargé ($\alpha = 1$), et les fortes concentrations en AD37.

➤ $C_{SDS} < CAC$

Les figures 33 et 34, décrivent un schéma simplifiant le mécanisme d'interaction du système (AD37-P4VP-SDS) pour les fortes concentrations en P4VP.

Les chaînes du P4VP avec leur nombre suffisant complexent complètement les chaînes de l'AD37 (figure 33), pour les faibles concentrations en P4VP, le système est équivalent à un copolymère en block.

La quantité du SDS est faible, n'ayant pas la possibilité de s'auto-associer pour former les agrégats liés aux segments hydrophobes du complexe.

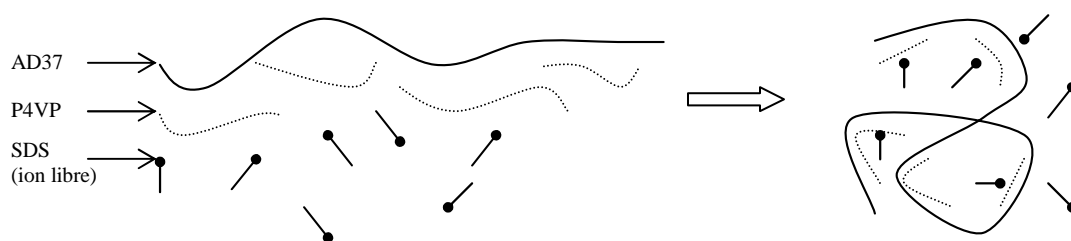


Figure 33 : Complexation du système (AD37-P4VP-SDS) pour $C_{P4VP} > 10^{-4}$ g/ml

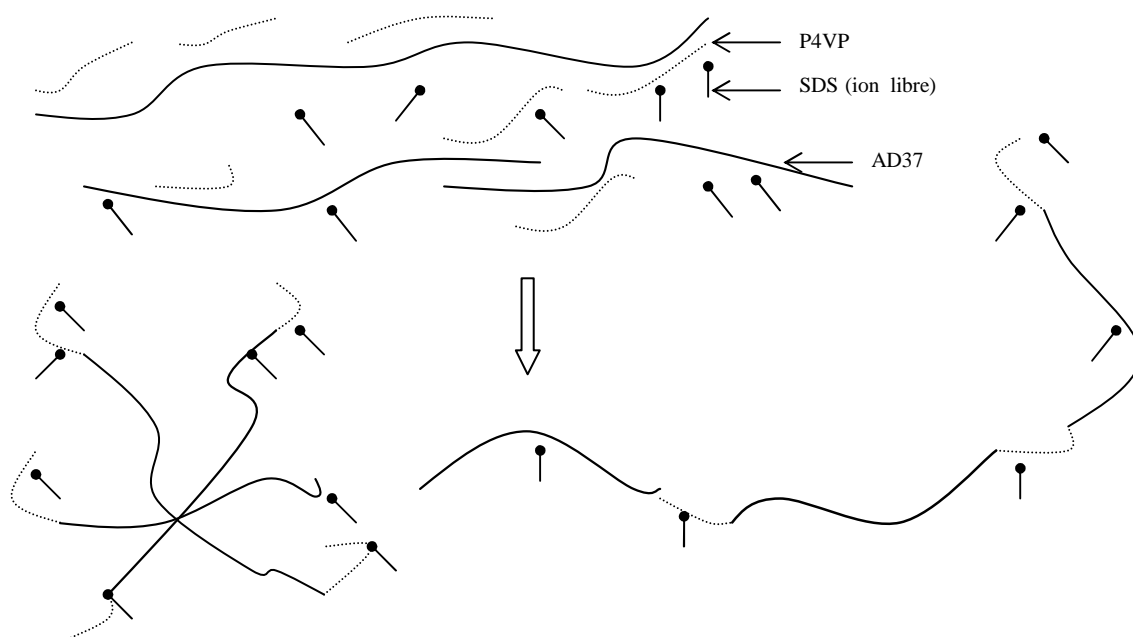


Figure 34 : Complexation du système (AD37-P4VP-SDS) pour $C_{P4VP} < 10^{-4}$ g/ml

➤ $CAC < C_{SDS} < X_2$

Les micelles du SDS se lient aux segments hydrophobes du complexe et sur les sites cationiques du P4VP, ce qui augmente la viscosité réduite du système (figures 35, 36).

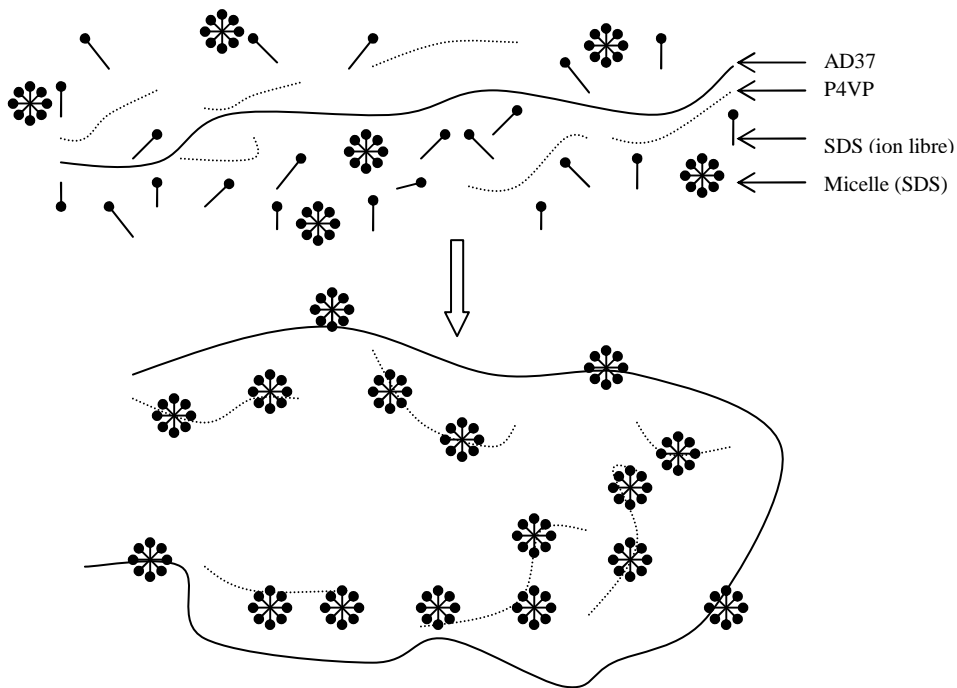


Figure 35: Complexation du système (AD37-P4VP-SDS) pour $C_{P4VP} > 10^{-4}$ g/ml

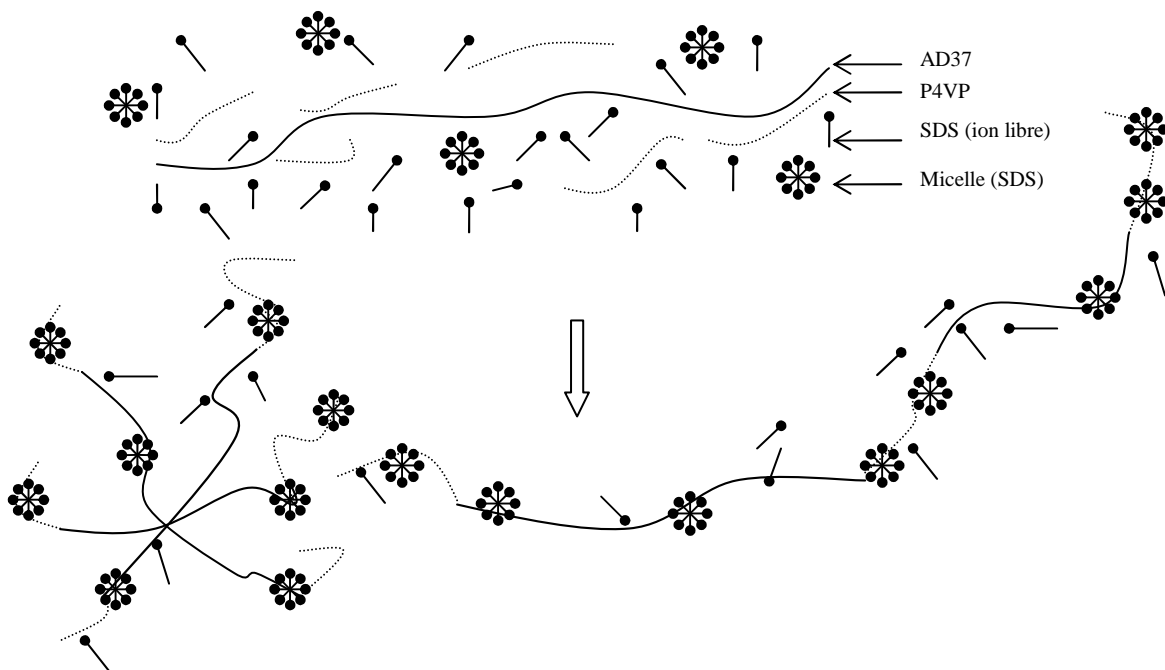


Figure 36: Complexation du système (AD37-P4VP-SDS) pour $C_{P4VP} < 10^{-4}$ g/ml

➤ $C_{\text{SDS}} > X_2$

Aux concentrations en SDS suffisamment élevées, la situation ressemble à une chaîne de P4VP qui encercle les micelles de surfactant, et qui est lui même encerclée par les chaînes de l'AD37 (figures 37, 38). Ainsi des structures micellaires libres sont formées qui solvantent les chaînes du complexe, ce qui conduit à une diminution de la viscosité du système.

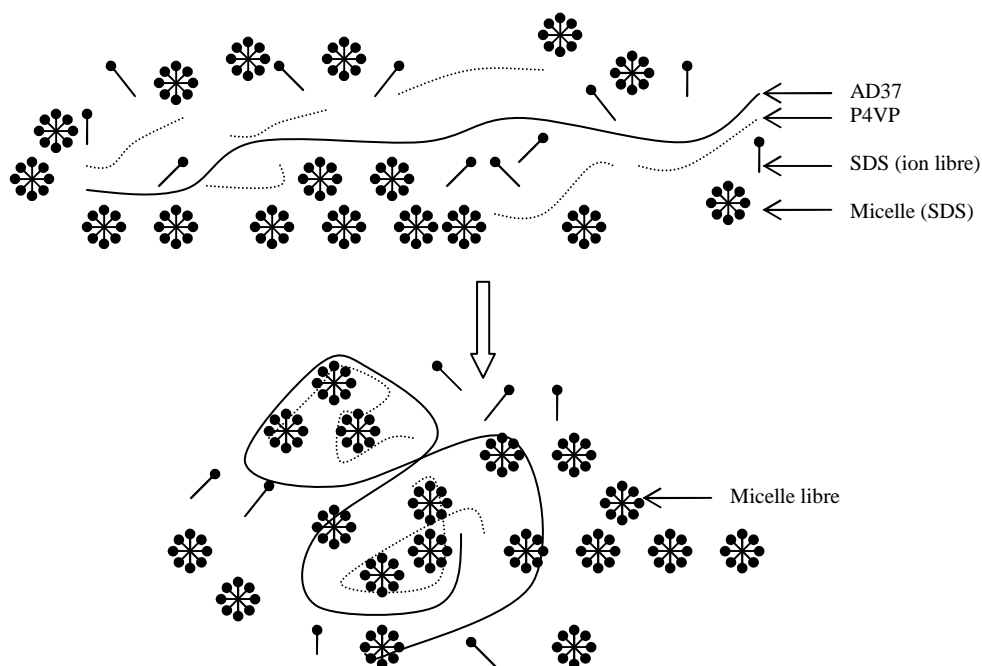


Figure 37 : Complexation du système (AD37-P4VP-SDS) pour $C_{\text{P4VP}} > 10^{-4}$ g/ml

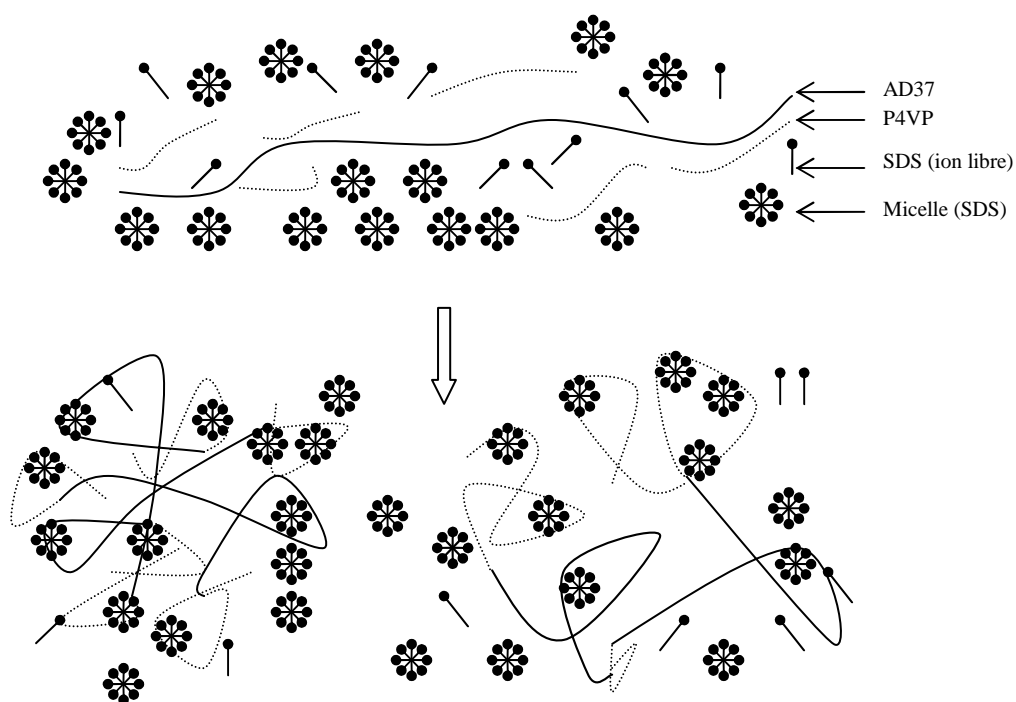


Figure 38 : Complexation du système (AD37-P4VP-SDS) pour $C_{\text{P4VP}} < 10^{-4}$ g/ml

4. Conclusion

Nous avons étudié, au cours de ce chapitre, les principales caractéristiques physicochimiques du système (AD37-P4VP-SDS) en solution aqueuse par conductimétrie et viscosimétrie, ces deux techniques montrent qu'une image complète des interactions de ce système peut être obtenue en combinant les différents résultats.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la synthèse radicalaire du P4VP amorcée par le peroxyde de benzoyle. Cette réaction présentant un rendement de 30%, nous a permis de préparer un polymère de masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique estimée de 4×10^4 g/mole.

Nous avons par la suite, procédé à la détermination de la concentration micellaire critique du SDS qui est l'ordre de 0,25%. Cette valeur est influencée par l'ajout de sel qui favorise le phénomène de micellisation en diminuant la répulsion entre les charges négatives du tensioactif.

Le début de l'interaction hydrophobe entre le complexe (AD37-P4VP) et le SDS se produit à la concentration d'agrégation critique CAC qui est inférieure à la concentration micellaire critique du tensioactif, et qui augmente avec l'augmentation de la concentration de l'AD37, du P4VP, et celle du degré de neutralisation α . L'interaction est donc favorisée pour des faibles concentrations en P4VP avec une hydrophobicité élevée. Ainsi, la saturation du complexe par les molécules du tensioactif se produit à la concentration de saturation X_2 qui est supérieure à la CMC. Dans la base de l'équation de la dépendance linéaire de la concentration de saturation X_2 , il est possible de déterminer, pour chaque concentration en polymère, les concentrations en SDS nécessaires pour atteindre un certain degré d'interaction.

L'AD37 et le P4VP influent dans un même sens sur la conductivité spécifique du système. Elle augmente avec l'augmentation en concentration des deux polyélectrolytes et le degré de neutralisation α , cette augmentation a eu lieu en plusieurs paliers des concentrations bien définies et qui sont plus distingués lorsque le degré de neutralisation augmente. Ces paliers se disparaissent par l'ajout du tensioactif au système.

Nous avons également étudié la variation de la viscosité dynamique du système (AD37-P4VP-SDS) qui reste constante pour des concentrations en SDS inférieurs à la CAC puis augmentent pour des concentrations en AD37 supérieurs à C^* , et diminuent pour les faibles concentrations en AD37 (inférieurs à C^*). Ainsi, pour une concentration en P4VP donné, les valeurs de viscosités dynamiques diminuent considérablement après l'atteinte de la CAC et augmentent avec le degré de neutralisation α .

Après la saturation complète du complexe par les molécules du SDS, des valeurs de viscosités dynamiques inférieures ont été enregistrées, et qui restent insensibles aux quantités du SDS ajoutées.

L'étude du comportement viscosimétrique du complexe (AD37-P4VP) en présence du SDS a montré que ce dernier a une influence directe sur la viscosité réduite du système qui croit considérablement en présence du tensioactif.

Aux concentrations en SDS suffisamment élevées, des valeurs de viscosité réduites inférieures sont enregistrées.

Enfin, un mécanisme d'interaction entre le complexe (AD37-P4VP) et le SDS a été proposé, qui met en évidence les interactions électrostatiques et hydrophobes, en considérant la totale quaternisation du P4VP et les fortes concentrations en AD37.

REFERENCES

- [1] G. Bai, M. Nichifor, A. Lopes, M. Bastos, *J. Phys. Chem. B* 109 46, 21681 (2005).
- [2] P. Deo, N. Deo, P. Somasundaran, *Langmuir* 21, 9998 (2005).
- [3] R.S. Farinato, P.L. Dubin (Eds.), *Colloid-Polymer Interactions, From Fundamentals to Practice*, Wiley and Sons, New York (1999).
- [4] S. Zhou, B. Chu, *Adv. Mater.* 12, 545 (2000).
- [5] M.A. Villetti, R. Borsali, J.S. Crespo, V. Soldi, K. Fukada, *Macromol. Chem. Phys.* 205 (7), 907 (2004).
- [6] C.L. Mc Cormick, J. Bock, D.N. Schulz, *Encyclopedia of Polymer and Engineering*, John Wiley & Sons Inc, New York (1989).
- [7] B. Jonsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, John Wiley & Sons Inc, New York (1998).
- [8] P. Alexandridis, *Ampiphilic copolymers and their applications*, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 1, 490–501 (1996).
- [9] G. Bai, J.A.M. Catita, M. Nichifor, M. Bastos, *Microcalorimetric evidence of hydrophobic interactions between hydrophobically modified cationic polysaccharides and surfactants of the same charge*, *J. Phys. Chem. B* 111, 11453–11462 (2007).
- [10] D.H. Kim, J.W. Kim, S.G. Oh, J. Kim, S.H. Han, D.J. Chung, K.D. Suh, *Effects of non-ionic surfactant on the rheological property of associative polymers in complex formulations*, *Polymer* 48, 3817–3821 (2007).
- [11] L. Salager, *J. Surfactif type et usage*, Mérida ,Vénézuéla (2002).
- [12] N. Truong Dinh, *Thèse de Doctorat*, Strasbourg, France (1984).
- [13] M. Yoshida, N. Sakamoto, K. Ikemi, and S. Arichi. *Bull, Chem. Sot. Jpn.* 65, 3108 (1992).
- [14] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, *Polymer Bulletin* 61, 771–777 (2008).
- [15] E. Choukchou, I. Benabadi, J. François, A. Mansri, *Eur. Polym. J.* 39(2), 297–303 (2003).
- [16] L. Tennouga, *Thèse de doctorat*, Tlemcen, Algérie (2007).
- [17] A. Benkhira, M. Bagassi, T. Lachhab, A. Rudatsikira, L. Reibel et J. François, *Polymer* 41, 7415 (2000).
- [18] F. Franks, *Water: A Comprehensive Treatise*, Plenum, New York (1975).
- [19] D.G. Hall, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 70, 1526 (1974).
- [20] M. Prasad, R. Palepu et S.P. Mouli, *Coll. polymer science* 284, 871 (2006).

-
- [21] M.A. Winnik, S.M. Bystryak, C. Chassenieux, *Langmuir* 16, 4495 (2000).
- [22] K. Kogej, J. Skerjanc, *Langmuir* 15, 4251 (1999).
- [23] Minatti and Zanette, *J. Colloid Polym. Sci.* 12, 183–285 (1996).
- [24] V. Sovilj, *Colloid Polym. Sci.* 276, 238–334 (1998).
- [25] W. Binana-Limbeli, F. Clouet et J. Francois, *J. Colloid Polym. Sci.* 271, 748 (1995).
- [26] N. Nishikidd, M. Tanaka et coll., *J. Colloid Interface Sci.* 78, 338 (1980).
- [27] D.R. Dawson, H.W. Offen et Nicoli, *J. Colloid Interface Sci.* 81, 396 (1981).
- [28] K. Kogej, J. Skerjanc. *Acta Chim. Slovenia* 46, 481 (1999).
- [29] B. Magny, *Polyélectrolytes associatifs: Méthodes de synthèse, comportement en milieu dilué et semidilué*, université de Pierre et Marie Curie, Paris VI (1992).
- [30] S.W. Shalaby, C.L. Mc Cormick, G.B. Butler, *Water-Solubles Polymers: Synthesis, Solution properties and Application*. ACS Symposium Series 469, Washington (1991).
- [31] X. Xie, T.E. Hogen-Esch, *Macromolecules* 29, 1734 (1996).
- [32] I. Iliopoulos, T.K. Wang, R. Audebert, *Langmuir* 7, 617 (1991).
- [33] T. Aubry, M. Moan, *J. Rheol.* 38, 1681 (1994).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette étude est de proposer de nouvelles connaissances sur le comportement physicochimique du complexe (AD37-P4VP) en présence du tensioactif anionique le SDS à une température de 25°C.

La compréhension de ces phénomènes macroscopiques nécessite avant tout la compréhension des phénomènes microscopiques et particulièrement de la structure des agrégats hydrophobes, ce qui permet d'établir des relations structures/propriétés.

Dans ce but, il nous a paru intéressant, après une étude bibliographique concernant les polyélectrolytes et les tensioactifs, et une synthèse radicalaire du P4VP, de déterminer à partir des mesures combinées de conductivités et de viscosités, la valeur de la concentration micellaire critique du SDS, et d'établir l'influence du sel d'une part, et du complexe (AD37-P4VP) d'autre part sur cette grandeur, en faisant varier son hydrophobicité par le biais du degré de neutralisation α qui semble avoir une influence directe sur les résultats conductimétriques et viscosimétriques.

Les résultats physico-chimiques révèlent que la concentration d'agrégation critique CAC augmente avec l'augmentation en concentration de chaque polyélectrolyte, et du degré de neutralisation α , et que la concentration de saturation X_2 représente une dépendance linéaire en fonction des concentrations des deux macromolécules permettant de calculer les grammes du SDS liés à chaque gramme de polymère.

De plus, on a démontré que l'interaction du système (AD37-P4VP-SDS) est plus prononcée pour les faibles concentration en P4VP ($0,1.10^{-4}$ g/ml) avec une hydrophobicité élevée.

L'ajout du SDS avec une quantité modérée au complexe (AD37-P4VP) provoque une augmentation significative de la viscosité réduite du système, tandis que son ajout avec des quantités suffisamment élevées, diminue considérablement la viscosité du système.

Le mécanisme d'interaction du système ternaire (AD37-P4VP-SDS) peut être proposer principalement par viscosimétrie, qui met en évidence les interactions électrostatiques attractives entre ions sulfate et ions pyridiniums de charges opposées, et répulsives entre ions sulfate et carboxylate de même signe, et les interactions hydrophobes entre les agrégats micellaires et les segments hydrophobes du complexe (AD37-P4VP).

RESUME

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des interactions en solution aqueuse du système (AD37-P4VP-SDS) à 25°C tout en permettant de conserver sa solubilité.

Des mesures combinées de conductivité et de viscosité ont permis de mettre en évidence les interactions électrostatiques attractives et répulsives et les associations hydrophobes. On a démontré que la valeur de la concentration micellaire critique est influencée par le sel, supérieure à celle de la concentration d'agrégation critique (CAC) et inférieure à celle de saturation de polymère notée X_2 , ces deux dernières grandeurs sont influencées par la concentration de chaque polyélectrolyte, et par le degré de neutralisation α .

Les résultats obtenus démontrent que l'interaction du système (AD37-P4VP-SDS) est plus prononcée pour les faibles concentrations en P4VP ($0,1 \cdot 10^{-4}$ g/ml) avec une hydrophobicité élevée.

L'ajout du SDS avec une quantité modérée au complexe (AD37-P4VP) provoque une augmentation significative de la viscosité réduite du système, tandis que son ajout avec des quantités suffisamment élevées, diminue considérablement la viscosité du système.

Mots clés : Polyélectrolytes, AD37, P4VP, SDS, concentration micellaire critique CMC, concentration d'agrégation critique CAC, concentration de saturation X_2 , conductimétrie, viscosimétrie....

ABSTRACT

During this work, we were interested to the study of (AD37-P4VP-SDS) interactions in aqueous medium at 25°C whole while allowing to reserve its solubility.

Combined conductivity and viscosity measurements have made it possible to highlight the electrostatic interactions and hydrophobic associations. It has been demonstrated that the critical micellar concentration (CMC) is higher than that of the critical aggregation concentration (CAC) and lowers than that of polymer saturation noted X_2 ; these two last concentrations are influenced by the concentration of each polyelectrolyte, and neutralization degree α .

Obtained results show that the interaction of (AD37-P4VP-SDS) system is more marked at low concentrations in P4VP ($0,1 \cdot 10^{-4}$ g/ml) with a high hydrophobicity.

Additions of SDS with a moderate amount to (AD37-P4VP) complex causes a significant increase in the reduced viscosity of the system, while its addition with a high amount, reduces significantly the viscosity of the system.

Key words: Polyelectrolyte, AD37, P4VP, SDS, critical micellar concentration CMC, critical aggregation concentration (CAC), concentration of saturation X_2 , conductimetry, viscosimetry.....

ملخص

من خلال عملنا هذا اهتمنا بدراسة إرتباطات الجملة (AD37-P4VP-SDS) مع المحافظة على ذوبانها في وسط مائي عند 25°م. قياسات مشتركة للناقلية و اللزوجة أظهرت وجود إرتباطات شار دية عن طريق التجاذب و التنافر الكهربائي و أخرى كارهة للماء. أثبتنا أن قيمة التركيز الميسيلي الحرج (CMC) تتأثر بوجود الملح، وهي أعلى من قيمة التركيز التكتلي الحرج (CAC) و أدنى من تركيز التشبع X_2 . لوحظ أن هاتين الأخيرتين تتأثران بتركيز كل مبلر، ومعامل التشرّد α . أظهرت النتائج أن إرتباطات الجملة (AD37-P4VP-SDS) تكون قوية بوجود P4VP بتركيز ضعيف (0.1×10^{-4} غ/مل) وذي كراهية مرتفعة للماء. ينتج عن إضافة الـ SDS إلى المعقد (AD37-P4VP) بكميات متوسطة ارتفاعا محسوسا في اللزوجة المختصرة للجملة، بيد أن إضافته بكمية معتبرة يؤدي إلى انخفاضها بصورة ملحوظة.

الكلمات المفتاحية : مبلر ، اللزوجة، الناقلية ، التركيز الميسيلي الحرج ، التركيز التكتلي الحرج ، تركيز التشبع...