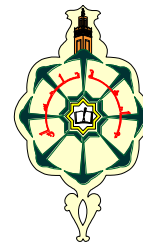


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID -TLEMEN

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de

Magister

Option: Chimie et Physico-chimie Organique Macromoléculaires

Présenté par

BABA OKKACHA

**SYNTHESE DU COPOLYMERE POLY (ACRYLAMIDE -CO-4-
VINYLPIRIDINE), CARACTERISATION ET APPLICATION**

Soutenu à Tlemcen le 27.05.2012 devant la commission d'examen composée de :

M^r Ali MANSRI

M^r Lahcène TENNOUGA

M^{me} Esma CHOUKCHOU-BRAHAM

M^r Kouider MEDJAHED

Président

Examineur

Examinatrice

Encadreur

Professeur

Maître de conférences

Maître de conférences

Maître de conférences

U.A.B.B Tlemcen

E.P.S.T Tlemcen

U.A.B.B Tlemcen

U.A.B.B Tlemcen

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

Remerciements

Un mémoire de recherche est à la fois un travail scientifique et un projet impliquant une équipe toute entière et dont la réalisation, comme tout projet, est soumise à de nombreuses contraintes.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Application des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen dirigé par Monsieur le Professeur Ali MANSRI. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance de m'avoir accueilli et pour la confiance qu'il m'a accordée en me permettant de vivre cette expérience passionnante.

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur le Professeur Kouider Medjahed maître de conférence, les mots ne suffiraient pas pour lui exprimer ma gratitude pour avoir encadré mon travail. C'est grâce à lui que je me suis lancé dans le domaine des polymères. Je n'oublierai pas ses qualités tant scientifiques qu'humaines, ses compétences, ses conseils, et la liberté qu'elle m'a laissée au cours de ces trois ans m'ont été une aide précieuse.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Ali MANSRI pour m'avoir fait l'honneur de consacrer son temps précieux à la lecture de ce manuscrit, et pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

J'adresse mes vifs et sincères remerciements à Monsieur Lahcène Tennouga, et Madame Esma Sid-Lakhdar pour accepter d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je tiens à remercier chaleureusement, tous mes enseignants de l'année théorique qui m'ont aidé et contribué au bon déroulement de mes travaux de près ou de loin : Mr I. Benabadji, Mr K. Medjahed, Mr L. Tennouga, Mr T. Bouchaour, Mme E. Sid lakhdar, Mme S. Kara-Slimane et Mme R. Mahboub.

Je remercie tous mes collègues du laboratoire : A. Zitouni, C. Ghezouali, A. KaraSlimane , F. Dergal, , N. Bouchikhi et Z. Djamaa qui m'ont assuré le bon moral et pour les échanges d'informations sans oublier les fous rires et les discussions de gaieté pendant les travaux expérimentaux.

Un grand merci à tous les personnes qui ont aidé en particulièrement, B. Bouras pour ses conseils et son savoir, H.Amine, H.bedrddine, L.Rchide, Z.Amine, C.Djamel, D.Brahime et O.Mohammed pour leurs encouragements.

Je sais que j'oublie des gens. Mais un fait est certain. Bien que je demeure le principal artisan de ce manuscrit, je ne peux pas ignorer que sa réalisation n'aurait jamais été possible sans la contribution de nombreuses personnes. Je les remercie tous et je souhaite que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.

Dédicace

Je tiens tout particulièrement à dédier ce travail du mémoire de magistère à Monsieur Kouider Medjahed et Monsieur Ali MANSRI, Professeurs à l'université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, pour leurs suivis, ses conseils et ses directives. Ils ont su me guider et m'apporter une aide inestimable lors de l'élaboration de mon travail de recherche.

Monsieur Kouider Medjahede et Monsieur Ali MANSRI, un grand merci pour tout ce que vous m'avez appris.

*À mes parents
À mes frères et sœurs*

Introduction

Le terme polyélectrolyte désigne les systèmes de polymères constitué d'une part, en un polyion c'est dire une macromolécule portant des groupes anioniques et/ou cationiques, et d'autre part de petites molécules de contre-ions qui assurent l'électroneutralité du système.

Les polyélectrolytes jouent un rôle essentiel dans la protection de surfaces métalliques. Par exemple l'addition de copolymères de poly(4-vinylpyridine) et ses dérivés aux solutions acides empêche la corrosion par formation d'une couche mince sur les surfaces métalliques [1,2]. Le poly (4-vinylpyridine) et ses dérivés sont des polymères présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles ils ont donné lieu [2-4]. Le P4VP du point de vue chimique, c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu, des nombreuses études été faites dans notre laboratoire tell que l'étude du comportement en solution aqueuse des poly(4-vinylpyridine) (s) [9]. Les complexes de polyélectrolytes sont efficaces dans la dépollution des eaux. Ils peuvent être employés dans la rétention sélective des ions de métaux lourds [5,8]. De nouveaux copolymères thermo associatifs à base de P4VP ont été préparés dans notre laboratoire (LAEPO) à Tlemcen, P4VP-POE2000, P4VP-POE5000, P4VP-greffé-Alkyl bromés, destinés comme inhibiteurs de corrosion et aux traitements des eaux [2,6].

Les polyacrylamides présentent des grandes importances technique et académique, leurs plus grandes applications industrielles sont dues à leur solubilité dans l'eau. Les usages les plus importants de ces polymères sont des flocculants des minéraux, additifs en papier, agents épaississants, utilisés dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires et la récupération assistée du pétrole [10,11].

Le terme polyacrylamide est réservé pour les homopolymères non ioniques de l'acrylamide. Le polyacrylamide solide complètement sec est blanc, non toxique, contrairement à son propre monomère. Commercialement, le polyacrylamide est disponible comme poudre de forme sphérique. Ces produits peuvent contenir des petites quantités d'additifs ce qui aident la stabilité et la dissolution de ce polymère dans l'eau. La présence de groupements amides ($-\text{CONH}_2$) dans les chaînes de polyacrylamide leur confère la solubilité dans l'eau et dans quelques autres solvants polaires, comme le glycérol, l'éthylène glycol et le formamide [12].

Il est généralement soluble dans la plupart des solutions salées.

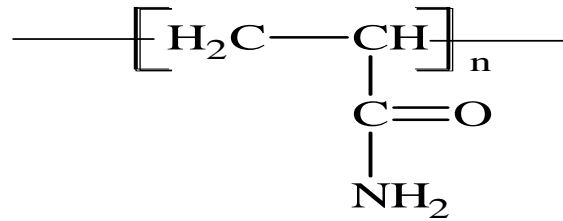


Figure 1 : Structure du polyacrylamide

Où n est le degré de polymérisation

La présence de charges le long de ces polymères leur confère des propriétés originales, intéressantes et très importantes sur le plan des applications industrielles [7].

Un autre type de polyélectrolytes, les polymères amphiphiles. Les polymères amphiphiles suscitent un intérêt croissant chez les chercheurs et dans l'industrie. Ils forment une classe importante, regroupant des types très divers de macromolécules, depuis les protéines, les polymères naturels modifiés jusqu'aux très nombreux polymères synthétiques. Leurs applications sont nombreuses et ne cessent de s'étendre à des domaines très variés : formulations thérapeutiques et cosmétiques, les échanges d'ions, la stabilisation des émulsions, la comptabilisation de mélanges de matériaux de polarités très différentes, ou la récupération des fluides pétroliers...

Lorsque les polymères amphiphiles sont utilisés en milieu aqueux, ils présentent une propriété très étudiée qui est leur caractère associatif, conséquence de l'effet hydrophobe s'exerçant sur leurs parties peu ou non polaires, principalement des chaînes hydrocarbonées. L'agrégation de ces chaînes se manifeste alors de manière intermoléculaire ou intramoléculaire et les deux modes présentent un intérêt aussi bien fondamental que pratique. Un certain nombre de travaux ont été réalisés pour essayer de relier ce type de comportement à la structure chimique du polymère ainsi qu'à son architecture et à sa balance hydrophile/hydrophobe.

Dans le cadre de ce travail, notre objectif est de préparer un polymère amphiphile de forte masse afin d'obtenir une augmentation notable de viscosités à des fins industrielles.

Une famille de polymères cationiques comprenant des unités aromatiques et des unités d'acrylamide a été développée dans notre laboratoire (LAEPO). Les proportions respectives de chacune des unités sont modulables à façon. Pour une composition bien définie, dont la formule chimique est donnée Figure 2

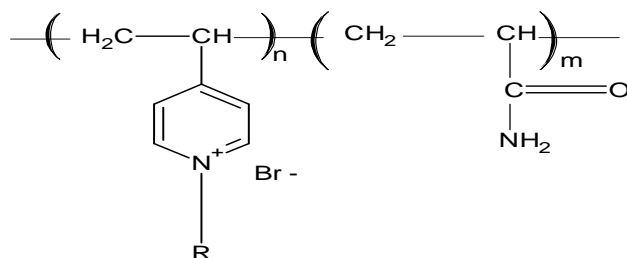


Figure 2 : Structure chimique générale des copolymères cationiques

L'objectif de ce travail est alors la synthèse et l'étude d'une nouvelle famille de copolymères qui possèdent des propriétés de seuil dans l'eau. En nous basant sur la formule des copolymères cationiques, nous envisageons de synthétiser des copolymères possédant à la fois des unités aromatiques, des unités alkyles, modifiés hydro phobiquement Nous procédons à partir d'un copolymère précurseur alterné d'acrylamide et P4VP sur lequel nous greffons les unités alkyles bromés.

Ce travail a été partagé en trois chapitres

- CHAPITRE I : Etude bibliographique.
- CHAPITRE II : Techniques expérimentales.
- CHAPITRE III : Résultats et discussions

Références bibliographiques

- [1] Abed Y, Arrar Z, Hammouti B, Aouniti A., Kertit S, Mansri A. J Chim Phys, 96: 1347**(1999)**.
- [2] Chetouani A, Hammouti B, Medjahed K and Mansri A. Der Pharma chemica, 3,307 **(2011)**
- [3] Shyluk WP. J Polym Sci; 7: 24**(1969)**.
- [4] Frechet J. Polym. Prepr. Am Chem. Soc Div. Polym Chem (1983); 24: 340.
- [5] Benabadji I. Mémoire de Magister. Algérie: Oran; **(2000)**.
- [6] Bedjaoui S. Mémoire de Magister. Algérie: Tlemcen; **(2006)**.
- [7] Borsali R. Macromol Chem Phys; 197: 3947**(1996)**.
- [8] Piskin E, Kesinci K, Satikoglu N and Genc O. J Appl Polym Sci 59:109**(1996)**.
- [9] E Choukchou-Braham. Thèse de Doctorat en Chimie. Algeria: Tlemcen; **(2007)**.
- [10] Kapoor, J. N., and Mathur, D. P. Fert. News, 28(4): 40 **(1983)**.
- [11] Pfefferkorn, E. J. Colloid Interface Sci., 216(2): 197 **(1999)**.
- [12] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. **(1953)**.

I. INTRODUCTION

Les amphiphiles (en grec, « amphi » : double, et « philos » : ami) sont définis comme des molécules constituées de groupements ayant des affinités opposées vis-à-vis d'un même solvant, très souvent l'eau. Plus généralement cette propriété est la conséquence de fortes différences de polarité entre ces groupements. En milieu aqueux les amphiphiles classiques, surfactants ou tensioactifs, sont composés d'une tête hydrophile et d'une ou deux chaînes alkyles hydrophobes. La présence de deux parties antagonistes dans une même structure confère à la famille des amphiphiles des propriétés caractéristiques en présence d'eau, comme l'adsorption aux interfaces ainsi, l'auto-organisation dans des micelles ayant des géométries variables.

L'essor des polymères, des méthodes de polymérisation ainsi que le développement des connaissances sur les macromolécules naturelles ont fait naturellement apparaître la notion de polymères ou de macromolécules amphiphiles qui forment maintenant une famille à part entière.

Un des intérêts majeurs des macromolécules amphiphiles est la possibilité de prédéfinir et de réaliser une grande diversité de structures et d'architectures. Cela permet d'élargir les investigations scientifiques et éventuellement de définir des solutions optimales dans divers domaines d'applications. Pour ce dernier point, les exemples suivants illustrent la diversité des problèmes abordés et d'utilisation potentielle relevée dans la littérature scientifique et industrielle:

- Application comme agents conditionneurs de cheveux dans la fabrication de shampoings [1-2] et de teintures pour les cheveux [3,4].
- Formulation de produits cosmétiques et pharmaceutiques pour retarder le vieillissement de la peau [5].
- Agents de "compatibilité" lors des mélanges de polymères incompatibles [6,7]
- Modification des propriétés de surface de certains matériaux [8]
- Stabilisation des systèmes colloïdaux et dispersés [9]
- Modélisation de l'action catalytique des enzymes par polymères amphiphiles portant des fonctions catalytiques [10]

- Récupération assistée du pétrole [11,12]
- Intérêt particulier dans le domaine médical pour la recherche de systèmes transporteurs de médicaments. Le but est de stabiliser des dispersions instables ou à caractère labile en y incorporant des monomères tensioactifs et en les polymérisant. Les premiers résultats publiés par Fendler, se sont avérés prometteurs dans le cas de la polymérisation de vésicules [13,14] présentant une stabilité accrue, comparée à celle des micelles qui ne conservent pas leur structure au cours de la polymérisation. Depuis, plusieurs travaux se sont succédés dans cette thématique [15-16].
- Agents émulsifiants et agents dispersants [17-18].
- Agents biocompatibles entrant dans le traitement des maladies inflammatoires [19] et génétiques [20].
- Traitement des eaux polluées par concentration de substances organiques hydrophobes [21].
- Certains polymères amphiphiles montrent une activité antibactérienne et une sélectivité pour les bactéries [22].
- Une nouvelle branche d'applications des polymères amphiphiles vers laquelle s'orientent les travaux et qui mérite d'être citée, est l'utilisation de ces polymères dans des méthodes destinées au traitement des cellules cancéreuses [23-24].
- Agents floculants [18], agents solubilisant de cristaux liquides [25] et de sels métalliques [26].

I.1 Propriétés des polymères amphiphiles

Propriétés tensioactives	Propriétés particulières
<ul style="list-style-type: none"> -Réduction faible de la tension superficielle - Pouvoir moussant faible et ajustable - Stabilisation des colloïdes par effets électrostatiques et stériques - Capacité émulsifiante faible à moyenne - Dispersant excellent pour particules solides - Pouvoir solubilisant élevé modulable 	<ul style="list-style-type: none"> - Agrégation possible dans des solvants organiques et dans un mélange de solvants - Changement de mode de micellisation et des propriétés tensioactives en fonctions des paramètres extérieurs (pH, température, force ionique) - Adaptation possible des polymères pour des applications spécifiques (ex : solubilisation de substances hydrophobes, encapsulation de médicaments, etc.)

L'intérêt pour les polymères amphiphiles a débuté avec les premiers travaux réalisés par Strauss et al. [27-28] ont élaboré une famille de polysavons à partir de la poly(2-vinylpyridine) quaternisée par le bromododécane, mais que sur une partie des cycles. Il a étudié leurs propriétés par viscosimétrie et interprété les résultats en supposant la formation de micelles conférant aux polymères une structure très compacte. En plus il a montré que ces polymères pouvaient solubiliser des hydrocarbures en milieux aqueux ce qui permettait d'établir une relation entre le pouvoir solubilisant et la concentration en polysavon [29].

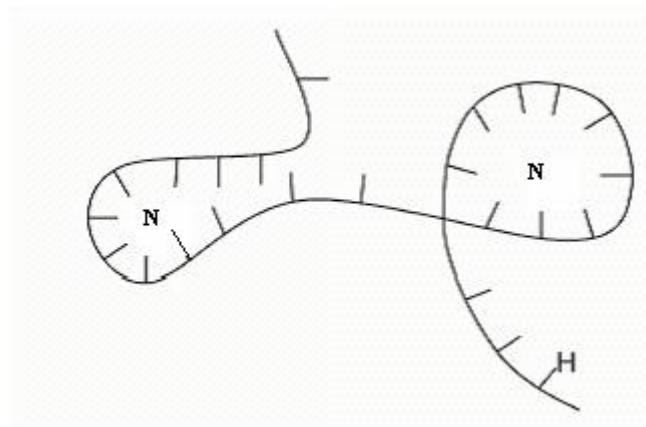


Figure I-1. Un modèle simple de polysavon. H:Chaîne latérale hydrophobe, N: nano-domaine

En 1961, Jorgensen [42] s'est intéressé aux propriétés tensioactives des sels quaternaires de la poly(2-vinylpyridine) par des mesures de la tension superficielle (interface air/eau) et interfaciale (interface liquide/liquide). Le polymère seul n'a pas manifesté un comportement tensioactif mais en présence de sel (bromure de potassium), l'abaissement de la tension superficielle est prononcé. KBr joue deux rôles, celui de faire écran aux charges électriques des polymères et celui de diminuer le pouvoir solvatant du solvant ce qui tend donc à repousser les macromolécules de polysavon vers la surface. Ce sont ces raisons qui favorisent l'adsorption du polysavon aux interfaces étudiées.

Les polymères amphiphiles sont caractérisés par la présence, dans leur structure, de groupements ou parties peu polaires et hydrophobes. En présence d'eau ces derniers ont tendance à s'associer en domaines plus ou moins larges ou encore en réseaux. Ces associations peuvent être intermoléculaires et donner selon la structure et la taille des macromolécules mises en jeu, des solutions visqueuses, des gels ou encore des micelles. Dans d'autres cas l'association est intramoléculaire par repliement des macromolécules sur elles même créant ainsi des micro-domaines hydrophobes de dénominations diverses : pseudo-micelles (par analogie aux micelles de tensioactifs), micelles intrachânes, micelles unimoléculaires etc. Les polymères qui les génèrent constituent alors la catégorie des polysavons (polysoaps). Cependant jusqu'à nos jours, les études physico-chimiques engagées dans cette thématique montrent la difficulté de définir précisément la structure conformationnelle de ces macromolécules qui est conditionnée par de nombreux paramètres dont les plus importants sont : la balance hydrophile/hydrophobe, la solubilité, la densité des groupements hydrophobes etc.

Comme dans le cas des amphiphiles moléculaires, les polymères amphiphiles peuvent être

caractérisés par la nature de leurs parties polaires:

- Les polymères amphiphiles ioniques (anionique, cationique, zwitterionique)
- Les polymères amphiphiles non-ioniques

II- Structure et synthèse des polymères amphiphiles

II-1. Structure des polymères amphiphiles

Les polymères amphiphiles se présentent dans des géométries ou architectures variées. Les plus courantes (Figure I-2) sont les structures à blocs, en peigne, alternées, en étoiles ou dendrimères.

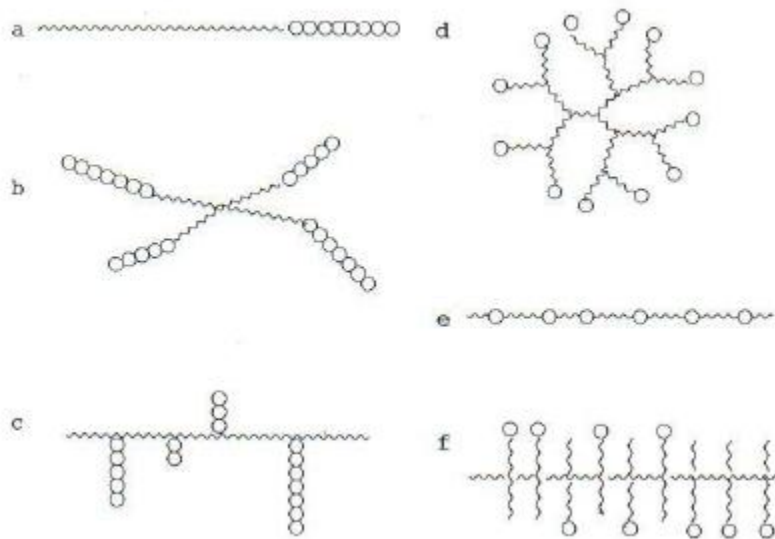


Figure I-2. Différentes structures de polymères amphiphiles : a: Copolymères à bloc, b: Etoiles, c: Copolymères à structure en peigne aérée, d: Dendrimères, e : Copolymères alternés, f : structure en peigne dense
 ○ Tête hydrophile, \wedge Queue hydrophobe

II-2. Classification des polymères amphiphiles

Les tentatives de classification les plus claires concernent les polymères cationiques qui ne sont pourtant pas les macro-amphiphiles les plus étudiés. L'une des premières, celle de Wessling et Pickelman [30], consiste principalement à distinguer les polysavons (polysoaps) cationiques des autres édifices cationiques par leur aptitude à former des micro-domaines hydrophobes intramoléculaires. Dans ces polymères, on peut définir une unité de répétition qui est amphiphile par elle-même.

Les polysavons possèdent des unités de répétition ayant un caractère tensioactif. Les charges positives sont incorporées dans l'enchaînement principal, ou bien dans des groupements latéraux eux-mêmes reliés à une longue chaîne alkyle. Les polysavons cationiques combinent le caractère polyélectrolyte et tensioactif dans une seule entité. Ces espèces possèdent de faibles viscosités en solution aqueuse et un grand pouvoir solubilisant des espèces hydrophobes. Les polymères tensioactifs sont composés d'unités monomères, qui individuellement ne présentent pas un caractère tensioactif. Le comportement des "polymères tensioactifs" n'est pas comparable à celui des "polysavons". Les polymères tensioactifs montrent une formation typique des micelles réversibles quand la masse molaire et le nombre des groupes hydrophobes est faible. Par la suite, Berger [31] distingue deux catégories de macro-amphiphiles en fonction de la position de la charge positive:

"Internal cationic polymers" : où la charge cationique est située sur la chaîne principale. Ce type de polymères représente la classe des ionènes, connus depuis 1920, et qui s'obtiennent par condensation de composés bifonctionnels portant des groupements aminés ou halogénés. Sonessa, Ander, Knapick et al. [32,33] ont synthétisé une famille d'ionènes variant par la longueur de la chaîne alkyle latérale et la densité de charge. Ils ont démontré que lorsque la longueur de la chaîne alkyle pendante augmente, on peut observer une transition de type polyélectrolyte -polysavon et que l'effet de la densité de charge est négligeable devant celui de la chaîne alkyle latérale.

"External cationic polymers" dans lesquels la charge cationique n'appartient pas à la chaîne principale. Ils s'obtiennent par modification chimique de polymères précurseurs ou par polymérisation de monomères amphiphiles. Cette classe de polymères rassemble les sels quaternaires de polyvinylbenzylammonium, et de polyvinylimidazolium.

Enfin plus récemment, Laschewsky et al. [34] présentent une classification basée sur la situation de la chaîne principale de polymère par rapport aux groupements alkyles. Quatre types de géométrie peuvent être ainsi définis, comme le montre la figure I-2 :

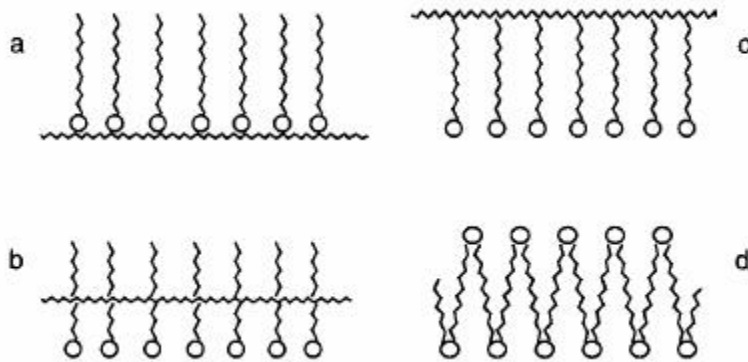


Figure I-3. Représentation schématique des différentes catégories de macroamphiphiles cationiques selon Laschewsky : (a) tête-tête, (b) milieu de chaîne, (c) tête-queue, (d) chaîne principale

Cette classification ne prend finalement en compte que les structures relativement simples, principalement en peigne et donc de comportement polysavons. C'est ainsi que les structures à blocs n'apparaissent pas.

- Géométrie "tête-tête" : la chaîne principale est située à proximité de la tête polaire, cette géométrie est appelée aussi "attachement frontal".
- Géométrie "tête-queue" : la chaîne principale et la tête polaire sont séparées par la chaîne alkyle, cette géométrie est appelée aussi "attachement terminal".
- Géométrie "Milieu de chaîne" : la chaîne principale et la tête polaire sont séparées par quelques segments espaceurs flexibles.
- Géométrie "chaîne principale" : La tête polaire appartient à la chaîne principale.

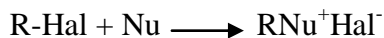
II-3. Modifications chimiques de polymères

C'est une méthode très largement utilisée pour obtenir des macroamphiphiles de nature variée. La modification chimique peut être réalisée sur un polymère hydrophile comme un polysaccharide afin de lui conférer un caractère hydrophobe. Inversement, on peut modifier un polymère hydrophobe pour introduire une composante hydrophile.

L'introduction de sites ioniques donc hydrophiles a fait souvent appel à cette méthode:

- C'est ainsi que l'introduction de groupements anioniques sur un polymère a été réalisée par hydrolyse de fonctions esters déjà présentes [35,36], ou par métallation de polymères porteurs de liaisons C-Hal, suivie d'une réaction avec CO_2 [37].

- L'obtention de polymères cationiques a fait appel à la réaction d'alkylation d'atomes nucléophiles (N, O, S, P) selon :



Où Nu est le nucléophile et R-Hal un agent alkylant.

Le polymère siège de la modification peut être porteur soit de fonctions nucléophiles [28] soit de sites alkylants [30].

Les sites nucléophiles utilisés sont souvent des hétérocycles basiques, des sulfures, des amines ou phosphines tertiaires. Les sites alkylants sont principalement des groupements monohalogénés.

Dans le cas des polymères non ioniques, les modifications réalisées concernent l'introduction de groupements hydrophobes au sein de polymères hydrophiles comme les polysaccharides [38] ou autre enchaînement macromoléculaire [39].le greffage de polymères hydrophiles sur un polymère à caractère hydrophobe [40,41].

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études [43,44]. Elle fournit des polymères 100 % quaternisés quelques soient les concentrations en 4VP utilisées.

En conclusion la modification chimique de polymères s'avère être une méthode intéressante pour l'obtention de polymères amphiphiles, avec l'avantage d'offrir souvent une variation continue de la composition du polymère. Néanmoins, lors d'une modification partielle, les substituants hydrophiles ou hydrophobes sont fixés de façon aléatoire et il est difficile de caractériser la structure moléculaire du polymère résultant.

III- Comportement des polymères amphiphiles en solution aqueuse

Les polymères amphiphiles sont caractérisés par la présence dans leur structure de parties, séquences ou groupements ayant des polarités très différentes (polaires et très peu polaires) et par conséquent une affinité très différente pour les solvants et en particulier pour l'eau. Cette particularité leur confère des propriétés originales d'organisation en solution aqueuse et aux interfaces impliquant une phase aqueuse.

Ces propriétés ont intéressé les chercheurs à deux niveaux. D'une part, les parties hydrophobes ont la possibilité de s'associer entre elles en solution en formant des architectures variables, on parle alors de comportement "associatif", et d'autre part, les polymères amphiphiles

peuvent s'adsorber et s'organiser aux interfaces. Par conséquent, ils peuvent modifier les propriétés de surface et améliorer la compatibilité de deux phases immiscibles.

Dans cette partie, l'exposé sera limité aux phénomènes d'association et l'accent sera plus particulièrement mis sur les polymères associatifs intramoléculaires. Le phénomène d'association qui existe dans le cas des polymères amphiphiles en solution aqueuse est provoqué par l'effet hydrophobe des segments apolaires qui ont alors tendance à l'agrégation avec expulsion des molécules d'eau qui les solvatent. Il a lieu soit entre macromolécules différentes (associations intermoléculaires), soit au sein d'une même macromolécule (agrégation intramoléculaires). On obtient donc des solutions micro ou nano hétérogènes et les zones riches en groupes non polaires qui résultent de ces associations, sont considérées comme des micro ou nano-domaines hydrophobes avec des tailles, structures et formes variées.

Références bibliographiques

- [1] Inaoke, A.; Uno, T., Jp Patent 2007015940 (2007).
- [2] Dubief, C.; Restle, S.; Giroud, F., Ep Patent 1366741 (2003).
- [3] Laurent, F.; Allard, D., Ep Patent 1179336 (2002)
- [4] Kravtchenko, S.; Lagrange, A., Wo Patent 2002051369 (2002).
- [5] Arai, Y.; Tomoda, E.; Seino, H.; Sakai, K.; Hamada, K., Jp Patent 2006273790 (2006)
- [6] Sinai-Zingde, G.; Verma, A.; Liu, Q.; Brink, A.; Bronk, J. M.; Marand, H.; McGrath, J.E.; Riffle, J.S. *Macromolecular Symposia*, 42/43, 329-343, (1991).
- [7] Kinning, D. J.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Journal of Chemical Physics*, 90, 5806-5825, (1989).
- [8] Chujo, Y.; Kohno, K.; Usami, N.; Yamashita, Y. *Journal of Polym Science, Part A: Polym Chemistry*, 27, 1883-1890, (1989).
- [9] Wines, T. H.; Somasundaran, P.; Turro, N. J.; Jockusch, S.; Ottaviani, M. F. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 318-325, (2005).
- [10] Kunitake, T.; Shinkai, S. *Advances in Physical Organic Chemistry*, 17, 435-487, (1980).
- [11] Huff, J.; Oetter, G.; Kuehnle, A.; Petrovic, S.; Guzmán, M.; Muenster, I.; Brodt, G., Wo Patent 2006131541 (2006)
- [12] Shedge, A. S.; Badiger, M. V.; Wadgaonkar, P. P.; Lele, A. K.; Chassenieux, C.; Perrin, P. Hourdet, D. Dec. 15-17, PK.4/1-PK.4/4, (2004)
- [13] Fendler, J. H. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 446, 308-318, (1985).
- [14] Fendler, J. H. *Science (Washington, DC, United States)*, 223, 888-894, (1984).
- [15] Babak, V. G.; Gref, R.; Dellacherie, E. *Mendeleev Communications*, 105-107, (1998)
- [16] Yin, C.; Sui, W.; Wang, Y. *Huaxue Tongbao*, 69, w040/041-w040/047, (2006).
- [17] Billiot, E.; Warner, I. M. *Analytical chemistry*, 72, 1740-1748 (2000).
- [18] Storsberg, J.; Laschewsky, A. *SOFW Journal*, 130, 14-18, (2004).
- [19] Fung, R., Ep Patent, 1738760, (2007).
- [20] Uchegbu, I. F.; Sadiq, L.; Pardakhty, A.; El-Hammadi, M.; Gray, A. I.; Tetley, L.; Wang, W.; Zinselmeyer, B. H.; Schaetzlein, A. G. *Journal of Drug Targeting*, 12, 527-539, (2004).
- [21] Masunaga, H.; Sasaki, K.; Akiba, I. *Journal of Applied Polym Science*, 103, 641-643, (2007).
- [22] Tew, G. N. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 47, 41-42, (2006).
- [24] Yu, W. W.; Chang, E.; Falkner, J. C.; Zhang, J.; Al-Somali, A. M.; Sayes, C. M.; Johns, J.; Drezek,

R.; Colvin, V. L. Forming Biocompatible and Nonaggregated Nanocrystals Water Using Amphiphilic Polymers .Journal of the American Chemical Society, 129, 2871-2879, **(2007)**.

[25] Hamley, I. W.; Castelletto, V.; Fundin, J.; Yang, Z.; Crothers, M.; Attwood, D.; Talmon, Y. Colloid and Polym Science, 282, 514-517, **(2004)**.

[26] Bronstein, L.; Sedlak, M.; Hartmann, J.; Breulmann, M.; Colfen, H.; Antonietti, M . Polymeric Materials Science and Engineering, 76, 54-55, **(1997)**.

[27] Strauss, U. P.; Jackson, E. G. Polysoaps. I. Journal of Polym Science, 6, 649-659, **(1951)**.

[28] Strauss, U. P.; Assony, S. J.; Jackson, E. G.; Layton, L. H. Polysoaps .Journal of Polymer Science, 9, 509-518, **(1952)**.

[29] Strauss, U.P.;Advances in Chemistr .Journal of Dispersion Science and Technology, 2, 281-313, **(1981)**.

[31] Berger, D. R; .Surfactant Science Series, 34, 243-273, **(1990)**.

[32] Knapick, E. G.; Hirsch, J. A.; Ander, P. Macromolecules, 18, 1015-1021, **(1985)**.

[33] Sonnessa, A. J.; Cullen, W.; Ander, P.A.Macromolecules, 13, 195-196**(1980)**.

[34] Laschewsky, A.; Touillaux, R.; Hendlinger, P.; Vierengel, .Polymer, 36, 3045-3049 **(1995)**.

[35] Peng, D.; Lu, G.; Zhang, S.; Zhang, X.; Huang, X. Journal of Polym Science, Part A: Polymer Chemistry, 44, 6857-6868 **(2006)**.

[36] Fuente, J. L.; Wilhelm, M.; Spiess, H. W.; Madruga, E. L.; Fernandez-Garcia, M.; Cerrada, M. L. Polymer, 46, 4544-4553 **(2005)**.

[37] Kim, Y. H.; Webster, O. W. Journal of the American Chemical Society, 112, 4592-4593 **(1990)**.

[38] Auzely, R.; Macromolecular Bioscience, 3, 562-565 **(2003)**.

[39] Ban, W.; Liu, W.; Shen, D.; Hou, M. Huagong Jinzhan, 25, 176-180 **(2006)**.

[40] Ikeda, Y.; Kodama, K.; Kajiwara, K.; Kohjiya, S. Journal of Polym Science, Part B: Polymer Physics, 33, 387-394 **(1995)**.

[41] Jiang, T.-Y.; Wang, Z.-Y.; Tang, L.-X.; Mo, F.-K.; Chen, C. Journal of Applied Polym Science, 99, 2702-2709 **(2006)**.

[42] Jorgensen, H. E. M. Rutgers Univ., New Brunswick, NJ, USA, 102 pages **(1959)**.

[43] Benmansour K. Thèse de Doctorat. Algérie: Tlemcen **(2004)**.

[44] Medjahed K. Thèse de Doctorat. Algérie: Tlemcen **(2006)**.

I. VISCOSIMETRIE :

I.1. Rappels théoriques :

L'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. 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 [1,2]. Outre la détermination des masses moléculaires moyennes, la mesure de cet accroissement viscosimétrique permet de connaître les dimensions macromoléculaires c'est-à-dire atteindre la conformation moyenne du polymère. Cette technique permet également d'obtenir des renseignements intéressants sur les interactions polymère-solvant. Elle est utilisée avec intérêt dans l'étude des polymères ramifiés, de la détermination de la polydispersité des échantillons et dans la mise en évidence des phénomènes d'agréations des chaînes en solution [3]. L'emploi intensif de cette méthode et son avantage résident dans la facilité et la rapidité de sa mise en œuvre et dans la possibilité de l'utiliser dans un très grand domaine de masses moléculaires [4].

I.1.1. Définitions et expressions des viscosités :

La viscosité est le signe d'une certaine difficulté pour les molécules à se déplacer et à glisser les unes par rapport aux autres. Cette difficulté est due aux interactions intermoléculaires. Dans la pratique, nous désignons par η la viscosité de la solution et par η_0 celle du solvant pur. Cette grandeur η est aussi appelée viscosité absolue (η_{ab}), son unité courante est le poise

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta_{ab}}{densité} \quad (1)$$

L'unité de la viscosité cinématique ($\eta_{ciné}$) est le stockes.

L'addition des molécules de polymère à un solvant augmente invariablement 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}) et viscosité inhérente (η_{inh}).

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 \quad (2)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \times \frac{1}{C} = \eta_{\text{sp}} \times \frac{1}{C} \quad (4)$$

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (5)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{sp}}}{C} \quad (6)$$

où C: concentration du polymère en g/d l ou en g/ ml

η : Viscosité absolue de polymère

η_0 : Viscosité du solvant

La viscosité intrinsèque d'un échantillon macromoléculaire est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe de η_{red} , à une température donnée. La viscosité intrinsèque possède les dimensions de l'inverse d'une concentration. La viscosité intrinsèque est généralement exprimée en dl.g⁻¹ ou en ml.g⁻¹. Le procédé graphique employé le plus souvent pour déterminer les viscosités intrinsèques $[\eta]$ pour des solutions de polymères neutres et en régime dilué découle de l'équation empirique de Huggins [5].

$$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (7)$$

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

Les valeurs de cette constante sont généralement comprises entre 0,3 et 0,8 pour les solutions de polymères linéaires [6].

La constante k_H dépend, en outre, de la masse moléculaire du soluté, mais les données expérimentales ne permettent pas de définir un sens de variation avec certitude [7,8]. Les facteurs qui influent sur les valeurs de la constante de Huggins sont: le gradient de vitesse [8,9]; la nature du solvant [10,11]; la masse moléculaire de polymère [9,12]; la ramification [13,14] et l'agrégation des chaînes [14].

Les viscosités intrinsèques peuvent être également obtenues en extrapolant à dilution infinie les variations linéaires de la viscosité inhérente en fonction de la concentration. Cette dernière dépendance est représentée par la relation de Kraemer et coll. [15].

$$\frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} = [\eta] - k_K [\eta]^2 C \quad (8)$$

Où k_K : constante de Kraemer

k_K est une seconde constante pour un système polymère-solvant à une température donnée dont la valeur est reliée à la valeur correspondante de la constante de Huggins: $k_H + k_K = 1/2$

k_K est toujours plus faible que k_H en valeur absolue. La méthode qui procure les meilleurs résultats consiste, à porter simultanément les viscosités réduites et inhérentes en fonction de la concentration [16].

I.1.2. Relation entre la viscosité et la masse moléculaire :

Staudinger [17] proposait une relation empirique

$$[\eta] = Cte.M$$

Elle est valable que pour les polymères non ramifiés de structure peu flexibles. Pour lever cette ambiguïté, plusieurs chercheurs ont proposé d'autres équations empiriques pour les chaînes macromoléculaires douées d'une bonne flexibilité, en particulier la relation publiée par Mark [18] et qui généralise la relation de Staudinger

$$[\eta] = k.M^a$$

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 [19]. La masse moléculaire d'un échantillon fractionné peut être évaluée très facilement à partir de la mesure de sa viscosité intrinsèque, après avoir déterminé les deux constantes k et a de la relation de Mark-Houwink. Mais lorsque la détermination de la masse moléculaire est faite sur un échantillon polydisperse l'utilisation de la relation de Mark-Houwink conduit à une masse viscosimétrique \bar{M}_v [3].

$$[\eta] = k.\bar{M}_v^a$$

Dans le cas général, la masse moléculaire moyenne viscosimétrique est toujours comprise entre les masses moléculaires moyennes en nombre \bar{M}_n et moyennes en poids \bar{M}_w .

$\bar{M}_v \cong \bar{M}_w$ Lorsque a est égale à l'unité. D'une façon générale $a \cong 0,8$ en bon solvant [3].

I.1.3. Détermination des masses moléculaires moyennes :

L'application la plus importante et la plus ancienne de la viscosité en chimie macromoléculaire est la détermination expérimentale des masses moléculaires des polymères. Lorsque l'échantillon est supposé isomoléculaire, la viscosité intrinsèque est donnée par la loi de Mark-Houwink :

$$[\eta] = k'M_2^a$$

Où k' et a sont des constantes pour un couple polymère-solvant à une température donnée, et a prend des valeurs comprise entre 0,5 et 1.

On en déduit $\text{Log}[\eta] = \text{Log}k' + a\text{Log}M_2$ et le tracé de la droite $\text{Log}[\eta] = f(\text{Log}M_2)$ permet de déduire k' et a .

D'autre part le tracé de $\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$ pour des valeurs de C variables, et l'extrapolation pour $C = 0$ donne la viscosité intrinsèque.

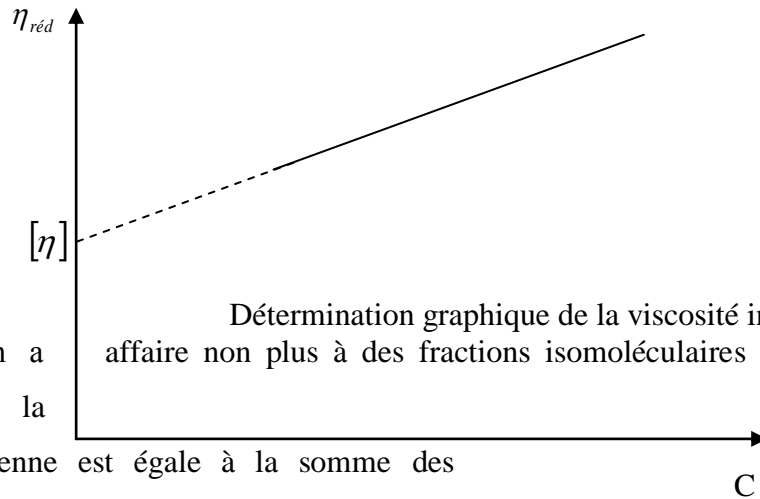


Figure 1 : Lorsque l'on a affaire non plus à des fractions isomoléculaires mais à un système polymoléculaire, la viscosité intrinsèque moyenne est égale à la somme des viscosités intrinsèques des fractions de degré de polymérisation i , affectées de leur masse relative :

$$[\eta] = \sum_i \frac{m_i}{m} [\eta_i] = \frac{\sum_i m_i [\eta_i]}{\sum_i m_i} \quad (9)$$

Comme l'on a :

$$[\eta_i] = k' M_i^a \quad (10)$$

$$[\eta] = \frac{\sum_i m_i k' M_i^a}{\sum_i m_i} \quad (11)$$

Et comme $\sum_i m_i = \sum_i n_i M_i$ on remplace dans (11) en obtient :

$$[\eta] = k' \frac{\sum_i n_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i M_i} \quad (12)$$

Si l'on définit une masse moléculaire moyenne viscosimétrique par l'expression suivante :

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum_i n_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}}$$

On a :

$$[\eta] = k' \overline{M}_v^a$$

Dans le cas où : $a = 1$, $\overline{M}_v = \overline{M}_p$, et comme a est en général voisin de 0,7, \overline{M}_v et \overline{M}_p sont souvent assez voisines.

On peut aussi exprimer $[\eta]$ en fonction de \overline{M}_n ou de \overline{M}_p comme suit :

$$[\eta] = k'' \overline{M}_n^a$$

$$[\eta] = k''' \overline{M}_p^a \quad (13)$$

Les constantes k'' , k''' et a sont déterminées à partir des équations des droites :

$$\text{Log}[\eta] = f(\text{Log} \overline{M}_n) \quad (14)$$

$$\text{Log}[\eta] = f(\text{Log} \overline{M}_p) \quad (15)$$

I.2. Appareillage utilisé :

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

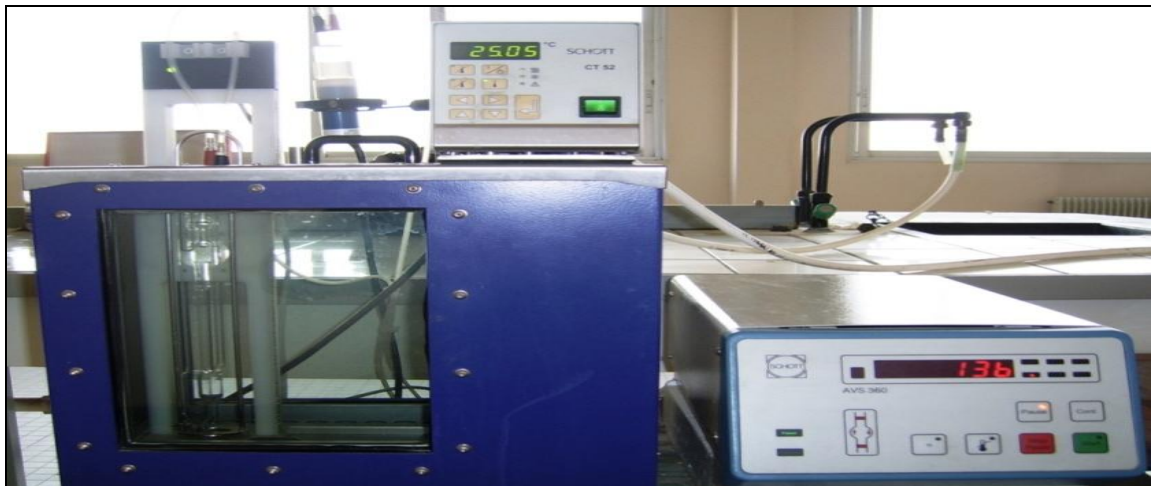


Figure 2: Viscosimètre à capillaire utilisé type Ubbelohde

Le principe de la mesure est basé sur la détermination du temps d'écoulement d'un volume V de la solution à travers un capillaire de longueur " l " et de diamètre " a ".

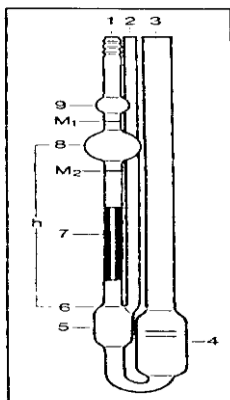


Figure 3: Schéma d'un capillaire utilisé dans un viscosimètre type Ubbelohde

I.3. Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration

Courbe A: dilution de la solution mère avec le solvant (eau pure ou à faible force ionique).

Courbe B: dilutions isoioniques. **Courbe D:** obtenue à force ionique élevée

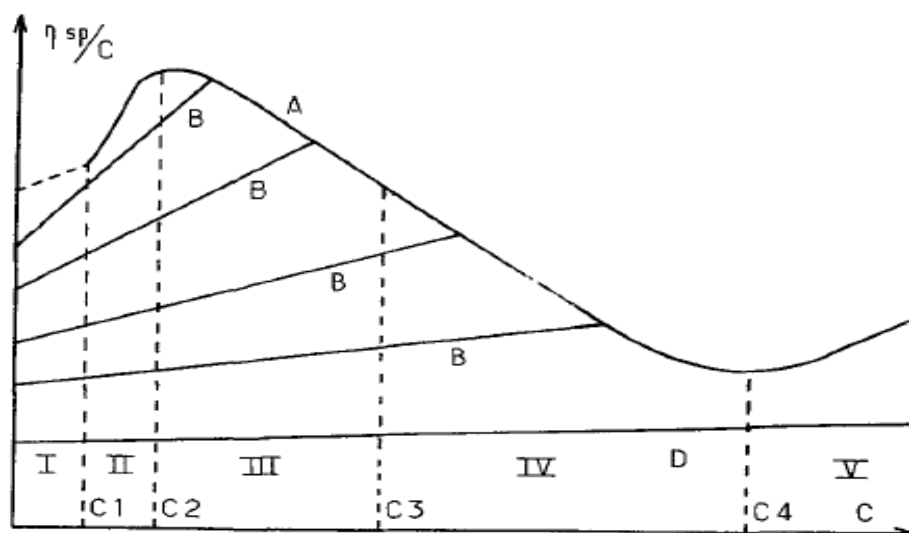


Figure 4 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration

- **En absence du sel :**

Les polyélectrolytes ont un comportement viscosimétrique particulier en milieu aqueux et leur viscosité augmente avec la dilution contrairement aux polymères neutres.

En effet, l'ionisation du polyélectrolyte dans les solutions aqueuses provoque une extension des macromolécules dont les effets sont considérables.

Ce phénomène est du au changement de l'environnement moléculaire sous l'effet de la dilution qui est provoqué par la proximité des charges de même signe sur le squelette moléculaire. Chaque macromoléculaire s'entoure de molécules de solvant et on peut considérer que les ions compensateurs se répartissent dans un plus grand volume de sorte que la neutralisation des charges du polyions est diminuée et les répulsions électrostatiques intramoléculaires sont augmentées.

C.WOLFF [20] a divisé cette courbe en quatre domaines de concentration dans les quelles l'état de la solution, les conformations et les lois sont différents (figure 4).

Dans le **domaine V**, assez peu étudié jusqu'à présent, les macroions ont une conformation gaussienne et sont enchevêtrés ; la solution a ici des propriétés identiques à celle d'un polymère neutre de formule voisine. C4 est la concentration correspondant à un arrangement compact de sphères dures.

Le **domaine VI** correspond à une solution de macroions de conformation sphérique simplement en contact les uns avec les autres; la loi de Fuoss [21].

$$c/\eta_{sp} = (A + Bc^{1/2})^{-1} + D \quad \text{est valable entre C4 et C3.}$$

Dans le **domaine III**, l'effet d'écran entre sites chargés a fortement diminué ; l'expansion du polyion est alors suffisamment importante pour que sa conformation devienne anisotrope ; en raison des interactions électrostatiques intermoléculaires un ordre existera dans la solution. La concentration C2 correspond à l'expansion maximum du polyion qui peut alors être décrit par un modèle d'ellipsoïde ou de cylindre rigide allongé. Il est important de noter que cette expansion ne va pas jusqu'à l'étirement complet de la chaîne, celui-ci ne pouvant se produire que pour des densités de charges très élevées. La concentration C2 est sensiblement égale à la concentration critique d'un arrangement hexagonal de cellules cylindriques de longueur $2I$ et de diamètre $2/K$, (- cellules de Katchalsky) [22]

$1/K$ est le rayon de Debye-Hückel tel que :

$$K^2 = 4 \pi e^2 c_+ / \epsilon k T$$

Où e est la charge de l'électron, la permittivité du milieu, c_+ la concentration numérique en contreions, k la constante de Boltzmann et T la température.

Sauf dans le cas où $1 \leq K-11$ (faibles masses moléculaires, ou masses moléculaires moyennes très chargées), la concentration C2 appartient encore au domaine semi-dilué.

Dans le **domaine II**, le diamètre moyen dont dispose chaque cellule est supérieur à $2/K$; les interactions électrostatiques ne suffisent plus à maintenir l'ordre d'un arrangement hexagonal, et la disparition de cet ordre entraîne la diminution brusque de η_{sp}/c .

Enfin, le **domaine 1**, correspond à des solutions diluées de particules ellipsoïdales ou cylindriques, est très mal connu car les valeurs du rapport de viscosité sont alors très faibles : on devrait y observer un comportement **normal** selon la loi de Huggins [23-24]

$$\eta/\eta_0 = 1 + [\eta] c + k_H[\eta]^2 c^2$$

Avec des valeurs de $KH \leq 1$. Mais des perturbations peuvent exister.

Gennes et al [25] distinguent uniquement le domaine 1 (solutions diluées) du reste : les domaines, III, IV sont semi-dilués et les molécules sont enchevêtrées ; ils ménagent cependant la possibilité, dans le domaine III, de l'existence d'un réseau à trois dimensions.

- **En présence du sel**

Le comportement viscosimétrique des copolymères en présence du sel s'approche de celui d'un polymère neutre, ce comportement est principalement causé par un écrantage électrostatique des charges électrique au voisinage de macro- ion.

L'ajout de NaCl à la solution de copolymère a pour effet d'écranter les charges portées par la chaîne de polymère ce qui provoque une contraction de la macromolécule. Donc elle adopte le comportement d'un polymère neutre.

II. CONDUCTIMETRIE :

II.1. Rappels théoriques :

La conductivité ionique 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.

II.1.1. Principe et fonctionnement d'un conductimètre :

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance R de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface S , distantes d'une longueur L . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [26] (Figure 4).

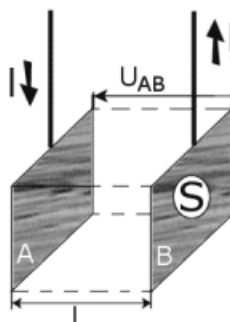


Figure 4: Schéma d'une cellule électrolytique

En appliquant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode A et les cations vers la cathode B. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions. Rapidement la migration s'arrête et l'intensité du courant s'annule et par conséquent la conductivité devient nulle. La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par une limitation de la tension efficace à environ 250 mV [26].

II.1.2. Conductance et résistance :

La conductance électrique, G , est la mesure de l'aptitude d'un corps de forme et de dimensions connues à conduire le courant électrique.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{K} \quad (\Omega^{-1} \text{ ou } \text{s}) \quad (16)$$

Où R : résistance de la solution

K : constante de cellule

σ : conductivité de la solution

La résistance de la solution électrolytique piégée dans la cellule de mesure du conductimètre est donnée dans l'équation suivante:

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\Omega) \quad (17)$$

Le rapport $\frac{L}{S} = K$ est appelé constante de cellule et a pour unité m^{-1} ou cm^{-1} .

ρ : résistivité de la solution ($\Omega \cdot \text{m}$)

σ : Conductivité de la solution ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)

II.1.3. Conductivité spécifique :

Dans le cas d'un monoélectrolyte en solution diluée, la conductivité spécifique σ ou κ est égale à la somme des conductivités de toutes les espèces ioniques présentes en solution.

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad (18)$$

$$\text{D'où :} \quad 1000\sigma = \sum_i C_i \lambda_i \quad (19)$$

Où λ_i : leur conductivité molaire ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

En première approximation, pour un polyélectrolyte en solution diluée et en absence de sel, on pourrait écrire en supposant un taux d'ionisation des charges égal à l'unité:

$$1000\sigma = (\lambda_c + \lambda_p) \times C_M \quad (20)$$

Où λ_c et λ_p : conductivités molaires du contre-ion et du polyion (par monomère chargé) respectivement.

C_M : concentration du polymère (mole d'unités monomères par litre).

L'équation (20) suppose que toute charge portée par le polymère contribue à la conductivité de la solution, tout comme un contre-ion, et on néglige ainsi les effets liés à l'expansion de la chaîne.

II.2. 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 $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$. La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité (ρ) soit celle de la conductivité (σ) de la solution (Figure 5).



Figure 5: Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique

III. Spectroscopie UV-VISIBLE

III.1. Principes et méthodes

L'absorption moléculaire dans l'UV-Vis du spectre électromagnétique présente un très grand intérêt car elle dépend de la structure électronique de la molécule. Le domaine UV-Visible du spectre électromagnétique s'étend de 190 à 800 nm. Un spectre dans l'UV-Vis est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximums (s) d'absorption (λ_{max}) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique [27].

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de l'absorbance A des solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à 1 cm selon l'équation de Beer-Lambert:

$$A = \log I_0/I = \varepsilon.l.C \quad (21)$$

Où: A : Absorbance

l : longueur du trajet d'absorption

C : concentration molaire

ε : Coefficient d'extinction molaire

Le spectre, document de base fourni par le spectrophotomètre correspond au tracé des variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en (nm). Lorsque les atomes s'unissent pour former des molécules, des orbitales moléculaires (O.M) apparaissent. A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent des orbitales dont les énergies sont les plus basses. L'absorption des photons se traduit par des transitions des électrons engagés dans les orbitales moléculaires et qui sont situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités [27].

Les transitions possibles sont:

- Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux orbitales frontières correspondants. Cette transition demande beaucoup d'énergie

- Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition est associée aux groupements tel que: carbonyle, nitroso. Elle résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire liante n à une orbitale moléculaire antiliante π^* . Ce type de transition est rencontré dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un composé insaturé.

- Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet n) des atomes tels que O, N, S, X (halogène) à un niveau σ^* .

- Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption.

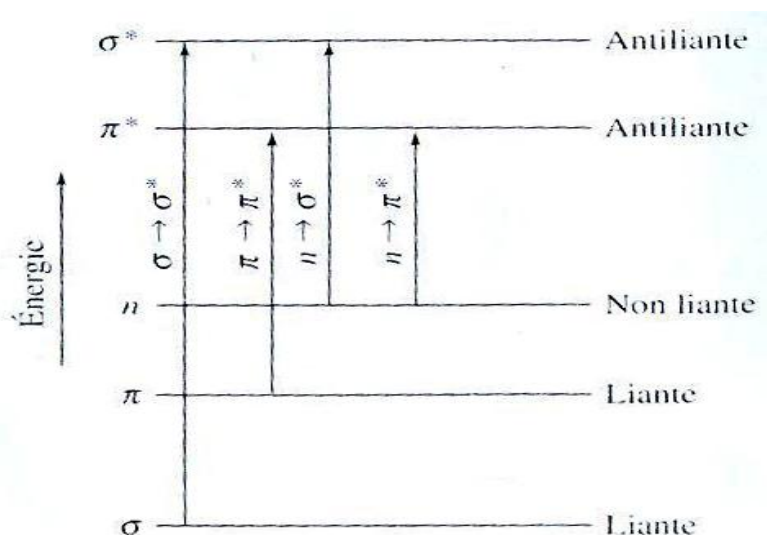


Figure 6: Représentation Schématique rassemblant les transitions dans les composés azotés

III.2. Appareillage

Nous avons utilisé deux spectrophotomètres: UNICAM UV1 et PERKIN ELMER LAMDA 800. Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1 cm.

IV. SPECTROSCOPIE INFRA- ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER:

IV.1. Rappels théoriques :

IV.1.1. Introduction :

La spectrométrie infrarouge est devenue une technique d'analyse de routine dans de très nombreux laboratoires industriels. Ses possibilités d'applications se sont en effet largement développées depuis l'apparition sur le marché des spectrophotomètres à transformée de Fourier.

La spectrophotométrie infrarouge est une technique de routine d'identification des polymères. Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que peut présenter le spectre de l'échantillon à identifier. Cette opération peut, dans certains cas, être fastidieuse car le nombre de spectres de référence disponibles dans la littérature [28] est extrêmement important. Fort heureusement, la généralisation des bibliothèques de spectres informatisés facilite considérablement ce travail d'identification.

Après avoir vu sa position privilégiée menacée par d'autres méthodes comme la RMN ou la spectrométrie de masse, la spectrométrie infrarouge a connu, grâce au développement de

l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), un nouvel essor qui lui permet d'occuper une place de choix, en particulier dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des matériaux polymères. Les possibilités offertes par la spectrométrie infrarouge dans le domaine des matériaux sont en effet multiples et donnent lieu à de nombreuses applications.

La spectrométrie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines.

Des limitations à l'utilisation de la spectrométrie infrarouge existent : cependant, elles sont essentiellement liées à la faible sensibilité de la technique, à la nécessité de mise en forme des échantillons et aux difficultés d'analyse des échantillons de faibles dimensions.

L'apparition des premiers spectrophotomètres IRTF à la fin des années 70 et leur développement depuis le milieu des années 80 ont élargi de façon notable le domaine d'utilisation de la spectrométrie infrarouge. L'introduction des spectromètres IRTF a en effet permis, grâce au gain important en sensibilité, d'augmenter notablement les possibilités d'analyse, et de valoriser de nombreuses techniques de couplage dont l'utilisation était jusqu'alors extrêmement réduite.

IV.1.2. Définition:

Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance. Les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques.

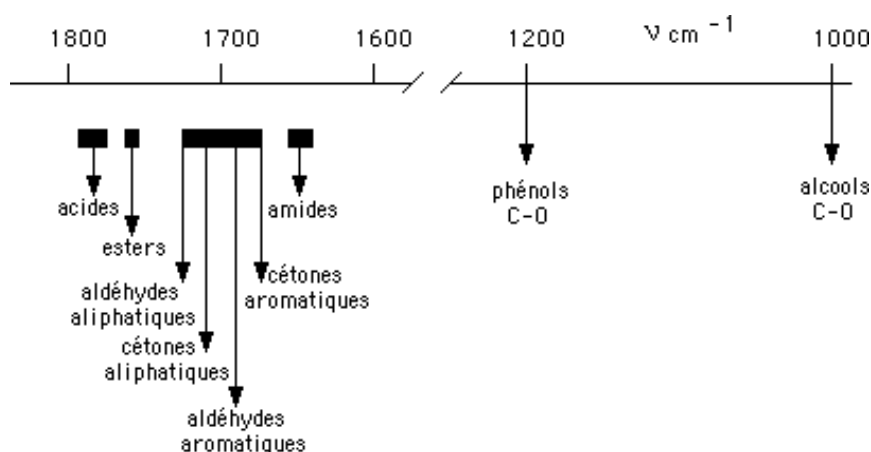


Figure 7: Exemples de valeurs des vibrations de valence de quelques fonctions [24]

Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (compris entre 10 et 1500 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) : la méthode est donc peu sensible mais il existe maintenant des appareils dits "à transformée de Fourier" qui permettent l'accumulation et le moyennage de spectres successifs d'un même échantillon. En augmentant le temps d'accumulation, on arrive alors à obtenir des spectres avec de très faibles quantités de substance. Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide (à l'état pur ou en solution dans des solvants "transparents" - CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 ou huile de paraffine Nujol®), ou solide (pastillage dans du KBr).

IV.1.3. Principe de la spectroscopie infra- rouge :

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

IV.2. Instrumentation :

La spectrométrie IRTF est une spectrométrie multiplex. Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon est reçu globalement par le détecteur après avoir été « codé » par un interféromètre, qui se substitue au classique monochromateur des spectromètres dispersifs. Le signal enregistré, ou interférogramme, s'exprime en fonction de la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre. Le spectre infrarouge est calculé par transformation de

Fourier à partir de l'interférogramme. La spectrométrie IRTF permet, grâce à son caractère multiplex, une amélioration très importante du rapport signal/bruit. De plus, de par la conception même du banc optique, le flux lumineux qui traverse le spectromètre est beaucoup plus important (suppression du monochromateur). Ces avantages de la spectrométrie IRTF par

rapport à la spectrométrie dispersive offrent des possibilités d'applications particulièrement intéressantes pour l'analyse et la caractérisation des polymères. Ces applications tirent parti soit de l'amélioration importante de la sensibilité (mesures de réflexion, couplage avec la microscopie infrarouge, détection photoacoustique), soit, à rapport signal/bruit constant, de la plus grande rapidité d'exécution de la spectrométrie IRTF.

V. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE :

V.1. Principe et méthode :

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ: ils sont dits équivalents. Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton, on utilise une référence, par exemple le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Cet étalon interne présente de nombreux avantages: les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal. Il est utilisable en faible quantité car son signal est intense et sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son signal est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement, il présente une grande inertie chimique vis-à-vis de la grande majorité des échantillons. Il est très volatil ($T_{\text{eb}} = 20^\circ\text{C}$) et s'évapore facilement de l'échantillon. Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée soit en unités de fréquences (Hertz) soit avec une grandeur sans unité appelée le déplacement chimique (δ) qui s'exprime en ppm parties par million [29]. Nous avons utilisé la RMN ^1H pour la caractérisation de nos échantillons de PAV et CPAV.

V.2. Appareillage :

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker 400 MHz.

VI. MEB (Microscopie à Balayage Electronique)

VI.1. Principe :

Le principe de la microscopie électronique en transmission a été proposé pour la première fois en Allemagne en 1935, par Knoll et von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Elle a connu son véritable essor dans les années 60, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons (Oatley).

Le microscope électronique à balayage n'est pas proprement dit un microscope conventionnel dans le sens optique du terme. En effet, il n'y a pas formation d'une image par une lentille objectif comme cela est le cas en microscopie optique et en microscopie électronique en transmission mais l'image est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon et en recueillant les particules émises.

Suivant le type de particules détectées (voir les notions sur l'interaction électrons/matière), le microscope électronique à balayage fournit des images différentes dont les informations peuvent être complémentaires.

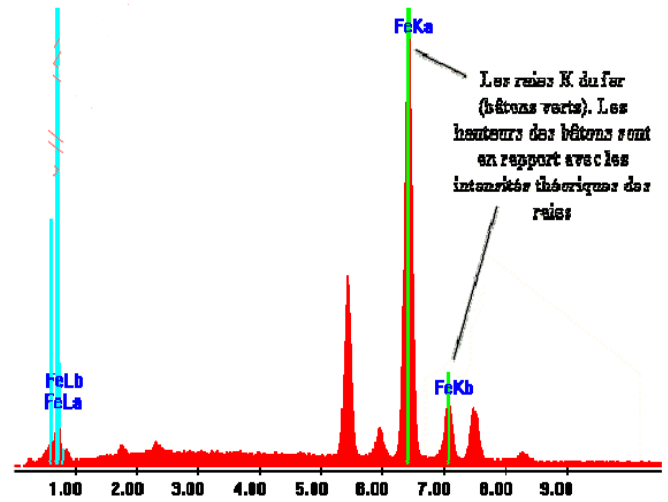
VI.2 Imagerie par émission de Rayons X

Les analyses EDS sont possibles sur les échantillons massifs et sur les lames minces. Les signaux X sont récupérés au dessus de l'échantillon par un détecteur puis comptés en fonction de leurs énergies.

Le détecteur de rayons "X" utilisé se présente sous la forme d'un petit tube contenant à son extrémité un semi-conducteur qui est maintenu à la température de l'azote liquide. Une fenêtre placée à l'avant du détecteur laisse passer les rayons "X" et retient l'azote liquide.

Le spectre de distribution normale représente tous les rayons "X" émis des couches K,L, et M de tous les éléments chimiques entre 0 et 10 keV ou 0 et 20 keV.

Détection des éléments à partir du bore
Analyses qualitatives et quantitatives
Mesures "ponctuelles"



Références bibliographiques

- [1] Prud'Homme J, Prud'Homme RE. Synthèse et Caractérisation des Macromolécules Canada: Montréal; partie B: **(1981)**.
- [2] Flory PJ. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press; [chapitre 7]. **(1953)**
- [3] Champetier G, Monnerie L. Introduction à la Chimie Macromoléculaire Hermann, Paris **(1969)**.
- [4] Weill G, Quivoron C. Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire; [chapitre 5] **(1970)**
- [5] Huggins ML. J Amer Chem Soc; 64: 2716 **(1942)**.
- [6] Simha R, Zakin JL. J Colloid Sci; 17: 270 **(1962)**.
- [7] Lohmander U, Svensson A. Makromol Chem; 65: 202 **(1963)**.
- [8] Lohmander U, Stromberg R. Makromol Chem; 72: 143 **(1964)**.
- [9] Moore WR, Murphy M. J Polym Sci; 56: 519 **(1962)**.
- [10] Moore WR, Hutchinson RJ. J App polym Sci; 8: 2619 **(1964)**.
- [11] Brown W, Henley D, Ohman J. Makromol Chem; 64: 49 **(1964)**.
- [12] Manson JA, Cragg LM. J Polym Sci; 33: 193 **(1958)**.
- [13] Orofino TA, Wenger F. J Phys Chem; 67: 566 **(1963)**.
- [14] Kalpagam W, Rao MR. J Polym Sci; A1: 233 **(1963)**.
- [15] (a) Kraemar EO. Ind Eng Chem 1938; 30: 1200, (b) Mead DJ, Fuoss RM. J Ame Chem Soc; 64: 277 **(1942)**.
- [16] Heller W. J Colloid Sci; 9: 547 **(1954)**.
- [17] Staudinger H. Die Hochmolekulen Organischen Verbindungen. Verlag. Julius Springer: Brelon **(1932)**.
- [18] Mark H. Der Feste Korper. Hirzel: Leipzig; 103 **(1938)**.
- [19] Houwink R. J Prakt Chem; 15: 157 **(1940)**.
- [20] Wolff.C. Journal de physique tome 39 : C2-169 ; **(1978)**.
- [21] Fuoss. R. M. J Polym Sci; 5 : 121; **(1948)**
- [22] Lipson. S, Atchalskay. J Polym Sci, 13: 43; **(1954)**.
- [23] Huggins. L. J Am Chem .So, 64: 2716; **(1942)**.
- [24] Frisch, H. et SUA, R, Eirich. F. (Academic Press, New York), 1: 525; **(1956)**.
- [25] Gennes. DE, Pincusp. G, Velascor. Brochardf. J Physique, 37: 146; **(1976)**.

[26] Manning GS. J Chem Phys; 5: 924 **(1969)**.

[27] Skoog A, Holler F, Nieman A .Principes d'analyse Instrumentale France: De Boeck, Paris **(2003)**.

[28] The Aldrich Library of infrared spectra.Ed.Charles J.Pouchert, Aldrich Chemical Company.

[29] Skoog A,Holler F,NiemanA.Principe d'analyse Instrumentale France:De Boeck, Paris **(2003)**.

III.I. Introduction

La modification chimique de polymères naturels ou synthétiques est un volet important de la chimie macromoléculaire pour obtenir des structures nouvelles, complexes et variables. Cependant la réactivité d'un groupement fonctionnel présent dans un polymère peut être très modifiée par rapport à ce qu'elle est dans une molécule simple ce qui conduit souvent à des taux de conversions plus faibles bien que l'on ait décrit des exemples contraires. Les facteurs pouvant affecter cette réactivité sont nombreux.

Dans le contexte de notre travail, un cas typique est la quaternisation des poly(vinylpyridines). Les premiers essais menés par Strauss et al. [1,2] sur la quaternisation de la poly(2-vinylpyridine) par le 1-bromododécane conduisent à un taux de conversion faible (33,7% dans le nitroéthane pendant 15 jours à 80°C). Avec la poly(4-vinylpyridine), le taux de conversion augmente légèrement (46,4%) preuve d'un certain effet stérique sur la réaction. Sur le même polymère, Boucher et al. étudient l'effet du milieu réactionnel en opérant dans des solvants ayant des constantes diélectriques élevées comme le sulfolane [3]. Il atteint ainsi une alkylation quasi- complète (95%) dans le cas d'un groupe n-propyle, greffon encore peu volumineux. En étendant la réaction à d'autres bromures d'alkyles et bromures d'arylalkyles, ils en concluent que la diminution de la réactivité serait due à un effet stérique et que l'importance de cet effet augmenterait avec la taille du réactif bromé.

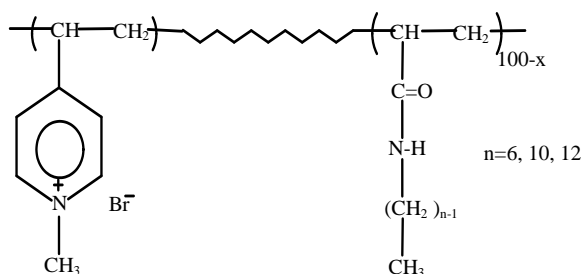
Le solvant de quaternisation a également un effet très important sur la réaction et pour étudier ce paramètre Gramain et al. ont utilisé plusieurs solvants tels que : la diméthylformamide, le nitrométhane, le carbonate de propylène, le 2,4 diméthylsulfolane et le sulfolane. Le sulfolane qui a la constante diélectrique la plus élevée, donne le plus fort taux de conversion (40,5% avec le 1- bromobutane). De plus les solvants cités précédemment montrent un phénomène de ralentissement de la quaternisation après 20 à 30% de conversion. Sur la base de cette observation Gramain et al. mettent alors en évidence l'influence de la nature du solvant sur les conformations prises par le polymère en solution et par la suite sur le taux de conversion en ajoutant des quantités progressives du méthanol au mélange réactionnel à base de sulfolane [4]. L'addition de ce solvant provoque à partir d'une teneur de 10% la disparition des associations globulaires denses formées en présence du sulfolane. Le méthanol diminue les interactions intermoléculaires facilitant ainsi la

diffusion de l'agent alkylant dans la structure macromoléculaire. Cet effet explique l'accélération de la quaternisation dans le méthanol. En conclusion ce travail montre que la réaction de quaternisation est gouvernée par l'effet stérique de l'agent alkylant et la conformation du polymère en solution.

Fischer et al. [5] synthétisent par PRC des polymères diblocs, un des blocs étant la poly (4-vinylpyridine). Pour obtenir des polymères amphiphiles, ils quaternisent ensuite les motifs répétitifs de ce bloc par une chaîne alkyle en C₁₆. En opérant la réaction dans l'éthanol pendant 48 heures à 65°C, on obtient un taux d'alkylation quasi quantitatif.

Plus récemment, du à Dizman et al. [6], un exemple intéressant. Ce sont des polyacrylamides portant latéralement des cycles pyridines qui sont ensuite quaternisés par différents bromures d'alkyle (C₁₂, C₁₄, C₁₆). En opérant dans un mélange très polaire acétonitrile-méthanol à 60°C, le degré de quaternisation dépasse 90%.

Damas et al. [7,8] ont mis au point une série de copolymères statistiques poly(N-alkylacrylamide-co-bromure de 1-méthyl-4-vinylpyridinium), obtenus par quaternisation du copolymère précurseur le poly(N-alkylacrylamide-co-4-vinylpyridine). Ce dernier est synthétisé par copolymérisation radicalaire en présence d'AIBN ou d'ADV. Ensuite, la quaternisation par le bromure de méthyle, réalisée dans le chloroforme, le méthanol ou un mélange chloroforme/DMF permet d'obtenir des taux de conversion quasi quantitatifs (97%). Selon leur caractère hydrophobe (nombre d'atomes de carbone de la chaîne N-alkylacrylamide), ces polymères forment en milieu aqueux des micro-domaines avec une structure plus ou moins compacte.



Un dernier exemple très récent, Baojiao GJ et al, ont utilisé des polymères de structures assez proches à celles citées dans notre travail. Ceux sont des poly (Acrylamide-co-4-vinylpyridine), quaternisé par le diméthyle sulfate [9]. On a adapté la même procédure de synthèse qui est basé sur leur mode opératoire, on a greffé des alkyles bromés à la place du diméthyle sulfate.

III.I.1 Polysavons cationiques

Les Polyélectrolytes cationiques ayant une structure en peigne conviennent Particulièrement pour provoquer par effet hydrophobe l'agrégation intramoléculaire des chaînes alkyles latérales

La présence de charges positives présente l'intérêt supplémentaire de permettre d'accélérer certaines réactions entre molécules absorbées dans les nano-domaines ; on citera les travaux qui ont le plus marqué cette catégorie de Polysavons.

III.I.2 Les sels de polyvinylpyridinium

D'assez nombreux travaux sur les polymères amphiphiles cationiques ont été consacrés aux sels de polyvinylpyridinium. Ces polymères sont obtenues par deux voies

1. la quaternisation de poly (2-ou 4-vinylpyridine) par des halogénures d'alkyles (modification chimique).
2. la polymérisation de la 4-vinylpyridine quaternisé.

Strauss et al, se sont intéressés à l'étude des propriétés de la poly (2-vinylpyridine) quaternisée par le 1-bromodécane [10] .le taux de quaternisation le plus élevé obtenu a été de 33.7% dans le nitroéthane comme solvant de quaternisation en raison de l'encombrement stérique.

Pour essayer d'éviter l'effet stérique Strauss et al ont alors utilisé la poly (4-vinylpyridine) P4VP afin d'améliorer le taux de quaternisation par les groupements n-dodécyle., Mais même dans ce cas le pourcentage ne dépasse pas les 46.7% [11].

Parmi plusieurs polymères hydrosolubles disponibles les homopolymères et les copolymères à base d'acrylamide (AM) est largement utilisé dans plusieurs champs et dans les quelques années passées l'étude de la copolymérisation de l'acrylamide avec d'autre monomère a attiré beaucoup d'intention [12,13].

Le polyacrylamide(AM) cationique et multifonctionnel est un important agent dans l'industrie de traitement des eaux due à son excellente fonction de floculation origine des charges de neutralisation [14,15].

Il a aussi été reporté que le polymère cationique possède une bonne protection contre la corrosion [9].

Le processus de la synthèse implique deux réactions la première c'est la copolymérisation de l'acrylamide et la 4-vinylpyridine la seconde le copolymère a été quaternisé par des agents quaternisants.

Dans notre travail le copolymère cationique est quaternisé par les alkyles bromés avec une chaîne carbonée (C₂, C₄, C₈, C₁₀).

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser la structure et la composition des copolymères PAV et des copolymères cationiques CPAV.

III.II. Synthèse et caractérisation des produits :

Cette partie de ce chapitre décrit la synthèse et la caractérisation des copolymères et leur modification par quaternisation avec les alkyles bromés.

III.II.1. Expérience

III. II.1.1. Solvants et réactifs

Le monomère utilisé est l'acrylamide. Sa masse molaire est de 71,08 g/mol. Il est fourni par la société Chemika.

La 4VP est distillée sous pression réduite (68 - 69 °C à 15mmHg), juste avant l'utilisation.

Le persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈ Aldrich est utilisé comme initiateur. Sa masse molaire est de 228,2 g/mol. Il est très soluble dans l'eau froide, c'est un agent oxydant très puissant, utilisé pour catalyser la polymérisation de la 4VP et l'acrylamide.

N,N-diméthylformamide (DMF) comme solvant de l'acrylamide et de la 4VP.

Tetrahydrofurane (THF) pour précipiter le CPAV.

L'éthanol Aldrich absolu est utilisé comme solvant pour les copolymères PAV et les CPAV.

Un flacon équipé d'un agitateur magnétique, un flux de gaz inerte (l'azote) et un thermomètre pour vérifier la température.

III.II.2. Synthèse du Poly (AM-Co- 4VP)

III.II.2.1. Mode opératoire

La polymérisation a été réalisée dans un flacon sous agitation magnétique et un thermomètre pour vérifier la température.

Une quantité de AM (5g) et 4VP (5g) a été dissoute dans N, N diméthyl formamide (DMF) le mélange barboté par N₂ pendant 30mn puis (NH₄)₂S₂O₈ (APS) a été ajouté comme initiateur. Le mélange est chauffé à 45°C sous agitation pendant 6h.

Le copolymère P (AM-Co-4VP) a été précipité dans l'eau distillé (9 fois le volume de notre solution) puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et des gouttelettes de méthanol pendant 24h afin d'éliminer les monomères qui n'ont pas participés dans la réaction.

Le produit est séché sous température constante pour avoir un poids net [9].

III.II.2.2. Préparation des copolymères cationiques

Une quantité du P (AM-Co- 4VP) PAV a été dissoute dans le méthanol.

La quaternisation a été réalisée à température ambiante sous agitation magnétique. L'alkyle Bromé a été utilisé en excès (cinq fois l'unité de la pyridine) pour assurer une quaternisation complète, l'alkyl Bromé a été ajouté goutte à goutte à la solution du copolymère .La réaction s'est déroulée pendant 11h à température ambiante. Les copolymères cationiques (CPAV) ont été précipités par THF.

Après filtration le produit est séché sous vide à température ambiante pendant 24h [9].

III.II.2.3. Caractérisation:

La spectrométrie IR du copolymère P(AM-co-4VP) a été réalisé en utilisant le spectromètre RFX-65 FTIR.

La spectrométrie UV-Visible en utilisant le spectromètre 751G UV

La viscosimétrie des copolymères P(AM-co-4VP) PAV et les copolymères CPAV ont été mesuré dans le méthanol en utilisant le viscosimètre Ubbelohde. La viscosité intrinsèque (η_{int}) a été obtenue par extrapolation.

Le poids moléculaire des copolymères est relativement calculé à partir de la viscosité intrinsèque (η_{int}).

Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab) pour déterminer le taux de quaternisation.

MEB (Microscopie à Balayage Electronique) l'analyse microscopique à balayage électronique confirme la présence du brome dans notre structure CPAVQCX.

III.II.2.4. Résultats et discussions

Évolution de Taux de conversion des copolymères P(AM-co-4VP) PAV à différents degrés d'APS

Taux de conversion

APS %	0.2	0.5	1	1.5
4VP (g)	5	5	5	5
AM (g)	5	5	5	5
m P(AM-co-4VP) (g)	9.3	9.7	9.8	9.2
Taux de conversion T%	93	97	98	92

Solubilité

Les polymères obtenus sont solubles dans trois solvants seulement, l'eau est un précipitant et par conséquent, il est possible de les précipiter pour les purifier, le Tableau ci dessous rassemble les principaux tests de solubilité réalisés.

Tests de solubilité à froid des polymères PAV

Solvant	PAV
Eau bidistillé	Non
THF	Aspect colloïdal
Acétone	Solution trouble
Chloroforme	Non
Ether di éthylique	Oui
Méthanol	Oui
Ethanol	Oui

III.II.3. Structure et caractérisations des copolymères PAV et des copolymères cationiques CPAV

III.II.3.1. La spectrométrie FTIR

III.II.3.1.1. Les spectres FTIR du P (AM-co-4VP) PAV

Schéma III. 1a: Structure du PAV.

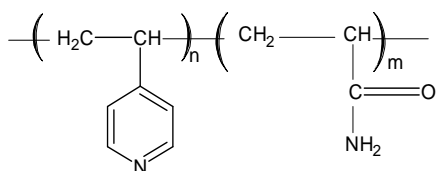


Schéma III. 1b: Structure du CPAV.

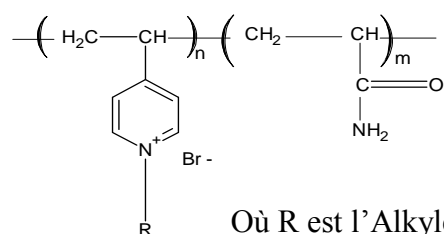
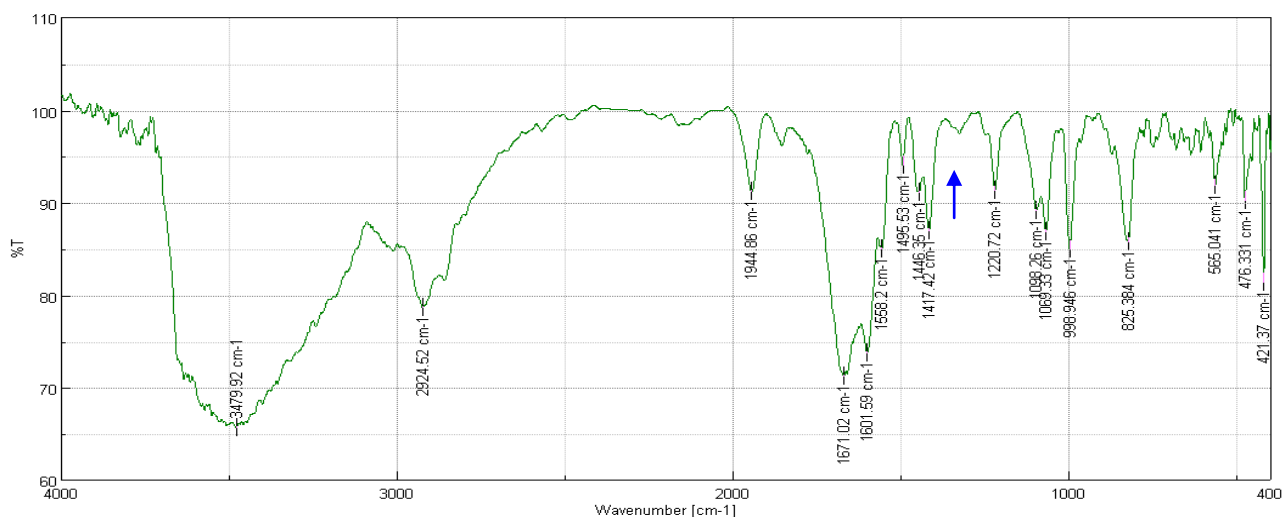
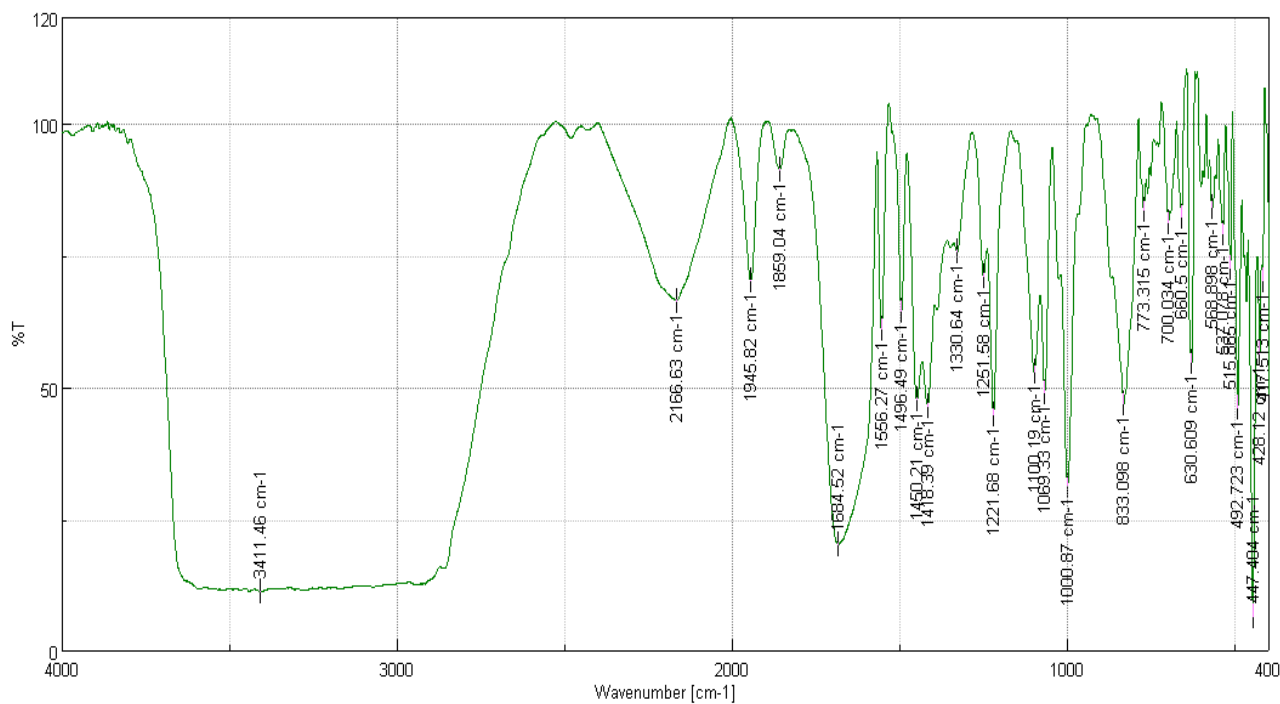
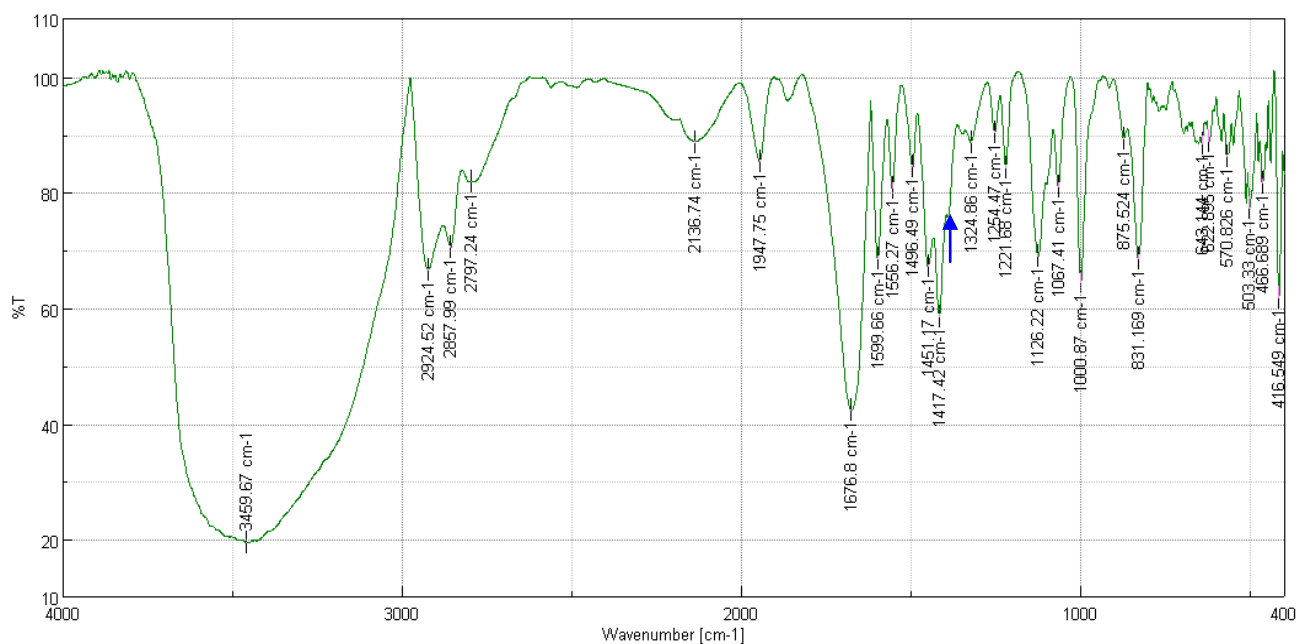


Figure III. 1: Spectre IR du P(AM-co-4VP), APS 0.2%**Tableau III.1 :** Attribution des différentes bandes de vibration de P(AM-co-4VP)
APS 0.2%

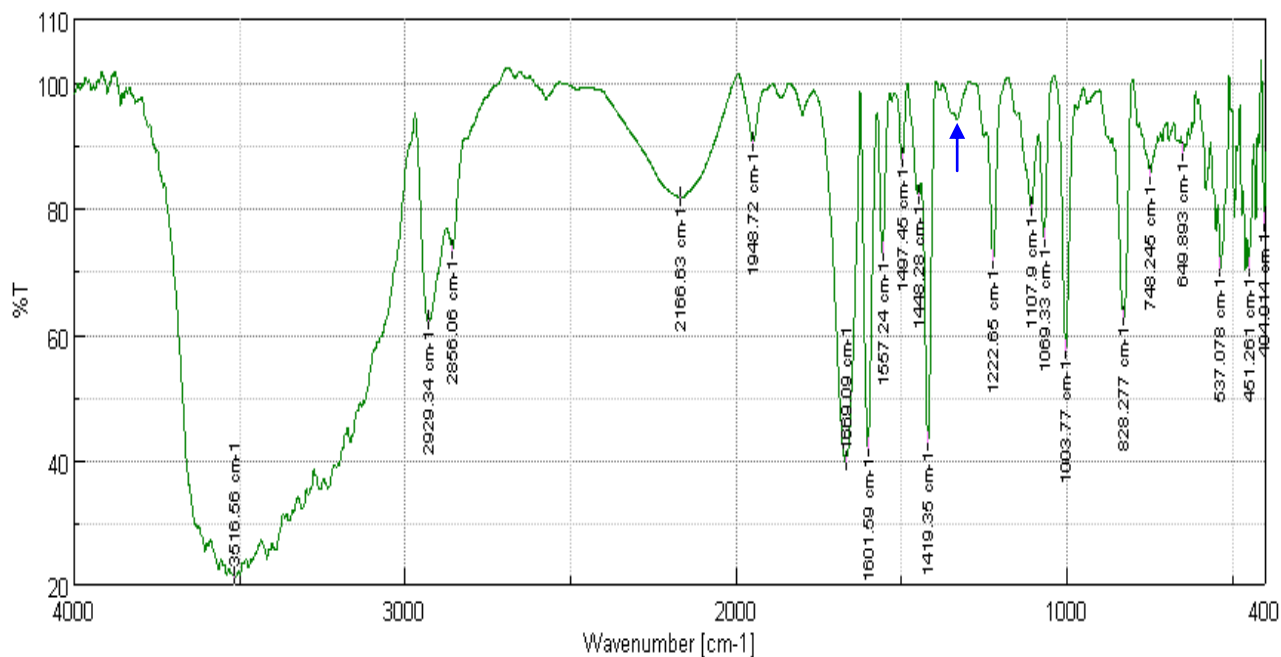
Fréquence ν (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
3479.92	N-H	Elongation
2924.52	C-H	Elongation
1671.02	C=O	Elongation
1446.35	-CH ₂ -	Déformation
1399	C-N	Elongation
825.384	C-H aromatique	Déformation
998.946	C-C aliphatique	Elongation
1069.33		
1417.42	C=C aromatique	Elongation
1601.59	C=N	Elongation
1399	C-N	Elongation

Figure III. 2: Spectre IR du P(AM-co-4VP), APS 0.5%**Tableau III.2 :** Attribution des différentes bandes de vibration de P(AM-co-4VP), APS 0.5%

Fréquence ν (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
3411.46	N-H	Elongation
2930	C-H aliphatique	Elongation
1859.04	C=O	Elongation
1450.21	-CH ₂ -	Déformation
1418.39	C-N	Elongation
833.098	C-H aromatique	Déformation
1000.87	C-C aliphatique	Elongation
1069.33		
1415	C=C aromatique	Elongation
1684.52	C=N	Elongation
3031	C-H aromatique	Elongation des unités 4VP

Figure III.3 : Spectre IR du P(AM-co-4VP), APS 1%**Tableau III.3 :** Attribution des différentes bandes de vibration de P(AM-co-4VP), APS 1%

Fréquence ν (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
3459.67	N-H	Elongation
2924.52	C-H	Elongation
1676.8	C=O	Elongation
1451.17	-CH ₂ -	Déformation
1399	C-N	Elongation
831.169	C-H aromatique	Déformation
1000.87	C-C aliphatique	Elongation
1417.42	C=C aromatique	Elongation
1599.66	C=N	Elongation

Figure III. 4: Spectre IR du P(AM-co-4VP),APS 1.5%**Tableau III.4 :** Attribution des différentes bandes de vibration de P(AM-co-4VP), APS 1.5%

Fréquence ν (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
3516.56	N-H	Elongation
2929.52	C-H	Elongation
1669.09	C=O	Elongation
1448.28	-CH ₂ -	Déformation
1399	C-N	Elongation
828.277	C-H aromatique	Déformation
1003.77	C-C aliphatique	Elongation
1069.33		
1419.35	C=C aromatique	Elongation
1601.59	C=N	Elongation

III.II.3.1.1. Les spectres FTIR du CPAVQCX

Figure III. 5 : Spectre IR du CPAVQC2

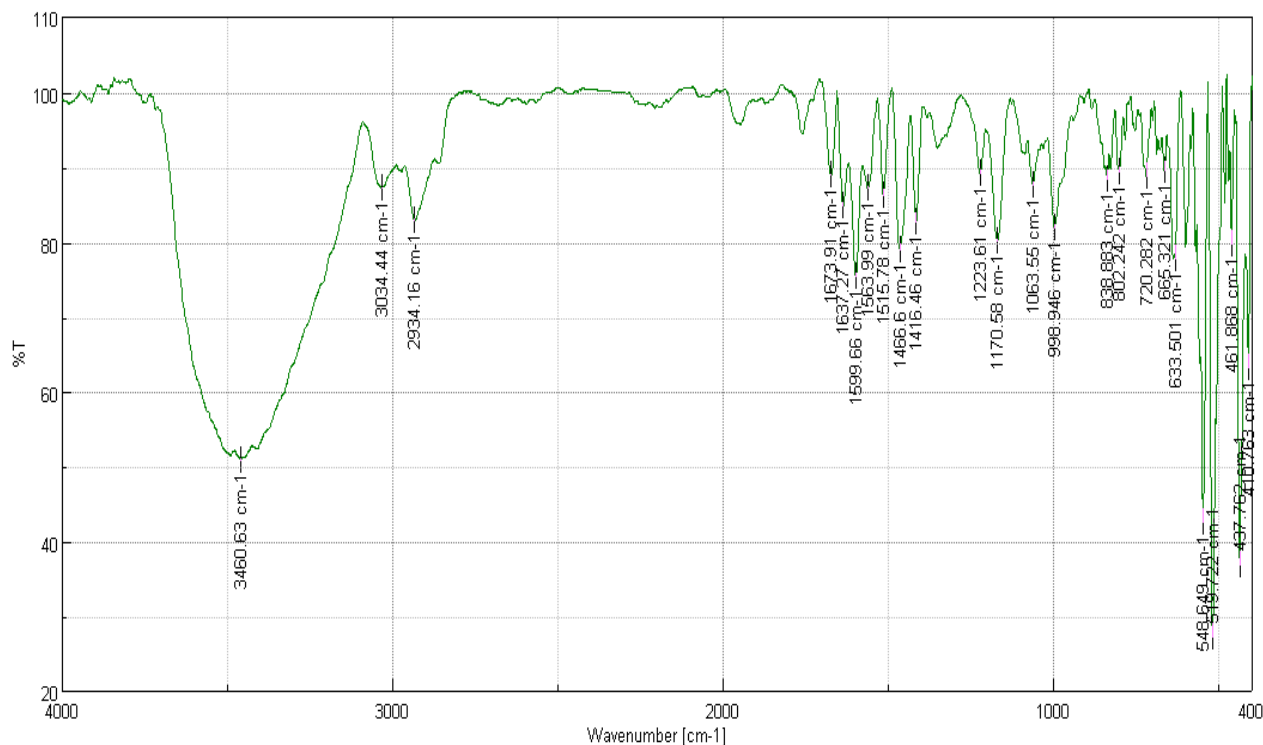


Tableau III.5 : Attribution des différentes bandes de vibration de CPAVQC2

Fréquence ν (cm^{-1})	Attribution	Nature
3460.63	N-H	Elongation
2934	C-H	Elongation
1673	C=O	Elongation
1466.6	-CH ₂ -	Déformation
802.242	C-H aromatique	Déformation
998.946	C-C aliphatique	Elongation
1063.55	C-C aliphatique	Elongation
1416.46	C=C aromatique	Elongation
15563	C=N	Elongation
1599.66	C=N	Elongation
3034.16	C-H aromatique	Elongation des unités 4VP

Schéma III.2 : Structure du CPAVQC2.

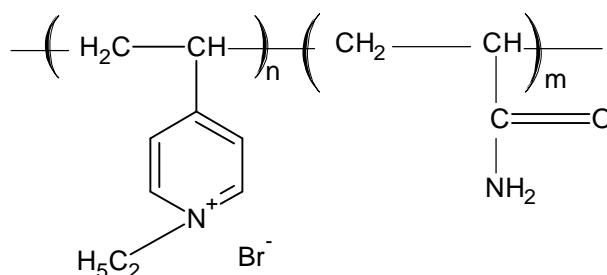


Figure III. 6 : Spectre IR du CPAVQC4

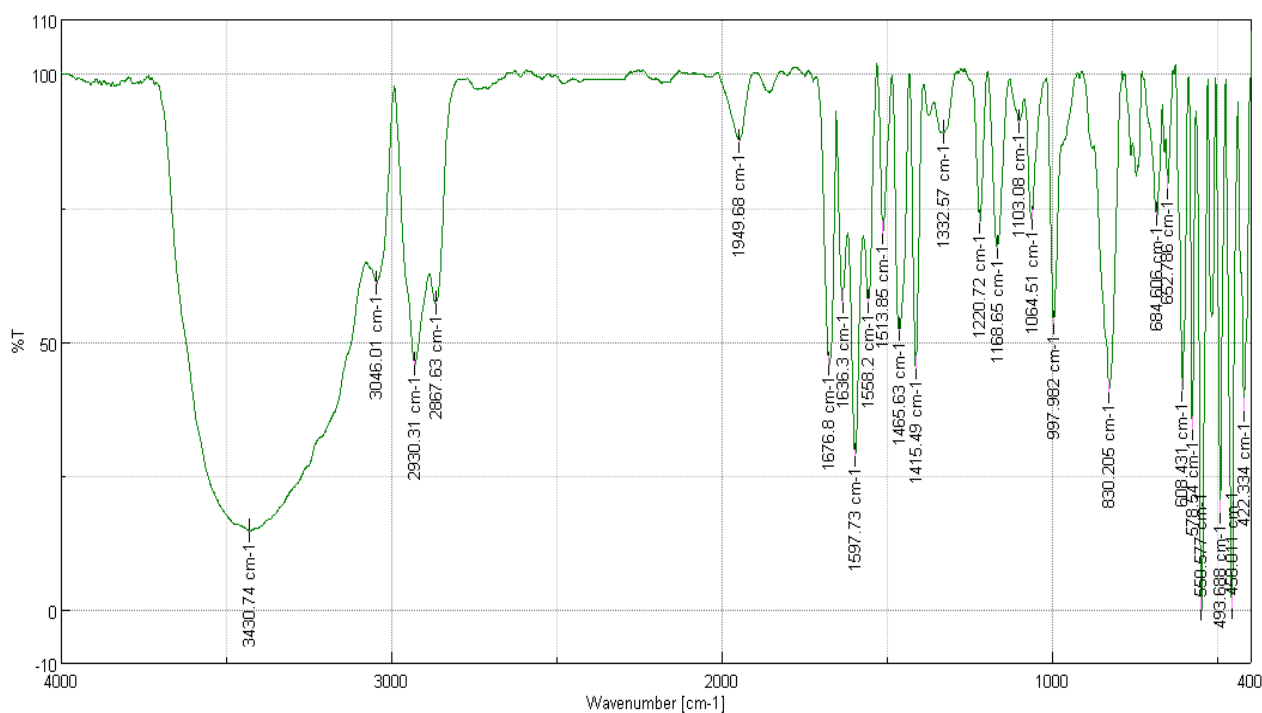


Tableau III.6 : Attribution des différentes bandes de vibration du CPAVQC4

Fréquence ν (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
3430.74	N-H	Elongation
2930.31	C-H	Elongation
1676.8	C=O	Elongation
1465	-CH ₂ -	Déformation
1415.49	C-N	Elongation
830.205	C-H aromatique	Déformation
997.982	C-C	Elongation
1064.51	aliphatique	
1415.49	C=C aromatique	Elongation
1558.2	C=N	Elongation
1597.73		
3046.01	C-H aromatique	Elongation des unités 4VP

Schéma III.3 : Structure du CPAVQC4.

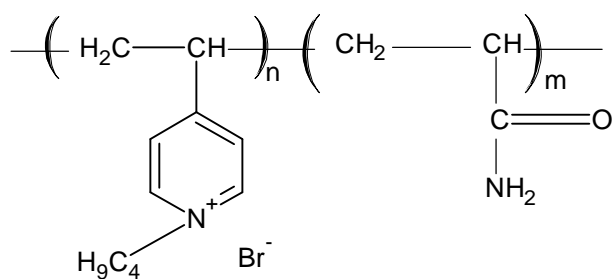


Figure III. 7 : Spectre IR du CPAVQC8

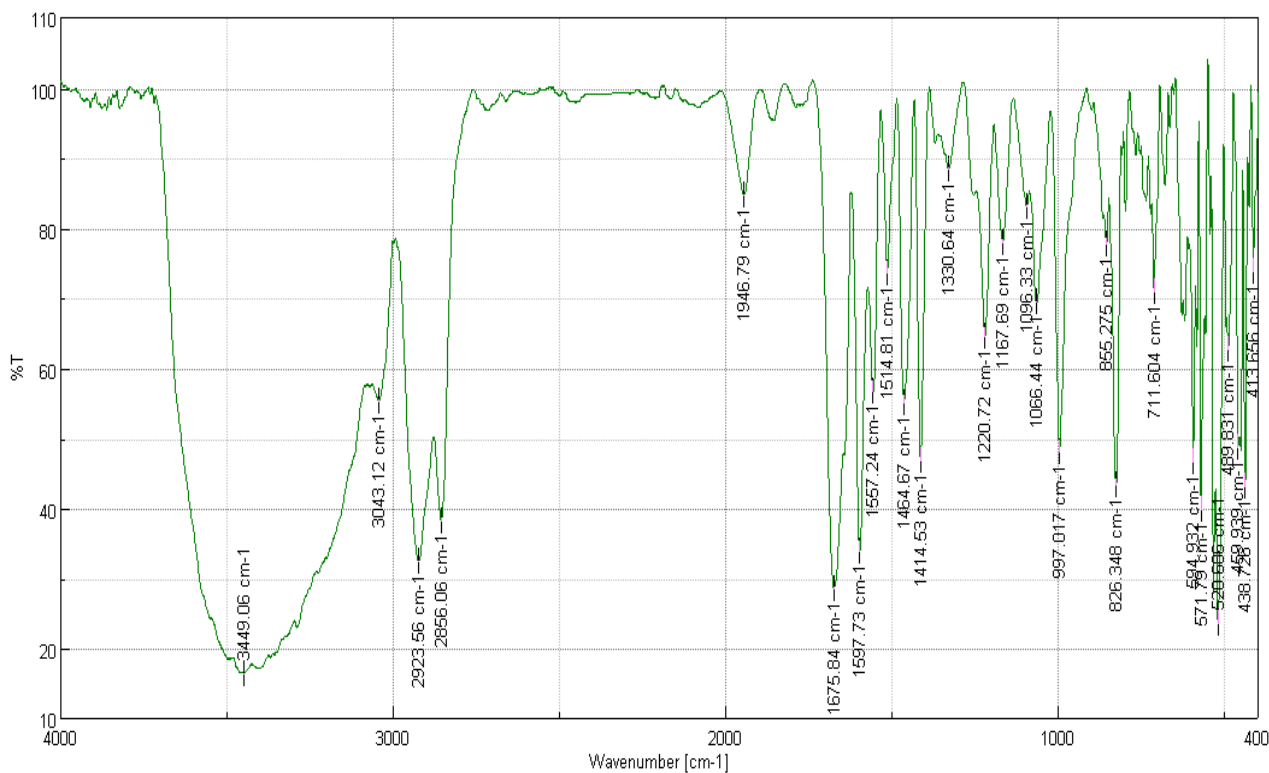


Tableau III.7 : Attribution des différentes bandes de vibration de CPAVQC8

Fréquence ν (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
3449.06	N-H	Elongation
2923.56	C-H	Elongation
1675.84	C=O	Elongation
1464.67	-CH ₂ -	Déformation
1414.53	C-N	Elongation
826.348	C-H aromatique	Déformation
997.017	C-C	Elongation
1066.44	aliphatique	
1414.53	C=C aromatique	Elongation
1557.24	C=N	Elongation
1597.73		
3031	C-H aromatique	Elongation des unités 4VP

Schéma III.4 : Structure du CPAVQC8.

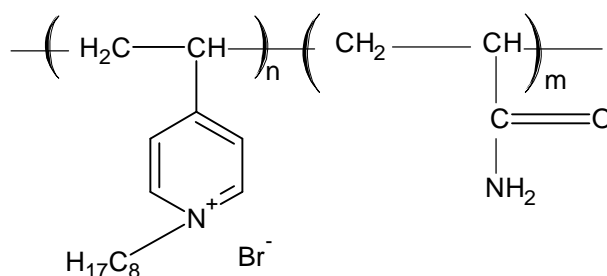


Figure III. 8 : Spectre IR du CPAVQC10

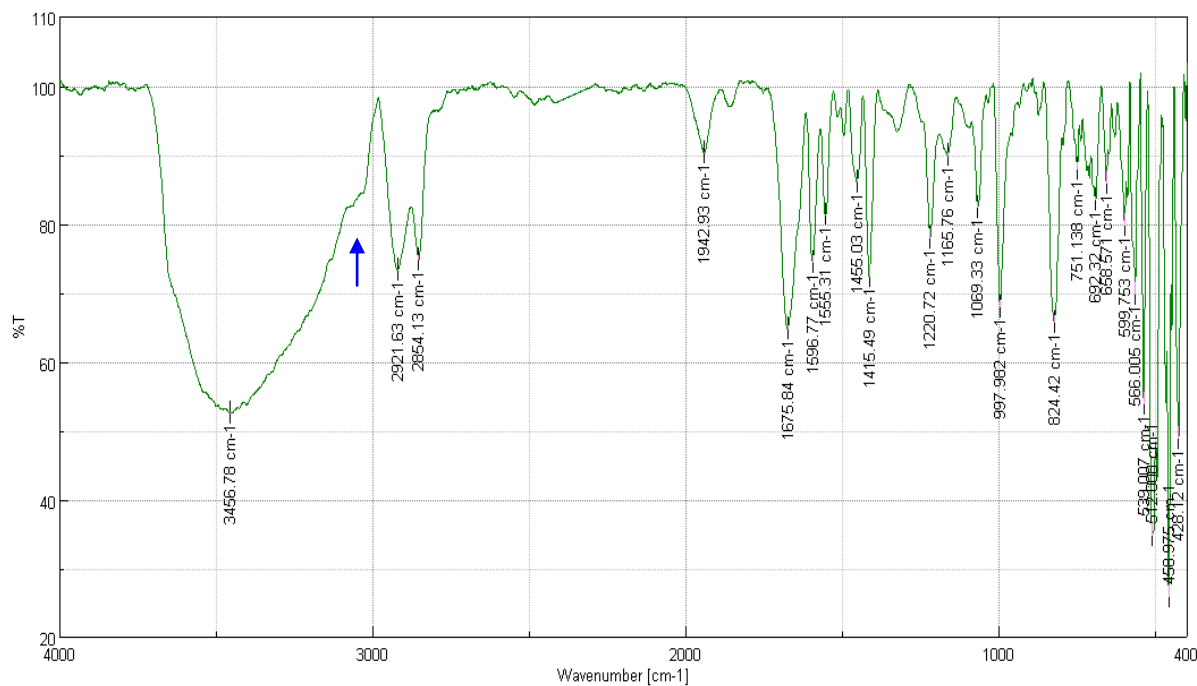
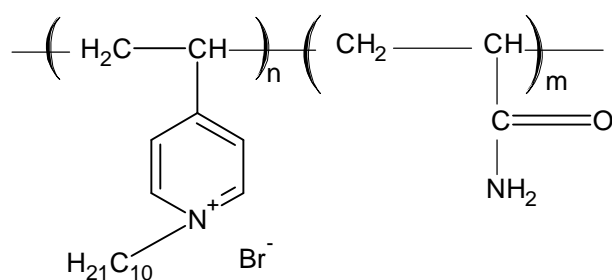


Tableau III.8 : Attribution des différentes bandes de vibration du CPAVQC10

Fréquence ν (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
3456.78	N-H	Elongation
2921.63	C-H	Elongation
1675.84	C=O	Elongation
1455.03	-CH ₂ -	Déformation
1415.49	C-N	Elongation
824.42	C-H aromatique	Déformation
997.982	C-C	Elongation
1069.33	aliphatique	
1415.49	C=C aromatique	Elongation
1555.31	C=N	Elongation
1596.77		
3031	C-H aromatique	Elongation des unités 4VP

Schéma III.5 : Structure du CPAVQC10



Le P(AM-co-4VP) avec un APS 1% a été choisi pour la quaternisation du fait qu'il présente un taux de rendement élevé.

En comparant le spectre IR du P(AM-co-4VP), APS 1% non greffé avec le spectre du P(AM-co-4VP), APS 1% quaternisé, on remarque la disparition de la bande à 2136.74 cm^{-1} et qui correspond à C=N.

III.II.3.2. La spectrométrie UV-Visible utilisant le spectromètre 751G UV

- Spectre UV-visible de P(AM-co-4VP) PAV (Solide)

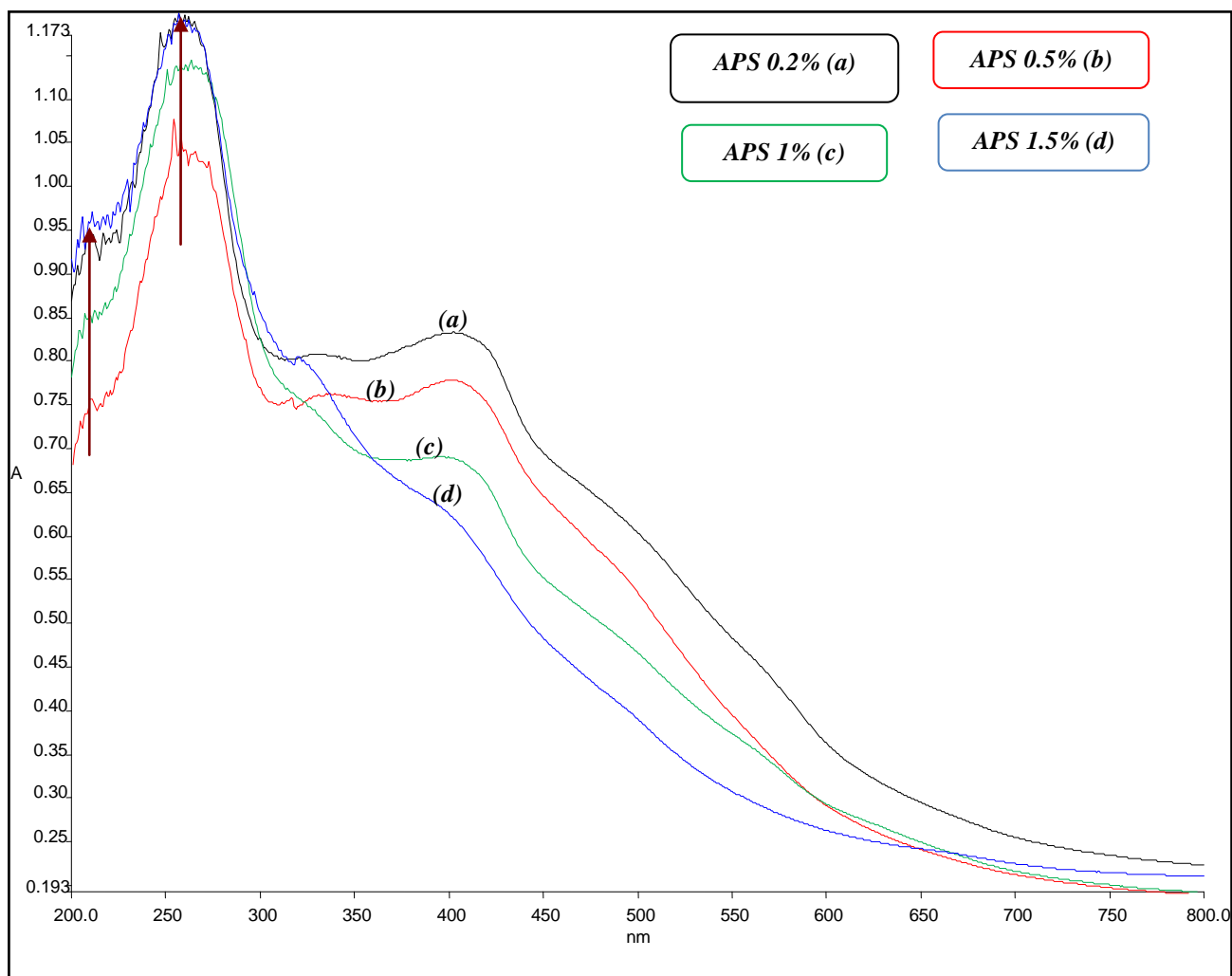


Figure III. 9 : Spectre UV-visible de P(AM-co-4VP)
à différents pourcentage de APS

L'unité de la pyridine dans le copolymère montre une absorption intense à 258nm, C=C-C=C à 218nm, l'unité de l'acrylamide n'a pas d'absorption dans cette région.

- Spectre UV-visible de CPAVQCX (Solide) avec X= 2, 4,8 et 10

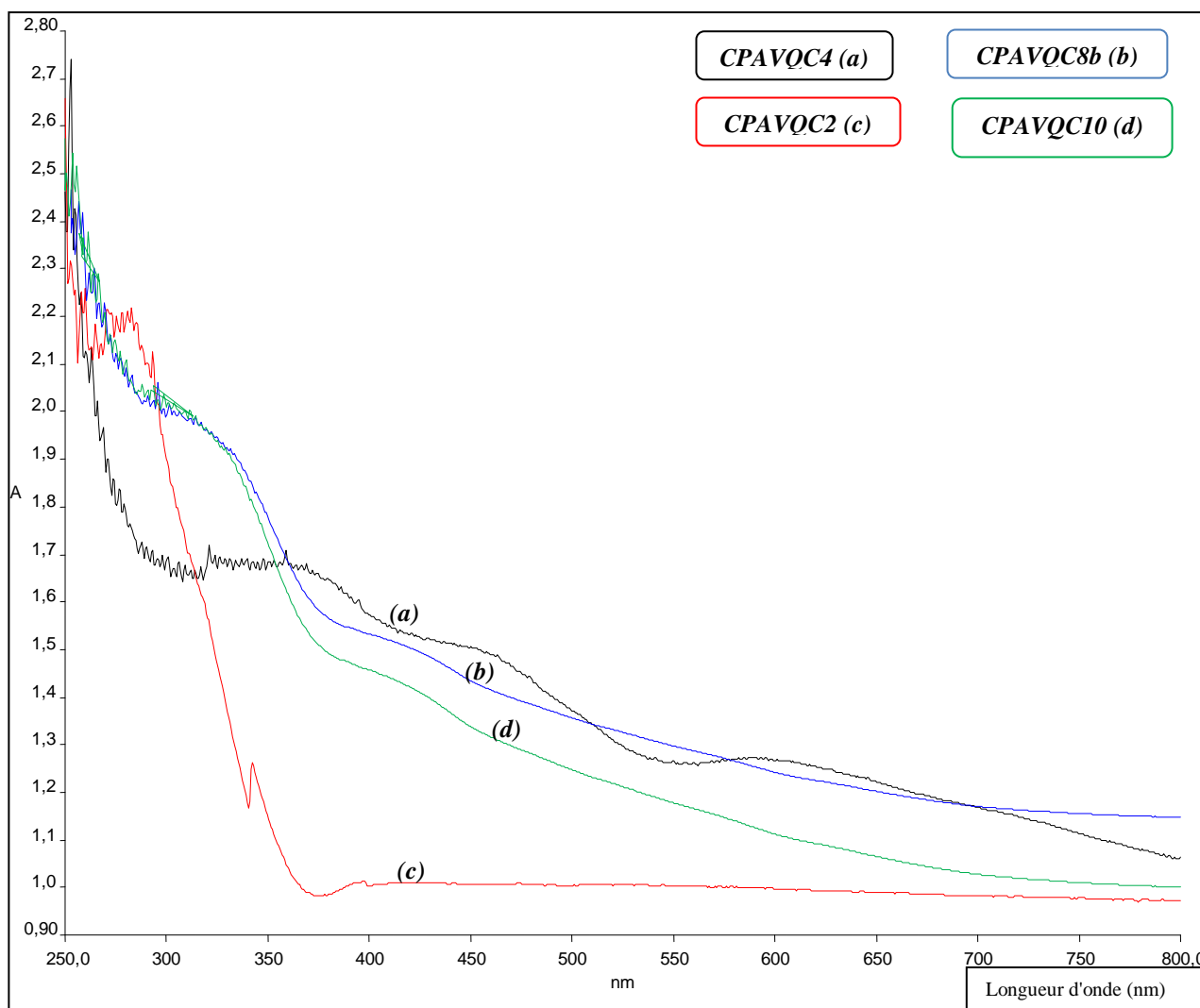


Figure III. 10 : spectre UV-visible de CPAVQCX

La disparition de la bande intense à de 258nm (l'unité de la pyridine) signifie qu'on a une quaternisation.

III.II.4. Conductimétrie

III.II.4.1. Dosage des ions bromures dans les copolymères CPAVQC2, CPAVQC4, CPAVQC8 et CPAVQC10 par conductimétrie :

Pour déterminer le taux de quaternisation de chacun des copolymères synthétisés, nous avons procédé au dosage conductimétrique des ions bromures.

III.II.4.2. Préparation des solutions pour le dosage :

Peser 50 mg du copolymère et les dissoudre dans 25 ml de méthanol, après dissolution compléter avec d'eau distillée jusqu'à 50 ml. Prendre 25 ml et doser à l'aide d'une solution d'AgNO₃ (10⁻² M). Le volume équivalent correspond à la quantité totale de bromure.

Le taux de quaternisation des copolymères préparés a été estimé par conductimétrie. Les résultats sont représentés ci-dessous.

De la même manière on trouve voir Annexe.

Un motif PAV quaternisé (g)	240	268	352	380
% quaternisation	60%	38.91%	32.64%	12%
Copolymères	CPAVQC2	CPAVQC4	CPAVQC8	CPAVQC10

Tableau III.9 Variation du pourcentage de quaternisation des différents CPAVQCX

Remarque :

Plus la chaîne de l'alkyle bromé est longue et plus le pourcentage de quaternisation est faible cela peut être expliqué par le gêne stérique [1,2].

III.II.5. la viscosimétrie :

III.II.5.1. Détermination de la masse du CPAV avec différent pourcentage d'APS par viscosimétrie :

Le souci était de trouver un solvant commun à tous ces polymères permettant de définir sans ambiguïté un indice limite de viscosité permettant éventuellement de définir une masse molaire moyenne.

Ce solvant est le méthanol dans lequel tous les polymères synthétisés ont un comportement régulier ce qui permet de déterminer leur masses par la viscosité intrinsèque.

Les indices limites de viscosités ainsi mesurées ont permis d'estimer la masse molaire moyenne en poids des échantillons de polymères, en utilisant une relation de **Mansri et col** reliant la viscosité intrinsèque à la masse moyenne pour le système P4VP-Ethanol à 25 C :

$$[\eta]=6.08 \times 10^{-4} M_w^{0.61} \text{ (ml/g) pour les fortes masses [16].}$$

$$[\eta]=2.35 \times 10^{-5} M_w^{0.9} \text{ (ml/g) pour les faibles masses [16].}$$

On a utilisé la second relation et on a obtenu comme résultats

Tableau III.10 différentes valeurs de la masse viscosimétrique moyenne du PAV.

<i>APS %</i>	<i>0.2</i>	<i>0.5</i>	<i>1</i>	<i>1.5</i>
[η] (ml/g)	83.88	70.28	59.22	47
M_w (g/mol) 10^{-6}	18.76	15.42	12.75	5.10
PAV				

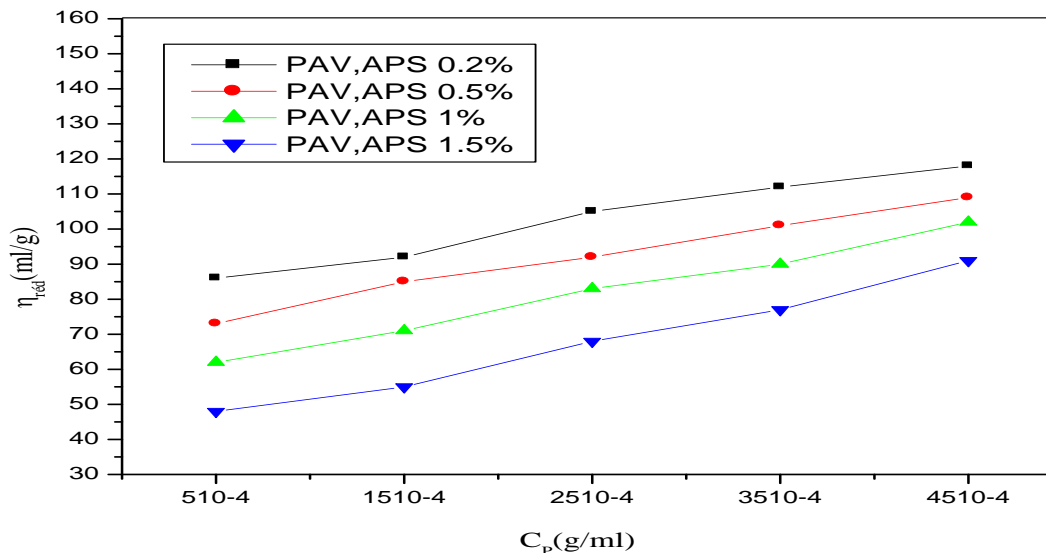
Dans le Tableau III.10 La masse viscosimétrique des polymères du P(AM-co-4VP),diminuent avec l'augmentation du taux d'APS de (0.2 à 1) cela peut être expliqué par la création des radicaux donc disparition rapide des monomères et par conséquent la création des chaînes de petites tailles .

Tableau III.11 différentes valeurs de la masse viscosimétrique moyenne du CPAVQCX.

CPAVQCX	2	4	8	10
$[\eta]$ (ml/g)	89.32	92.77	103.88	113.82
M_w (g/mol) 10^{-6} CPAV	20.12	20.58	23.79	26.33

Remarque : La masse viscosimétrique moyenne du CPAVQCX augmente avec la longueur de la chaîne d'agent alkyle tandis que pour CPAVQC10 la masse a diminué preuve d'un certain effet stérique sur la réaction Strauss et al. [1,2].

Figure III. 11 : variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en polymère ; solvant : Méthanol ; température : 25°C.



La figure III.11 montre que pour une même concentration massique et pour différentes valeurs d'APS on a une augmentation progressive de la viscosité.

III.II.5.2. Détermination de la masse du CPAV

Les mesures ont été effectuées en absence et en présence du sel (NaCl de concentration 0.1 N). Les concentrations des solutions varient entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-1} g /dl. Les résultats sont représentés dans les figures ci dessous.

Figure III. 12 : variation de la viscosité réduite du CPAVQC2 dans le méthanol à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

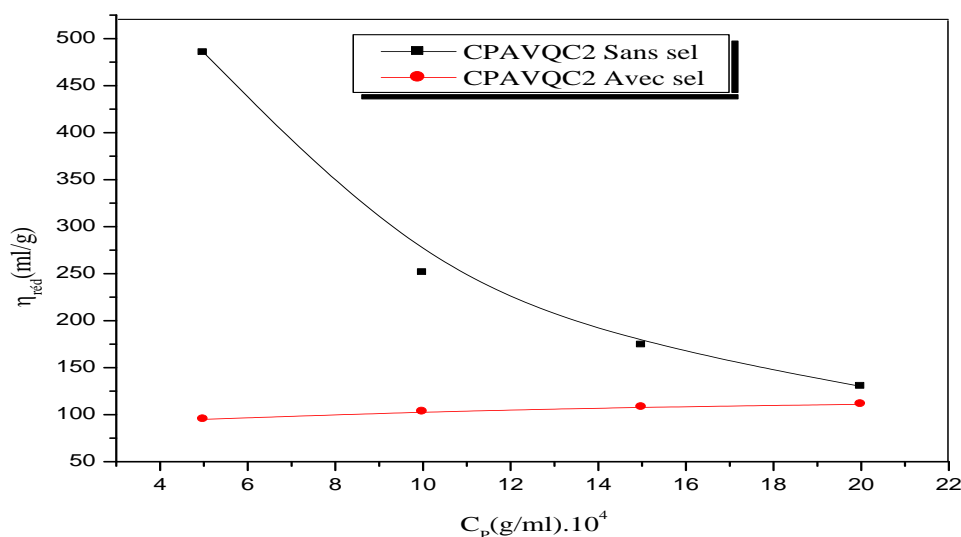


Figure III. 13 : Variation de la viscosité réduite du CPAVQC4 dans le méthanol à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

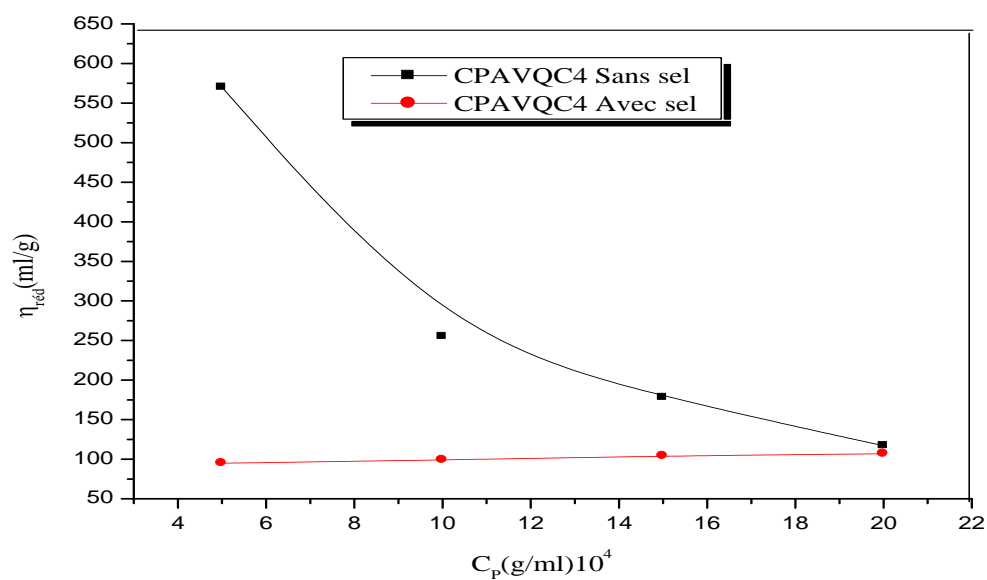


Figure III. 14 : Variation de la viscosité réduite du CPAVQC8 dans le méthanol à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

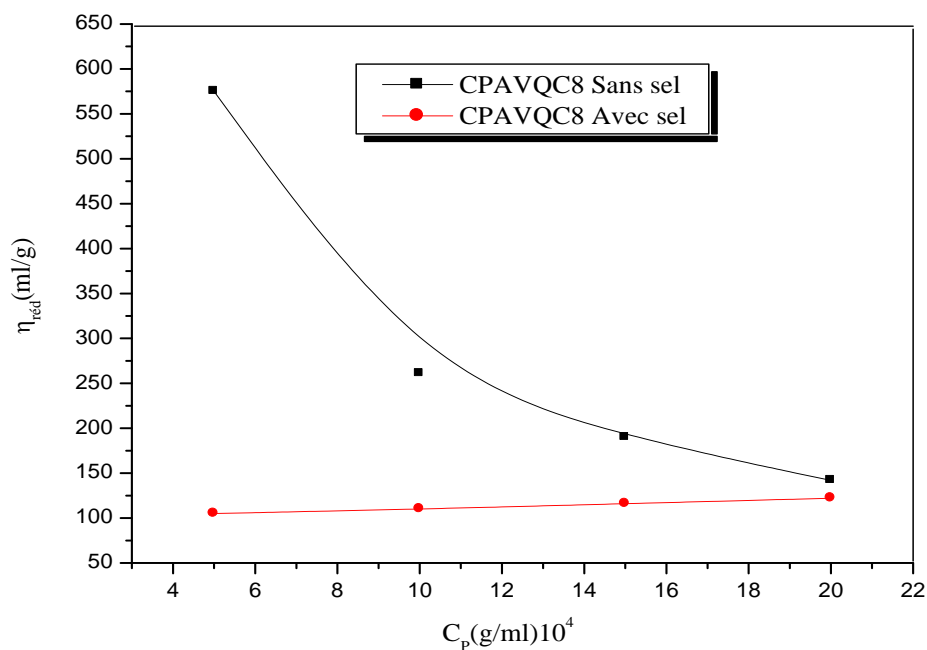
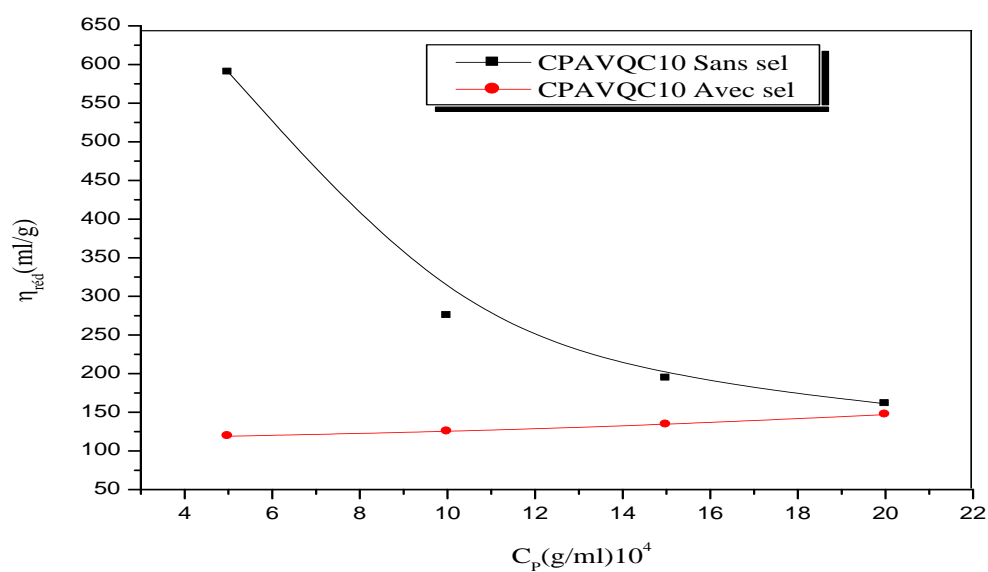


Figure III. 15 : Variation de la viscosité réduite du CPAVQC10 dans le méthanol à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.



III.II.6 Caractérisation du poly(Acrylamide-co-4-vinylpyridine) (PAV) et de poly(Acrylamide-co-4-vinylpyridine) cationique (CPAVQC8) par RMN¹H :

- Spectre RMN ¹H du PAV dans le méthanol deutérié.

Dans cette étude, nous avons dissous le (PAV) dans le Méthanol deutérié.

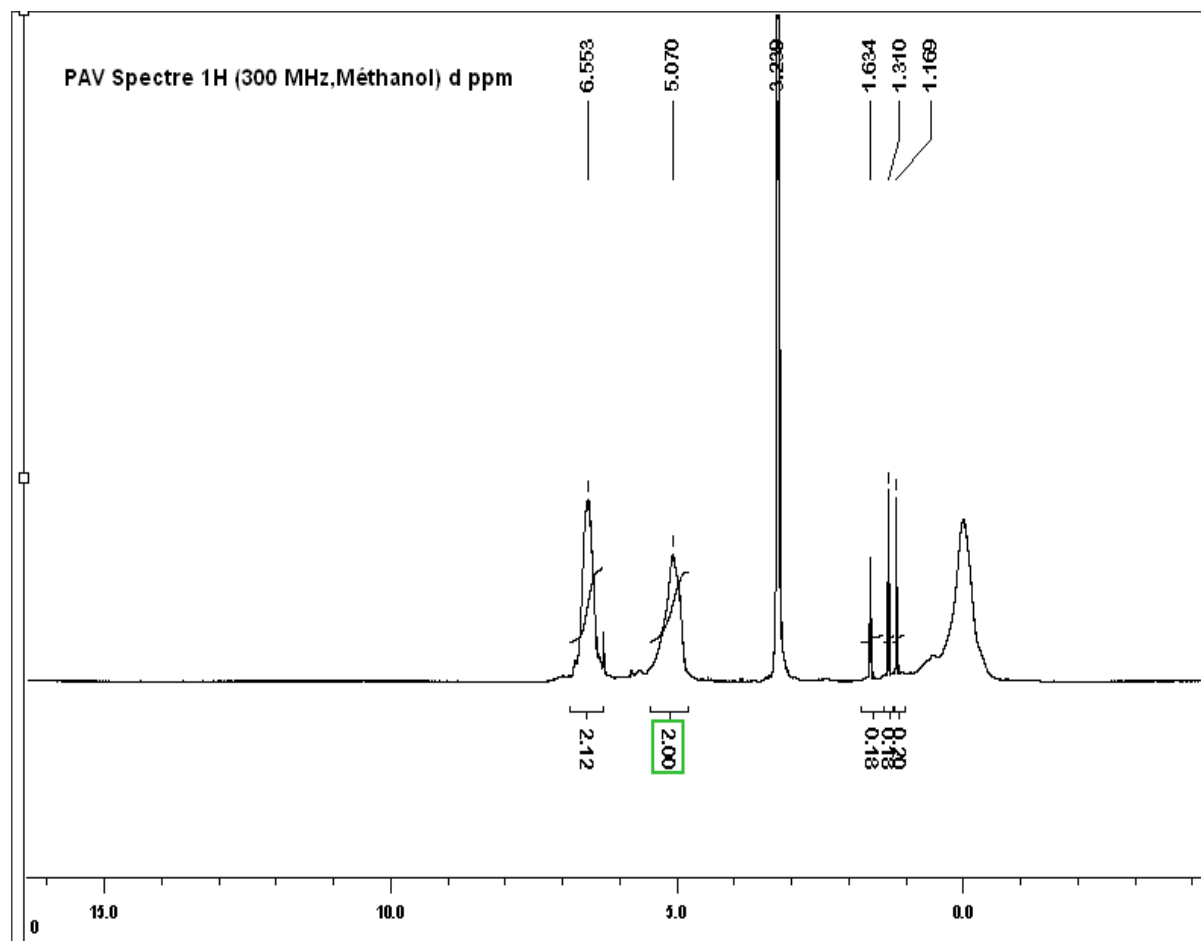


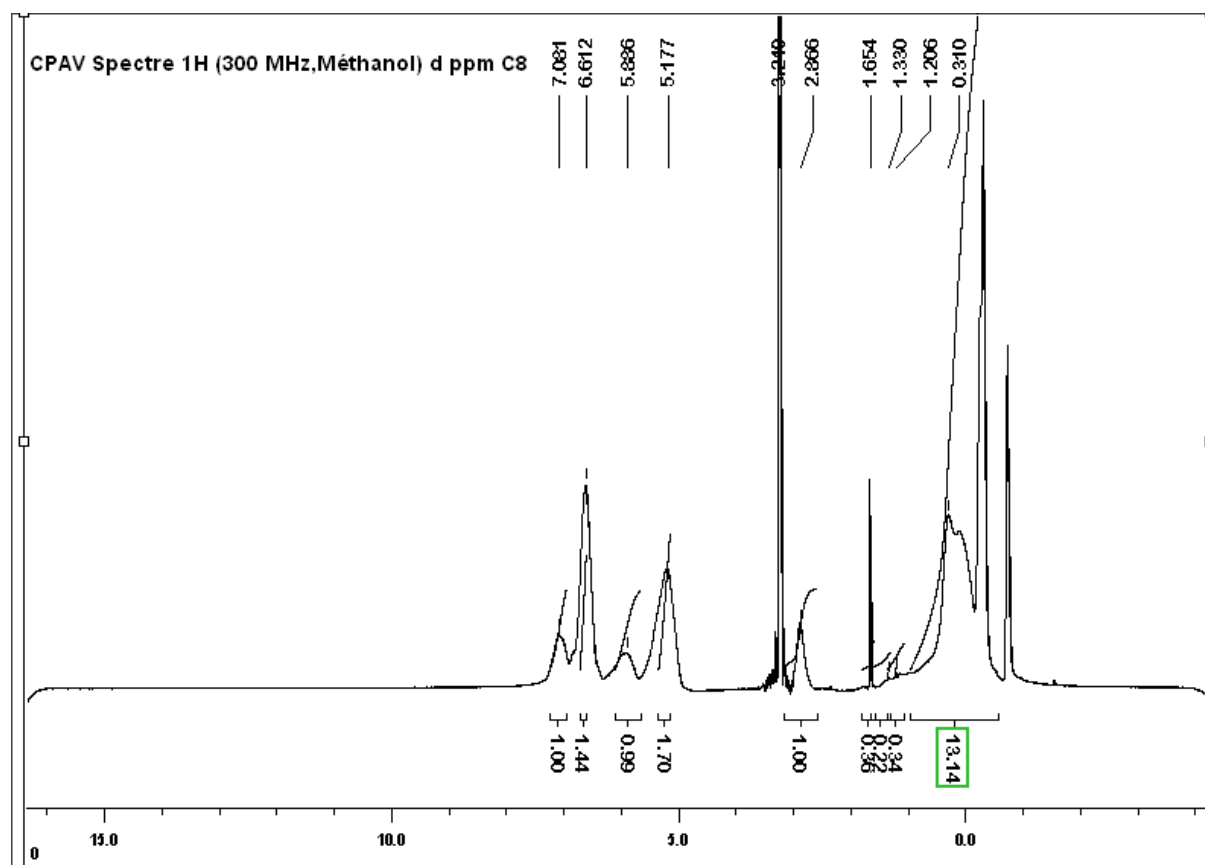
Figure III.16: Spectre RMN ¹H du PAV dans le méthanol deutérié.

Le PAV présente un spectre RMN ¹H dans Méthanol deutérié, confirmant la présence des différents protons dans la structure. Le pic à 3,23 correspond aux protons du solvant. Les déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau III.12.

Tableau III.12: Caractéristiques RMN¹H du PAV.

Structure	Intensité,(ppm)	attributions
	6.55	H ₁
	5.07	H ₂
	1.31	H _a
	1.63	H _b
	1.16	H _c et H _d

- Spectre RMN ¹H du CPAV dans le méthanol deutérié.

Figure III.17: Spectre RMN ¹H du CPAV dans le méthanol deutérié.

Le PAV présente un spectre RMN ^1H dans Méthanol deutérié, confirmant la présence des différents protons dans la structure. Le pic à 3,21 correspond aux protons du solvant. Les déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau III.13.

Tableau III.13: Caractéristiques RMN ^1H du CPAV.

Structure	Intensité,(ppm)	attributions
	(6.61 ; d ; 2H)	H ₁
	(5.17 ; d ; 2H)	H ₂
	1.33	H _a
	1.65	H _b
	1.20	H _c et H _d
	2.86	H _f
	0.31	H _e

- Spectre RMN ^1H du PAV et du CPAV dans le méthanol deutérié.

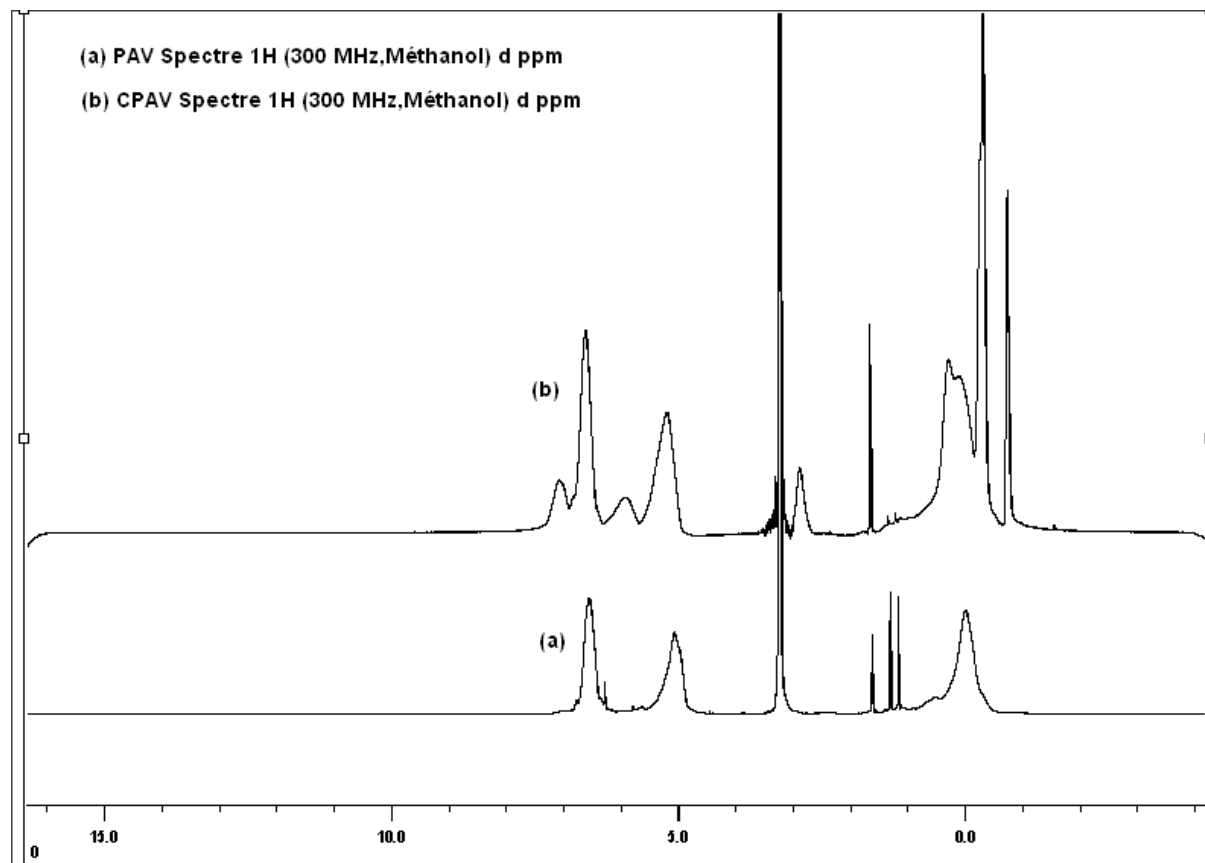


Figure III.18: Spectre RMN ^1H du (a) PAV ; (b) CPAV.

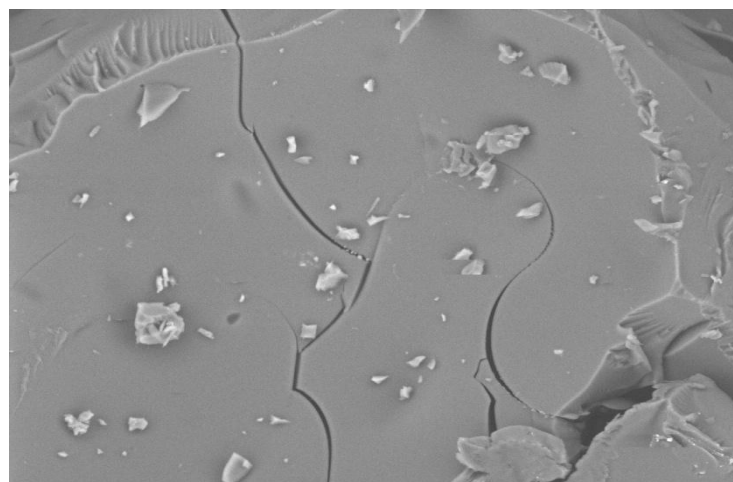
Comparons le spectre ^1H NMR du PAV (Spectre b) avec de CPAV (Spectre b), un nouveau pic apparait à $\delta = 2.89$ des du groupe alkyle H_f reliev avec l'atome d'azote de la pyridine, ainsi l'intégration du pic à $\delta = 0.31$ donne les valeurs des 14 protons H_c ce qui confirme la quaternisation.

Le spectre $\text{RMN } ^1\text{H}$ du (a) PAV est similaire à celui du Baojiao Gao et al [9]

III.II.7. MEB (Microscopie à Balayage Electronique)

L'analyse MEB confirme la présence de brome dans notre structure, des spectres identiques (CPAVQCX) révèlent aussi la présence du brome dans les autres polymères qu'on ne présente pas ici.

X représente le nombre de carbone (2, 4, 8,10)



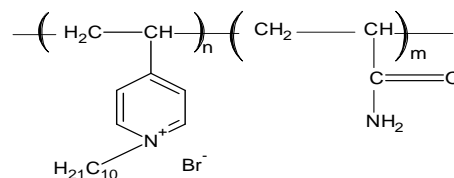
TM1000-0109-06-11

TM1000-0109-06-11

Poly (Acrylamide-4-vinylpyridine-Q-AlkylBromé) (C₁₀Br) CPAVQC10

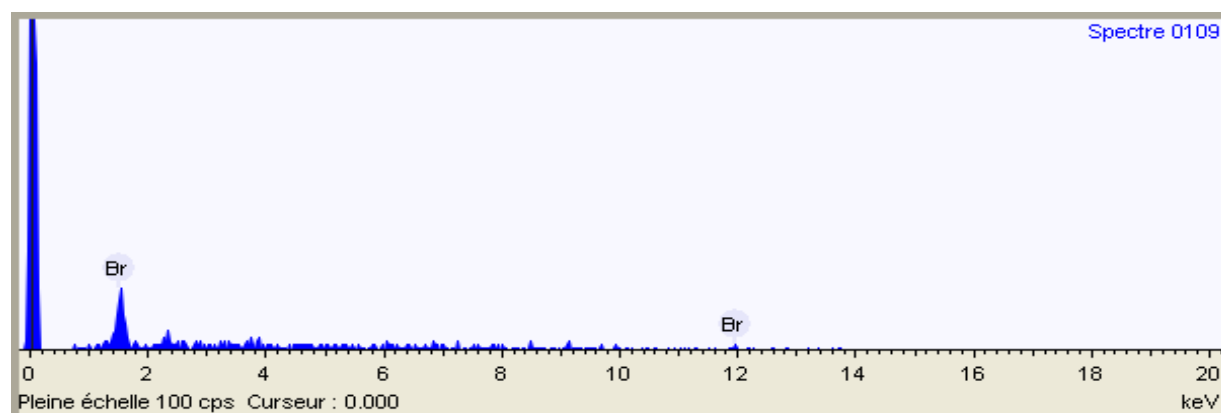
Détails de spectre

Nom du Spectre 0109: Poly (AM-co-4VP)-Q-C₁₀Br



Conditions d'acquisition

Temps d'acquisition 10.0
Temps de mise en forme 4
Tension d'accélération (kV) 15.0



Réglages de quantification

Méthode de quantification Tous les éléments (normalisés)

Résumé des résultats

Élément	% massique
Brome	100.0

Références bibliographiques

- [1] Strauss, U. P.; Jackson, E. G. Polysoaps. I. Journal of Polym Science 6, 649-659 (1951).
- [2] Strauss, U. P.; Assony, S. J.; Jackson, E. G.; Layton, L. H. Journal of Polym Sci, 9, 509-518, (1952).
- [3] Boucher, E. A.; Groves, J. A.; Mollet, C.; Fletcher, P. W. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions Physical Chemistry in Condensed Phases, 73, 1629-1635 (1977).
- [4] Chovino, C.; Gramain, P. Macromolecules 31, 7111-7114 (1998).
- [5] Fischer, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. Polymer, 42, 1441-1448 (2001).
- [6] Dizman, B.; Elasri, M. O.; Mathias, L. J. Macromolecules 39, 5738-5746, (2006).
- [7] Damas, C.; Brembilla, A.; Lochon, P.; Baros, F.; Viriot, M. L. Polymer, 36, 2095-2101 (1995).
- [8] Damas, C.; Brembilla, A.; Lochon, P. Macromolecular Symposia, 102, 233-240 (1996).
- [9] Baojiao Gao, Yuexian Lv and Hongfang Jiu, Polym Int 52:1468-1473 (2003)
- [10] Strauss, U.P Jackson, E.G. Polysoaps. Journal of Polym Sci, 6, 649-659 (1951)
- [11] Strauss, U.P; Assony, S.J; Jackson, E.G; Layton L.H. Journal of Polym Science, 9, 509-518 (1952).
- [12] Mc Cormick CL and Chen GS, J Polym Sci, Polym Chem Ed 20:817 (1982).
- [13] Yi C, Xu Z and Cheng S, Acta Polymerica (China) 3:29 (1999).
- [14] Patrick M, US Patent 4 297 848 (1981).
- [15] Huang S, Xiao J and Ye Z, Journal of South China University of Technology, 24(2):107 (1996).
- [16] E. Choukchou-Braham a, I. Benabadji a, A. Mansri a, J. Francois European Polymer Journal 39 (2003).

Annexe

Calcul du pourcentage de quaternisation des copolymères

- **CPAVQC2**

C_{AgNO_3} : concentration d'AgNO₃ égale à 10⁻²M.

V_{eq} : volume équivalent nécessaire pour doser les Br⁻ en solution égal 7ml.

n_{Br^-} : nombre de moles de Br⁻ en solution.

Calcul du nombre de mole quaternisé :

$$C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = C_{\text{CPAV}} \cdot V_{\text{CPAV}}$$

AN : $n_{\text{Br}^-} = 7 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}$

$$n_{\text{Br}^-} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mole}$$

Calcul de la masse de CPAV quaternisé M_q :

$$M_q = n_{\text{Br}^-} \cdot 240 \text{ (1 motif CPAV quaternisé)}$$

AN : $M_q = 7 \cdot 10^{-5} \cdot 240$

$$M_q = 0.0168 \text{ g}$$

Calcul de masse CPAV non quaternisée M_{nq} :

$$M_{\text{nq}} = (\text{masse initiale}) - (\text{masse quaternisée})$$

AN :

$$M_{\text{nq}} = 0.025 - 0.0168$$

$$M_{\text{nq}} = 0.0082 \text{ g}$$

Calcul du nombre de mole de CPAV non quaternisé n_{nq} :

$$n_{\text{nq}} = M_{\text{nq}} / 176 \text{ (1 motif CPAV non quaternisé)}$$

AN :

$$n_{\text{nq}} = 0.0082 / 176$$

$$n_{\text{nq}} = 4.66 \cdot 10^{-5} \text{ moles.}$$

% quaternisation = nombre de moles quaternisés / nombre de moles totale.

AN :

$$\% \text{ quaternisation} = 7 \cdot 10^{-5} / (4.66 + 7) \cdot 10^{-5} \times 100$$

$$\% \text{ quaternisation} = \mathbf{60\%}$$

En élaborant ce travail on s'est attaché à améliorer

- 1- L'obtention de copolymères synthétiques, acrylamide et 4-vinylpyridine en solution aqueuse par réaction radicalaire, en utilisant le persulfate d'ammonium comme initiateur et obtenir des masses moléculaires moyennes convenables à notre travail
- 2- Utilisation des copolymères PAV dans le but d'obtenir des CPAVQCX
- 3- Mesure des masses moléculaires moyennes des polymères synthétisés.
- 4- Détermination des taux de quaternisation des copolymères CPAVQCX obtenus
- 5- Analyse par spectroscopie RMNH, IR, des copolymères greffés obtenus.
- 6- Amélioration des propriétés viscosimétriques.
- 7-L'efficacité de l'acrylamide et le vinylpyridine incorporé réside dans l'augmentation de la viscosité.

. La polymérisation radicalaire des copolymères a été réalisée ensuite le copolymère PAV a été quaternisé en utilisant des alkyles bromés pour produire des copolymères cationiques CPAV. Quatre copolymères PAV et quatre CPAV ont été synthétisés et caractérisés

Afin de confirmer le bon déroulement de la polymérisation, nous avons caractérisés les copolymères obtenus par plusieurs techniques :

La spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier, l'UV-Visible, la viscosimétrie et enfin la technique conductimétrique.

L'UV-Visible et la spectroscopie Infra-Rouge confirment la présence des groupes vinyliques sur les chaînes polymériques, tandis que la viscosimétrie assure l'absence des charges sur le squelette macromoléculaire.

Les masses moléculaires moyennes des copolymères obtenus par cette méthode ont été déterminées, par viscosimétrie à 25°C, à l'aide de l'équation de Mark-Houwink ; nous avons conclu que les masses de copolymères obtenues dépendent de l'ajout du taux d'initiateur APS.

En perspective, nous nous attachons à décrire et comprendre l'influence de l'hydrophobie sur les propriétés rhéologiques des solutions de polymère faiblement et moyennement greffés. Nous mettons en évidence que l'augmentation de l'hydrophobie permet le passage d'un comportement type polymère associatif à un comportement type polysavon. Nous tentons par la suite de comprendre en quoi le taux de greffage influence la topologie des réseaux formés

LISTE DES SYMBOLES

CARACTERES GRECS

α	Le degré de neutralisation
ξ_{c^*}	Paramètre de densité de charge critique
ξ	Paramètre de densité de charge
ϵ	Permittivité du milieu
$K-1$	La longueur d'écran
σ	Conductivité spécifique
γ	Tension superficielle
η	Viscosité dynamique ou absolue
$\eta_{ciné}$	Viscosité cinématique
$\eta_{spé}$	Viscosité spécifique
$\eta_{réd}$	Viscosité réduite
η_{inh}	Viscosité inhérente
η_{rel}	Viscosité relative
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque

CARACTERES LATINS

C^*	Concentration de recouvrement
a	Taille d'un monomère
e	Charge de l'électron
f	taux de charge
I	La force ionique
C_s	Concentration du sel
l_B	Longueur de Bjerrum
k_B	Constante de Boltzmann
T	Température
L_o	Longueur de persistance intrinsèque
L_e	Longueur de persistance électrostatique
CMC	Concentration micellaire critique
CAC	Concentration d'agrégation critique
PSP	Point de saturation du polymère
M_w	Masse moyenne en poids

LISTE DES ABREVIATIONS

P4VP	poly (4-vinylpyridine)
PE	Polyelectrolyte
PAV	poly (Acrylamide-co-4-vinylpyridine)
CPAV	Cationique poly (Acrylamide-co-4-vinylpyridine)
DMF	N,N-diméthylformamide
THF	Tetrahydrofurane
CPAVQCX	Cationique poly (Acrylamide-co-4-vinylpyridine)quaternisé par alkyl bromé
RMN	Résonance magnétique nucléaire
FTIR	Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier
AIBN	2,2'-azo-bis-isobutyronitrile
ADVN	2,2'-azo-bis-2,4diméthylvaléronitrile
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée

