



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MÉMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

Mlle MEHIAOUI Leyla

Sur le thème

Etude Physico-chimique d'un Polyélectrolyte Complexe (l'effet de température, l'effet du pH,...)

Soutenu publiquement le 25 juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^r BOURAS Brahim	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Président
M ^r TENNOUGA Lahcène	Professeur	ESSA- Tlemcen	Encadreur
M ^r MANSRI Ali	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Encadreur
M ^{me} BELKAID Soraya	Maître de Conférences B	ESSA- Tlemcen	Examinatrice

*Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

A ma chère mère

A mon père

A mes sœurs Fayza et Farída

A mes frères Samír et Reda

A mon beau-frère Sid Ahmed

A mes neveux Zinedine, Nadír et Mortada

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), de l'université Abou-Bakr-Belkaid de Tlemcen dirigé par Monsieur le professeur Ali MANSRI.

Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur le Professeur Ali MANSRI, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je lui suis profondément reconnaissante de ses conseils et ses encouragements.

Monsieur le Professeur Lahcène TENNOUGA, a suivi ce travail, je lui adresse mes plus vifs remerciements pour m'avoir encadré, conseillé et encouragé tout au long de ce travail de recherche, et également pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Brahim BOURAS, Maître de conférences A à l'université de Tlemcen d'avoir bien accepté d'être président du jury.

Je remercie également Madame Soraya BELKAID, Maître de conférences B à ESSA de Tlemcen pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie également Monsieur Ismet BENABDJI, maître de conférence A à l'université de Tlemcen pour ses conseils et ses encouragements.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères au Monsieur Ahmed BENALI, futur docteur à l'université de Tlemcen pour sa permanente disponibilité, son aide, son soutien moral, ses orientations et ses remarques fructueuses au cours de mon étude.

Je voudrais remercier également Monsieur Mourad MEBITIL le responsable technique du Laboratoire de Département de Chimie à l'Université de Tlemcen et son épouse Jawhar HEDDI pour toute aide.

*Un grand merci à tous les membres du Laboratoire (LAEPO) sans exception, je citerais les thésards en particulier **Ahmed, Nousseïba, Hocine, Wassila, Hanane** qui m'ont soutenu moralement le long de ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à l'ingénieur du Laboratoire (LAEPO) Madame **Souhila ZIANI** pour sa disponibilité et son aide.*

*Mes remerciements vont également à tous mes amis de Master, **Ali, Sanaa, Fatima Zohra, Salima, Fouzia, Feriel, Hanane, Abdélia, Zineb** qui m'ont soutenu moralement le long de ce travail et qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail qui restera un souvenir que je conserve de cette période.*

Enfin, je ne pourrais terminer sans remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde amitié.

Veillez trouver dans ce travail l'expression de ma profonde reconnaissance.

Leyla MEHIAOUI

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quelques exemples sur les PECs.

Tableau I.2 : Méthodes d'analyse des PECs.

Tableau III.1 : Caractéristiques de la carboxyméthylcellulose de sodium.

Tableau III.2 : Masses macromoléculaires moyennes de (P4VP).

Tableau IV.1 : Masses macromoléculaires de (P4VP) obtenues par (SEC).

Liste des figures

Figure I.1 : Structure du chitosane.

Figure I.2 : Structure de l'ADN.

Figure I.3 : Structures chimiques des polycations : PVBMA, PDADMA et celle du polyanion : NaPSS.

Figure I.4 : Exemples de polyélectrolytes : **(a)** anionique poly (acrylate de sodium), **(b)** cationique poly (4-vinylméthylpyridinium) et **(c)** polyampholyte (SPES).

Figure I.5 : Schéma représentant la formation du complexe de polyélectrolyte.

Figure I.6 : Modèles de structures de PECs **(a)** : Echelle « Ladder » ; **(b)** : œuf brouillé « Scrambled egg ».

Figure I.7 : Illustration de l'interaction électrostatique entre deux charges Q_1 et Q_2 .

Figure II.1 : Représentation d'une unité de cellobiose.

Figure II.2 : Numérotation d'une unité anhydroglucose (AGU).

Figure II.3 : Modifications chimiques les plus rencontrées de la cellulose.

Figure II.4 : Exemple de carboxyméthylcellulose.

Figure II.5 : Structure de P4VP.

Figure II.6 : Structures chimiques des poly(4-vinylpyridine) (s) en absence et en présence des protons.

Figure II.7 : Structure du vinylpyridine.

Figure III.1. Rhéomètre Brookfield DV-III+.

Figure III.2. Viscosimètre à capillaire type Ubbelohde.

Figure III.3. Schéma d'un viscosimètre selon Ubbelohde.

Figure III.4. Spectromètre Infra-Rouge « SHIMADZU-8400 ».

Figure III.5. Spectrophotomètre UV-Visible OPTIZEN 1412V.

Figure III.6. Appareil TGA (TA Q600).

Figure III.7. Conductimètre CDM 210.

Figure III.8. pH mètre Denver model 225 (pH+ ISE mètre).

Figure III.9. Turbidimètre Hanna HI-93703.

Figure IV.1 : Spectre infrarouge de la carboxyméthylcellulose de sodium NaCMC.

Figure IV.2 : Variation de la viscosité réduite de NaCMC en fonction de ses concentrations en présence de sel, à T=25°C.

Figure IV.3 : Variation de la viscosité dynamique du NaCMC à différentes concentrations en fonction du gradient de vitesse, à T=25°C.

Figure IV.4 : Spectre Infrarouge du poly(4-vinylpyridine) P4VP.

Figure IV.5 : Variation de la viscosité dynamique du P4VP à différentes concentrations en fonction du gradient de vitesse, à T=25°C.

Figure IV.6 : Courbe de titration conductimétrique de la solution de NaCMC de concentration ($C_{\text{NaCMC}}=10^{-3}$ g/ml pH=12) par la solution de QP4VP ($C_{\text{QP4VP}}=10^{-4}$ g/ml), à T=25°C.

Figure IV.7 : Schéma explicatif proposé du phénomène d'écrantage de charge entre les deux polyélectrolytes NaCMC et QP4VP.

Figure IV.8 : Mécanisme proposé des interactions électrostatiques entre la NaCMC et le QP4VP.

Figure IV.9 : Courbe de titration potentiométrique de la solution du NaCMC de concentration (10^{-3} g/ml et pH=8) par la solution de QP4VP de concentration 10^{-4} g/ml, à $T=25^{\circ}\text{C}$.

Figure IV.10 : Mécanisme proposé sur la formation des ponts d'hydrogènes formés entre la NaCMC et le QP4VP.

Figure IV.11 : Spectres UV-Visible des PECs (NaCMC/QP4VP) avec $C_{\text{QP4VP}} = 2.10^{-4}$ g/ml et $C_{\text{NaCMC}} = 4.10^{-4}$ (PEC1) et $7,5.10^{-4}$ g/ml(PEC2) et le QP4VP seul.

Figure IV.12 : Spectres infrarouge du P4VP, NaCMC et NaCMC/QP4VP.

Figure IV.13 : Représentation proposée des liaisons d'hydrogènes formées lors de la complexation de NaCMC/QP4VP.

Figure IV.14 : Thermogrammes de NaCMC, P4VP et du polyélectrolyte complexe PEC obtenus sous azote en mode dynamique ($10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$).

Figure IV.15 : Thermogrammes (DTG) de NaCMC, P4VP et du polyélectrolyte complexe PEC

Figure IV.16 : Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse des PECs (NaCMC/QP4VP) à $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{NaCMC}(f)} = 5.10^{-3}$ g/ml et $C_{\text{QP4VP}(f)} = 10^{-6}; 5.10^{-6}; 10^{-5}; 5.10^{-5}$ et $2,5.10^{-4}$ g/ml et la solution de (NaCMC) seule.

Figure IV.17 : Schéma proposé représente les interactions responsables de la complexation du NaCMC et QP4VP.

Figure IV.18 : Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse des PECs (NaCMC/QP4VP) à $T=25^{\circ}\text{C}$, avec $C_{\text{QP4VP}(f)} = 10^{-5}$ g/ml et différentes concentrations de NaCMC.

Figure IV.19 : Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse du PEC ($C_{\text{NaCMC}(f)} = 5.10^{-3}\text{g/ml}$; $C_{\text{QP4VP}(f)} = 5.10^{-6}\text{g/ml}$), à $T=25^{\circ}\text{C}$ avec différentes concentrations en sel.

Figure IV.20 : Schéma explicatif proposé de l'effet du sel.

Figure IV.21 : Variation de la viscosité dynamique de PEC ($C_{\text{NaCMC}(f)} = 5.10^{-3}\text{g/ml}$; $C_{\text{QP4VP}(f)} = 5.10^{-6}\text{g/ml}$) en fonction du gradient de vitesse, à différentes températures.

Figure IV.22 : Variation du pH et de la conductivité du NaCMC en fonction du volume ajouté de QP4VP de concentrations ($10^{-3}/10^{-3}$) g/ml respectivement, à $\text{pH}=11$ et $T=25^{\circ}\text{C}$.

Figure IV.23 : Formation du complexe insoluble obtenu lors de l'ajout du QP4VP à la NaCMC, à $\text{pH}=11$ et $T=25^{\circ}\text{C}$.

Figure IV.24 : Variation du pH et de conductivité de NaCMC en fonction du volume ajouté de QP4VP de concentration ($10^{-3}/10^{-3}$) g/ml respectivement, à $\text{pH}=10$ et $T=25^{\circ}\text{C}$.

Figure IV.25 : Formation du complexe insoluble (trouble) lors de l'ajout de QP4VP à la NaCMC à $\text{pH}=10$ et à $T=25^{\circ}\text{C}$.

Figure IV.26 : Variation du pH et de la conductivité de NaCMC en fonction du volume ajouté de QP4VP de concentrations ($10^{-3}/5.10^{-4}$) g/ml respectivement, à $\text{pH}=8$ et $T=25^{\circ}\text{C}$.

Figure IV.27 : Variation de la conductivité de NaCMC en fonction du volume ajouté de QP4VP de concentrations ($10^{-3}/10^{-4}$) g/ml respectivement, à $\text{pH}=5$ et $T=25^{\circ}\text{C}$.

Figure IV.28 : Formation du complexe insoluble (précipité) lors de l'ajout de QP4VP à la NaCMC, à $\text{pH}=5$ et $T=25^{\circ}\text{C}$.

Figure IV.29 : Variation de la conductivité de NaCMC en fonction du volume ajouté de QP4VP de concentrations ($10^{-4}/10^{-4}$) g/ml respectivement, à pH=6 et T=25°C.

Figure IV.30 : Turbidité et transmittance en fonction des concentrations du NaCMC des PECs, avec $C_{QP4VP} = 2.10^{-4}$ g/ml fixe, à T_{ambiante} .

Liste des abréviations

PE	Polyélectrolyte
PDADMA	Poly-diallyldiméthylammonium
PVBMA	Poly (vinylbenzyltriméthyl ammonium)
NaPSS	Poly (styrène sulfonates de sodium)
SPES	Poly (arylene ether sulfone)
PECs	Polyélectrolytes complexes
PEs	Mélange de polyélectrolytes
PA	Polyanion
PC	Polycation
V	L'énergie potentielle
Q_1 et Q_2	Les charges portées par les molécules 1 et 2
D	Distance entre les deux charges
ϵ	La permittivité du milieu
ϵ_0	La permittivité du vide
AGU	Le dimère cellobiose
DP	Le degré de polymérisation
CMC	Carboxyméthylcellulose
HPC	Hydroxypropylcellulose
HEC	Hydroxyéthylcellulose
NMNO	N-méthylmorpholine-N-oxyde
NaCMC	Carboxyméthylcellulose sodique

DS	Degré de substitution
MS	Substitution molaire
P4VP	Poly(4-vinylpyridine)
A	Amorceur
$R\cdot$	Radical
M	Monomère
K_d	Constante de vitesse de dissociation de l'amorceur
K_a	Constante de vitesse d'amorçage
η	Viscosité de la solution
η_0	Viscosité du solvant
ρ	Masse spécifique du liquide
K	Constante d'appareillage pour un viscosimètre
t	Temps d'écoulement
η_{sp}	Viscosité spécifique
η_{red}	Viscosité réduite
$\eta_{inhé}$	Viscosité inhérente
[η]	Viscosité intrinsèque
IRTF	Spectroscopie Infra-Rouge a Transformé de Fourier
ATG	Analyse thermogravimétrique
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DTG	La dérivée de la variation de masse
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
HCl	Acide chlorhydrique
NaOH	Hydroxyde de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
Mn	Masse macromoléculaire moyenne en nombre
Mw	Masse macromoléculaire moyenne en poids
Mv	Masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique

α	Degré de neutralisation
C^*	Concentration critique de recouvrement
C_{NaCMC}	Concentration en carboxyméthylcellulose de sodium
C_{QP4VP}	Concentration en poly(4-vinylpyridine) quaternisé
$C_{NaCMC(f)}$	Concentration finale en carboxyméthylcellulose de sodium
$C_{QP4VP(f)}$	Concentration finale en poly(4-vinylpyridine) quaternisé
V_{QP4VP}	Volume en poly(4-vinylpyridine) quaternisé
V_{NaOH}	Volume en hydroxyde de sodium
γ	Gradient de vitesse
t_d	Température de décomposition

Tables des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur les polyélectrolytes.....	5
1. Définition.....	5
2. Classification des polyélectrolytes.....	5
2.1 Selon l'origine.....	5
• Les polyélectrolytes naturels.....	5
• Les polyélectrolytes synthétiques.....	6
• Autre classification.....	8
3. Propriétés des polyélectrolytes en solution aqueuse.....	8
3.1 Applications.....	9
II. Les polyélectrolytes complexes PECs.....	9
1. Définition et formation de polyélectrolytes complexes PECs.....	9
2. Comportement des mélanges de polyélectrolytes.....	11
3. Structure et mode de préparation de polyélectrolytes complexes PECs...	12
4. Les différentes classes de polyélectrolytes complexes PECs.....	13
5. Facteurs influençant la formation des polyélectrolytes complexes PECs..	14
6. Stabilité des polyélectrolytes complexes PECs.....	14
7. Nature des interactions entre les constituants des polyélectrolytes complexes PECs.....	15
7.1 Interactions électrostatiques.....	15
7.2 Liaisons hydrogènes.....	16

7.3 Interaction hydrophobes.....	16
8. Exemples des polyélectrolytes complexes PECs.....	16
9. Caractérisation des polyélectrolytes complexes PECs.....	18
10. Applications des polyélectrolytes complexes PECs	18
III. Conclusion	19
REFERENCES.....	20

CHAPITRE II : RAPPEL SUR LES POLYELECTROLYTES UTILISES

I. Rappel sur la cellulose.....	22
1. Définition et structure.....	22
2. Caractéristiques physico-chimique de la cellulose.....	22
3. Modification chimique de la cellulose.....	23
4. Ethérisation de la cellulose.....	25
1.1 La carboxyméthylcellulose.....	25
1.2 Applications de la carboxyméthylcellulose.....	26
I. Rappel sur les poly(4-vinylpyridine) (s) (P4VP).....	27
1. Introduction.....	27
2. Polymérisation des vinylpyridines.....	28
3. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et du poly(4-vinylpyridine).....	29
4. Applications.....	29
REFERENCES.....	30

CHAPITRE III : PRODUITS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Méthodes de caractérisations.....	32
1. Rhéologie.....	32
1.1 Définition.....	32

1.2 Appareillage.....	32
2. Viscosimétrie.....	33
2.1 Définition.....	33
2.2 Différentes expressions de viscosité.....	33
Appareillage.....	34
3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	36
3.1 Méthode et principe	36
3.2 Appareillage	36
4. Spectroscopie Ultra-Violet-Visible.....	37
4.1 Méthode et principe.....	37
4.2 Appareillage.....	37
5. Analyse thermogravimétrique.....	38
5.1 Méthode et principe.....	38
5.2 Appareillage.....	38
II. Autres appareils utilisés.....	39
III. Produits utilisés.....	40
IV. Méthodes de préparation.....	41
1. Synthèse de poly(4-vinylpyridine) (P4VP).....	41
2. Préparation de solution de poly(4-vinylpyridine) quaternisé (QP4VP)....	41
3. Préparation de solution de carboxyméthylcellulose de sodium (NaCMC). 41	
4. Détermination de la viscosité intrinsèque de la carboxyméthylcellulose de sodium (NaCMC).....	42
5. L'effet de ph de NaCMC dans la formation des polyélectrolytes complexes PECs.....	42
6. L'étude rhéologique.....	43
1. L'effet de concentration de QP4VP sur le comportement rhéologique des polyélectrolytes complexes PECs.....	43
2. L'effet de concentration de NaCMC sur le comportement rhéologique des polyélectrolytes complexes PECs.....	43

3. L'effet de température sur le comportement rhéologique des polyélectrolytes complexes PECs.....	43
4. L'effet de sel sur le comportement rhéologique des polyélectrolytes complexes PECs.....	44
7. Caractérisation des polyélectrolytes complexes PECs.....	44
1. Par analyse thermogravimétrique (ATG) et par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	44
2. Par spectroscopie UV-Visible et par turbidité.....	44
REFERENCES.....	45

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

I. Introduction	46
II. Caractérisation de carboxyméthylcellulose de sodium NaCMC et de poly(4-vinylpyridine) quaternisé (QP4VP).....	46
II.1 Caractérisation de carboxyméthylcellulose de sodium NaCMC.....	46
1. Spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	46
2. Détermination de la viscosité intrinsèque et de la masse viscosimétrique du polymère.....	47
3. Comportement rhéologique du polymère.....	48
II.2 Caractérisation de poly(4-vinylpyridine) (P4VP).....	50
1 Spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	50
2. Détermination des masses macromoléculaires du polymère.....	50
3. Comportement rhéologique du polymère.....	51
III. Caractérisation des polyélectrolytes complexes (NaCMC/QP4VP).....	52
1. Dosage conductimétrique.....	52
2. Dosage potentiométrique.....	54
3. L'absorption des polyélectrolytes complexes (NaCMC/QP4VP) dans le domaine UV-Visible.....	55

4. Spectroscopie Infrarouge.....	57
5. Analyse thermogravimétrique du polyélectrolyte complexe (NaCMC/QP4VP).....	58
6. Comportement rhéologique des polyélectrolytes complexes (NaCMC/QP4VP).....	60
1. L'effet de concentration de QP4VP sur le comportement rhéologique des polyélectrolytes complexes (NaCMC/QP4VP).....	60
2. L'effet de concentration de NaCMC sur le comportement rhéologique des polyélectrolytes complexes (NaCMC/QP4VP).....	62
3. L'effet de sel sur le comportement rhéologique des polyélectrolytes complexes (NaCMC/QP4VP).....	63
4. L'effet de température sur le comportement rhéologique des polyélectrolytes complexes (NaCMC/QP4VP).....	65
7. L'effet de ph de NaCMC sur la formation des polyélectrolytes complexes (NaCMC/QP4VP).....	66
8. Transition de phases des solutions de polyélectrolytes complexes (NaCMC/QP4VP).....	73
REFERENCES.....	75
CONCLUSION GENERALE.....	77



Introduction
Générale

Introduction générale

Les polyélectrolytes sont des polymères qui ont des groupes qui peuvent se dissocier lorsqu'ils sont mis en solution et atteindre une charge nette neutralisée par les contre-ions libérés [1]. Ils sont beaucoup plus solubles que les polymères neutres. Voir les différentes applications de ces systèmes, les solutions de polyélectrolytes ont été étudiées par plusieurs auteurs [2,3].

L'homme a un usage ancien des polyélectrolytes, mais la principale source est longtemps restée la nature. Les polyélectrolytes naturels se trouvent souvent en petite quantité et leur extraction demande de grands efforts de purification (polysaccharides : alginate et chitosane, protéines...). C'est pourquoi la plupart des polyélectrolytes d'usage sont aujourd'hui d'origine synthétique (poly(4-vinylpyridine) quaternisé, polyacrylamide partiellement hydrolysé) [4].

Parmi la grande variété des polysaccharides qui existe nous citons la carboxyméthylcellulose de sodium, qui est largement utilisée dans l'industrie alimentaire car elle possède plusieurs propriétés (stabilisantes, épaississantes, ...etc.). Comme elle aussi est employée dans d'autres applications [5].

Ce polysaccharide dérive de la cellulose, qui est obtenu par éthérisation, est un polyélectrolyte anionique linéaire caractérisé par un degré de substitution (DS) défini le nombre des groupements hydroxyles de la cellulose qui se sont trouvés substitués par des groupements carboxyméthyles.

Le poly(4-vinylpyridine) dérivé des vinylpyridines qui ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridine. La polymérisation des vinylpyridines se fait par voie anionique ou radicalaire. Ce polymère est utilisé dans différentes applications tels que l'industrie alimentaire, les domaines de biologie, etc... [6].

Le poly(4-vinylpyridine) est neutre en absence de protons H^+ à $pH \geq 7$, et est insoluble dans l'eau. En présence de protons, il devient chargé (positivement) et hydrosoluble [7].

La quaternisation du poly(4-vinylpyridine) et le suivie de sa cinétique font l'objet de plusieurs études [8,9].

Les polyélectrolytes complexes représentent une catégorie d'assemblages macromoléculaires qui, depuis près de cinquante ans, suscitent un intérêt permanent et croissant, tant d'un point de vue théorique que pratique. Ils sont le résultat d'une agrégation spontanée induite par la mise en présence en solution aqueuse de deux polyélectrolytes de charges opposées [10].

La formation de polyélectrolytes complexes, entre les polyanions et les polycations, peut avoir lieu via les forces d'attraction, telles que les liaisons hydrogènes etc... [6]. Les possibilités de mélange de polyélectrolytes sont pratiquement infinies : polyélectrolyte-surfactant [11,12], polyélectrolyte-protéine [13], polyélectrolyte-polyélectrolyte [14] et c'est le sujet de notre étude que nous approfondirons en détails dans ce qui suit.

Le but de ce travail consiste en l'étude physico-chimique du polyélectrolyte complexe (NaCMC-QP4VP) en solution aqueuse à $25^\circ C$.

Ce manuscrit se compose en quatre chapitres. Une synthèse bibliographique sur les polyélectrolytes et les polyélectrolytes complexes sera présentée dans le premier chapitre. Un rappel général sur les matériaux à base de carboxyméthylcellulose de sodium (NaCMC) et de poly(4-vinylpyridine) quaternisé (QP4VP) a fait l'objet du deuxième chapitre.

Les méthodes de caractérisation du système (NaCMC-QP4VP), et celles de préparation seront présentées dans le troisième chapitre. Enfin, les résultats expérimentaux de l'étude physico-chimique du système (NaCMC-QP4VP) nous les trouverons dans le dernier chapitre. Et nous terminerons par une conclusion générale.

Références

- [1] A. Alexander-Katz, L. Leibler, *Soft Matter*. 5, 11, (2009).
DOI:10.1039/B814653E.
- [2] G. B. De Geest, S. De Koker, B. G. Sukhorukov, O. Kreft, J. P. Wolfgang, A. G. Skirtach, Jo Demeester, S. C. De Smedt, W. E. Hennink, *Soft Matter*. 5, 2, (2009).
- [3] M. Drifford, J.P. Dalbiez, K. Tabti, P. Tivant, *J. Chim. Phys.* 82, (2017). DOI : 10.1051/jcp/1985820571.
- [4] D. Baigl, Thèse de doctorat université Paris VI, France, (2003).
- [5] H. Jin, Q. An, Q. Zhao, J. Qian, M. Zhu, *J. of Membrane Sci.* 347, 1, (2010). DOI: 10.1016/j.memsci.2009.10.023
- [6] L. Tennouga, A. Mansri, G. Bruno, *Revue COST, Communication Science & technologie N°11*. (2012).
- [7] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbières, *Eur. Polym.J.* 43, 540, (2007).
- [8] A. Chetouani, K. Medjahed, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, I. Warad, A. Mansri, A. Aouniti, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 7, (2012).
- [9] A. Mansri, S. Belkaid, *Desalination and Water Treatment*. 54, 2, (2015).
DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.883191>
- [10] C. Galant, Thèse de doctorat université Paris XII, France, (2003)
- [11] A. Mansri, B. Bouras, T. Hocine, *Moroccan Journal of Chemistry*. 5, 1, (2017). DOI 10.1007/s10924-017-1049-7
- [12] L. Tennouga, A. Mansri, R. Bentrar, B. Grassl, *Macromol. Symp.* 339, 1, (2014). DOI.org/10.1002/masy.201300153
- [13] G. Cornelus de Kruif, F. Weinbreck, R. de Vries, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 9, 5, (2004).

- [14] L. Tennouga, A. Benali, A. Mansri, *Macromol. Symp.* 378, 1, (2018). DOI.org/10.1002/masy.201700068

CHAPITRE I

Synthèse

Bibliographique

I. Généralités sur les polyélectrolytes

1. Définition

Un polyélectrolyte (PE) est un polymère susceptible de se dissocier dans un solvant polaire pour donner naissance à une chaîne polymère chargée appelée polyion ou (macro-ion), et de petits ions libres appelé contre-ions de charges opposées assurant l'électroneutralité de l'ensemble. Il peut y avoir deux types de contre-ions : Ceux libérés par les macromolécules en s'ionisant en solution, et ceux dus à un sel ajouté [1].

2. Classification des polyélectrolytes

2.1. Selon leur origine

On peut classer les différents polyélectrolytes en fonction de leur origine ; ainsi on trouve :

- **Les polyélectrolytes naturels**

L'origine naturelle leur donne des propriétés uniques de biocompatibilité et de biodégradabilité. Parmi les grandes classes des polymères naturels on distingue les polysaccharides et les protéines. Les polysaccharides représentent le groupe le plus important des polymères naturels, ce sont des macromolécules constituées par l'enchaînement d'oses (monosaccharides) par des liaisons glucosidiques. Il existe des polysaccharides neutres comme l'amidon, la cellulose et le glycogène. En milieux aqueux, certains polysaccharides portent des charges positives ou négatives et deviennent des polyélectrolytes.

Le chitosane est un polysaccharide linéaire, polyélectrolyte cationique biodégradable et non toxique. Il est obtenu par la désacétylation en milieu alcalin de la chitine (figure I.1) [1]. Ce polysaccharide linéaire est constitué de deux sous-unités : la D-glucosamine et la N-acétyl-D-glucosamine liées par une liaison glycosidique.

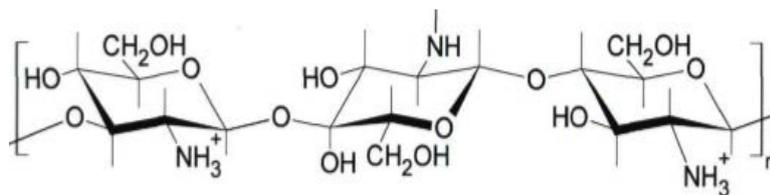


Figure I.1 : Structure du chitosane

Nos organismes même sont constitués d'un polyélectrolyte (l'ADN) et de plusieurs longues molécules chargées (protéines). Une protéine est un enchainement d'un très grand nombre d'acides aminés (il existe 20 acides aminés essentiels dans la nature). Le caractère des polyélectrolytes des protéines est fondamental : il peut leur permettre de s'adsorber sur des surfaces de charges opposées.



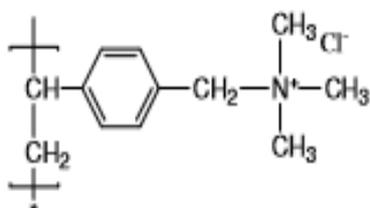
Figure I.2 : Structure de l'ADN

De par leur nature biodégradable, les protéines sont une alternative intéressante aux macromolécules synthétiques et par conséquent jouent un rôle de plus en plus important dans l'industrie.

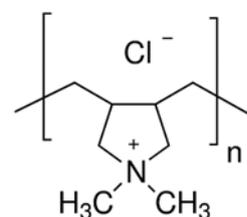
- **Les polyélectrolytes synthétiques**

La majorité des polyélectrolytes utilisés sont synthétiques. Leur synthèse est réalisée soit par polymérisation d'un monomère ionisable, soit par ionisation d'un polymère déjà formé.

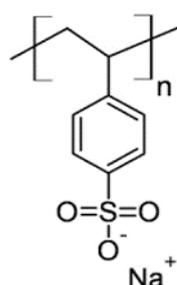
Les polymères synthétiques peuvent être fabriqués en grande quantité, à haute pureté et avec une grande régularité dans l'enchaînement des monomères. Les polyélectrolytes synthétiques sont utilisés dans l'industrie textile [2] pour améliorer la texture et la résistance [3]. Les (poly-diallyldiméthylammonium) (PDADMA) ainsi que les chlorure de poly(vinylbenzyltriméthyl ammonium) (PVBMA) sont des polycations synthétiques très étudiés notamment dans la complexation. Les poly (styrène sulfonates de sodium) (NaPSS) sont retenus comme exemples de polyélectrolytes anioniques synthétiques (figure I.3), ils sont utilisés en particulier dans les piles à combustible [4].



Chlorure de poly
(vinylbenzyltriméthylammonium)
PVBMA



Chlorure de poly
(diallyldiméthylammonium)
PDADMA



Poly (styrène sulfonate de sodium)
NaPSS

Figure I.3 : Structures chimiques de polycations :
PVBMA ; PDADMA et polyanion NaPSS

- **Autres classifications**

On peut classer les polyélectrolytes selon la nature des charges portées par les monomères le long de la chaîne :

- ✓ Des polyélectrolytes anioniques (figure I.4 a).
- ✓ Des polyélectrolytes cationiques (figure I.4 b).
- ✓ Les polyampholytes qui contiennent à la fois des groupes acides et basiques et par conséquent possèdent des charges positives et négatives (figure I.4 c).

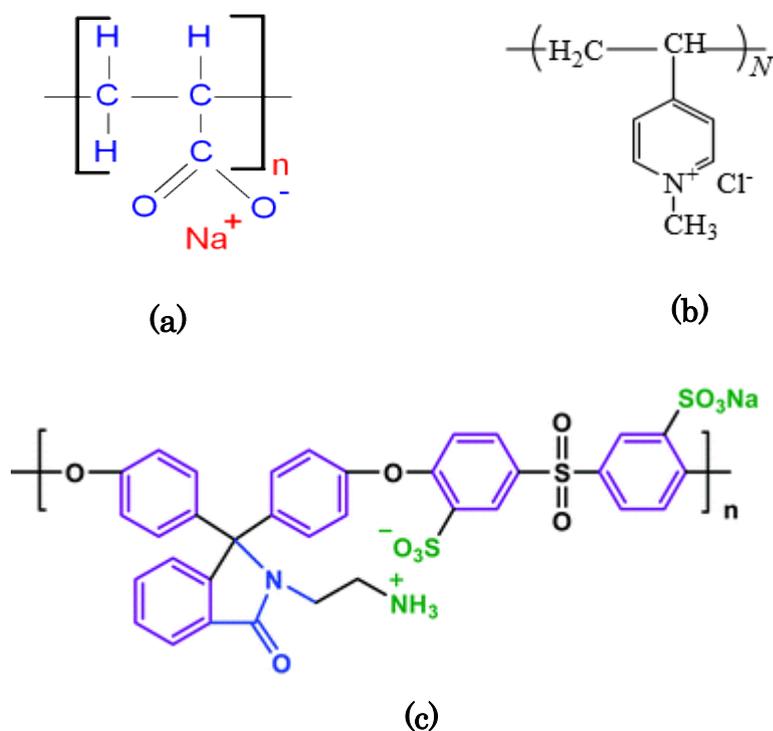


Figure I.4 : Exemples de polyélectrolytes : (a) anionique poly (acrylate de sodium), (b) cationique poly (4-vinylméthylpyridinium) et (c) polyampholyte (SPES)

3. Propriétés des polyélectrolytes en solution aqueuse

La présence de groupements chargés donne aux chaînes de polyélectrolytes des propriétés uniques en solution. En milieu dilué, les polymères neutres

adoptent une conformation en « pelote statistique », alors que les PE sont soumis à des répulsions intra ou intermoléculaires qui résultent des conformations « étirées », quand le sel est ajouté à la solution, les charges peuvent être écrantées et les chaînes peuvent adopter la même conformation que celle des polymères neutres en bon solvant [5].

3.1. Applications

L'utilisation des polyélectrolytes est de plus en plus importante, le caractère chargé de ces derniers est souvent responsable de leur très grande particularité en solution, et de par leur aptitude à complexer des macromolécules, des tensioactifs et des particules colloïdales de charges opposées, les polyélectrolytes offrent un large champ d'applications. Ils sont utilisés dans plusieurs domaines notamment dans l'industrie tels que l'industrie agroalimentaire, l'industrie cosmétique, l'industrie papetière et aussi l'industrie pétrolière. Ils sont aussi utilisés dans le domaine du traitement des eaux. Les polyélectrolytes cationiques peuvent alors être utilisés comme des agents de floculation. L'industrie papetière fait également appel aux propriétés floculantes des polyélectrolytes.

Les polyanions sont couramment utilisés pour leurs propriétés dispersantes, les polyanions naturels sont employés comme des agents épaississants.

Enfin, les polyélectrolytes sont aussi largement utilisés pour leur aptitude à modifier les propriétés rhéologiques des systèmes aqueux. Les agents épaississants, généralement d'origine naturelle, appartiennent à la famille des polysaccharides. La gomme arabique, par exemple, améliore la tenue des encres et de la peinture à l'eau, aussi bien par ses propriétés dispersantes que par ses propriétés épaississantes [5].

II. Les polyélectrolytes complexes PECs

1. Définition et formation de polyélectrolytes complexes PECs

Les PECs sont formés par interaction entre des polyanions et des polycations conduisant à la libération des contre-ions. La formation de PECs peut

avoir lieu en solution ou aux interfaces. La formation, les propriétés et les applications de ces complexes de polyélectrolyte (figure I.5) ont été décrites dans plusieurs livres, revues et articles [6-8].

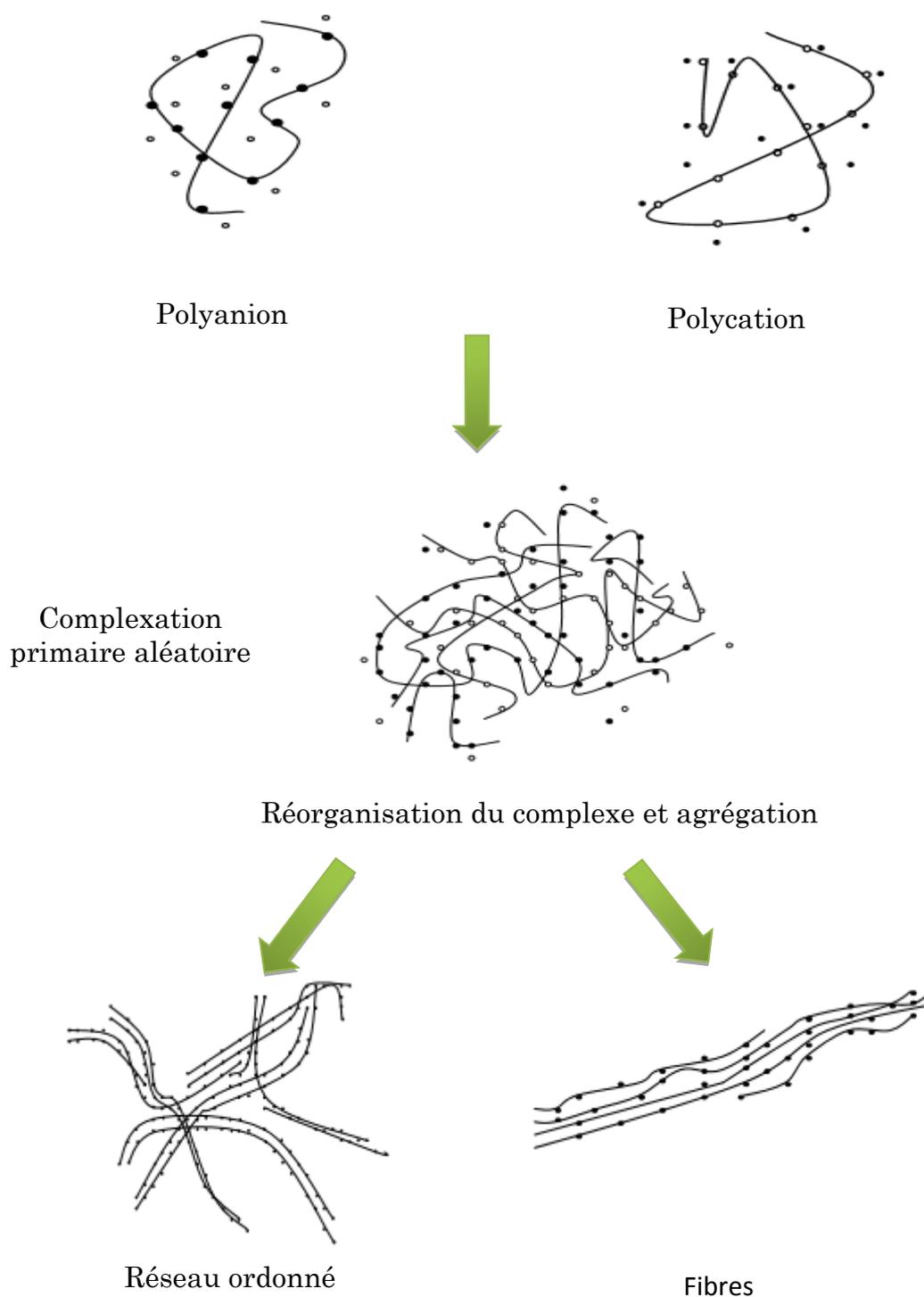


Figure I.5 : Schéma représentant la formation du complexe de polyélectrolyte [9]

2. Comportement des mélanges de polyélectrolytes

Ce processus d'association, principalement géré par de fortes attractions électrostatiques entre les deux PEs, s'explique d'un point de vue entropique.

Les mélanges de PEs en solution aqueuse présentent soit une instabilité thermodynamique se traduisant macroscopiquement par une séparation de phase, soit, dans des cas plus rares, par une miscibilité des PEs dans des solutions diluées [4]. La compatibilité ou l'incompatibilité entre les PEs proviennent de la faible entropie de mélange des composés macromoléculaires, qui ne peut compenser des valeurs même très faiblement positives de l'enthalpie de mélange, défavorables à la stabilité de ce dernier [4].

Lorsque la concentration des PEs augmente et dépasse une certaine valeur critique, la co-solubilité devient limitée entre les deux PEs et conduit à une séparation de phase. Cette dernière peut être soit ségrégative ou associative.

Lorsque deux polyélectrolytes sont dans une même solution, trois types de comportement peuvent être observés :

- Premièrement, les deux PEs peuvent être en deux phases distinctes sans interagir, cet état est appelé « incompatibilité thermodynamique ou séparation de phases ségrégative », existe lorsque les interactions entre polymères de même nature sont favorisées. Cette incompatibilité dépend des charges portées par chaque polymère, du pH, de la flexibilité des chaînes et du poids moléculaire des polymères...etc [5].
- Le deuxième cas, qui est rarement observé, se produit lorsque les macromolécules forment un mélange homogène spontané sans interagir. Plus la différence entre les poids moléculaires des PEs augmente, plus le déséquilibre entre les forces attractives et répulsives s'accroît, et plus l'apparition d'une incompatibilité est favorisée entre les deux PEs [5]. Il y a peu d'exemples sur la co-solubilité dans la littérature, on trouve le cas de l'albumine de sérum bovin (BSA) et de la pectine.
- Dans le troisième cas, il peut y avoir présence de deux phases ou les PEs de charges opposées se retrouvent dans la même phase. Cet état est appelé « compatibilité thermodynamique, ou séparation de phases

associative », aussi appelé coacervation [10], c'est le cas dont nous parlerons plus précisément dans la suite des chapitres.

3. Structure et mode de préparation de polyélectrolytes complexes PECs

Le mode de préparation a été étudié afin de comprendre son influence sur les complexes obtenus. Une première méthode, dite des « ajouts successifs » est appliquée notamment pendant la titration, qui consiste à ajouter une solution de PE, à une concentration donnée, par goutte à goutte à une autre solution de PE de charges opposées. Les PECs obtenus n'ont pas les mêmes masses molaires si le polycation est ajouté au sein du polyanion ou si c'est l'inverse.

La complexation se fait par manière coopérative et d'une façon ordonnée, ce modèle est appelé « Ladder-like », mais cette méthode est difficilement reproductible.

La deuxième méthode de complexation est appelée « one shot », consiste à ajouter le polyanion dans le polycation en une fois de manière très rapide par titration. Ce modèle est appelé « Scrambled egg », œuf brouillé. La complexation s'effectue alors de manière désordonnée. Ces deux modèles sont représentés schématiquement sur la figure I.6 [4].



Figure I.6 : Modèles de structure des PECs :

(a) : Echelle « Ladder » ;

(b) : œuf brouillé « Scrambled egg » [4]

4. Les différentes classes de polyélectrolytes complexes PECs

Les PECs peuvent être classés selon la nature de leur constituant polymère. Il existe quatre classes de PECs en dehors de ceux composés de biopolymères [11].

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

- Les acides polymériques peuvent former des complexes par un transfert de protons aux polymères basiques complémentaires résultant en une paire polycation-polyanion. Par exemple, les polycarboxylates synthétiques peuvent former de tels complexes avec le polyéthylène imine [12].
- Similairement, les sels d'acides polymériques (ex : polyélectrolyte anionique) peuvent s'associer via des interactions électrostatiques avec des polyélectrolytes de charges opposées (polyélectrolytes cationiques) [13,14].
- En plus des complexes interpolymères, les complexes intrapolymères de polyampholytes ont également été très largement étudiés. Dans ces systèmes, les complexes peuvent être formés entre les constituants de charges opposées sur la même chaîne de polymère ou encore sur la même unité monomère [11].
- Finalement, les polyélectrolytes en solution peuvent être liés entre eux par des ions multivalents pour former des gels [11].

Les interactions électrostatiques sont considérablement plus fortes que les liaisons hydrogènes, par conséquent les PECs montrent des propriétés chimiques et physiques uniques [11].

D'un point de vue macroscopique, les interactions polyanion-polycation peuvent engendrer trois types de systèmes différents :

- Des systèmes limpides dans lesquels des agrégats de petites tailles sont répartis de façon homogène.

- Des systèmes troubles où les agrégats en suspension sont à la limite de la séparation de phase.
- Des systèmes bi-phasiques comportant un surnageant et un précipité qui, après rinçage et séchage, permet d'obtenir des complexes à l'état solide [5].

5. Facteurs influençant la formation de polyélectrolytes complexes PECs

De nombreux paramètres peuvent influencer la formation des PECs :

- Densité de charge des PE.
- Masse molaire des PE.
- Degré de neutralisation de chaque PE.
- Concentration de PE.
- pH du milieu.
- Température du milieu.
- Ordre du mélange (PA+PC) ou (PC+PA).
- Position du groupe ionique sur la chaîne polymérique.

6. Stabilité de polyélectrolytes complexes PECs

La stabilité des PECs dépend de certaines variables comme la densité de charge, du solvant et de la température. Notons que les PECs de densités de charges élevées peuvent former des complexes relativement insolubles [11]. Ainsi dans les systèmes de PECs composés seulement de polymères synthétiques, il est nécessaire de discuter les réactions en termes statistiques ce qui rend les considérations théoriques difficiles [11].

Des théories très simples basées sur la chimie colloïdale ont été proposées par plusieurs chercheurs [15, 16]. Ces auteurs considèrent des modèles très simples et spécifiques comme celui des bâtonnets parallèles et de sphères dures et supposent une distribution homogène des masses moléculaires et l'existence des interactions électrostatiques uniquement.

7. Nature des interactions entre les constituants d'un complexe

Selon Tolstoguzov [4], les interactions macromoléculaires responsables de la formation des complexes peuvent être regroupées en trois classes distinctes :

- Les interactions entre les molécules chargées.
- Les interactions entre les résidus acides ou basiques des chaînes latérales des macromolécules.
- Les interactions entre les autres chaînes latérales des macromolécules.

Ces interactions peuvent être réparties également en fonction de leur intensité, de leur spécificité et de leur nature, attractive ou répulsive [4].

7.1. Interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques s'établissent entre des molécules portant des charges électriques opposées. Les charges peuvent avoir plusieurs origines :

- Ionisation ou dissociation de groupes en surfaces.
- Adsorption non équilibrée d'ions conduisant à des excès superficiels positifs ou négatifs [4].

Les interactions électrostatiques peuvent être de type ion-ion, ion-dipôle, ou dipôle-dipôle. Le potentiel (V) de ces interactions dépend des charges portées par les molécules (Q_1 et Q_2 , la distance entre les molécules (d) et de la constante diélectrique du milieu (ϵ) (figure I.7).

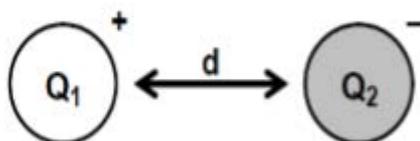


Figure I.7 : Illustration de l'interaction électrostatique entre deux charges Q_1 et Q_2 [4]

Le potentiel est exprimé selon l'équation (1) :

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} \quad (1)$$

Avec :

ϵ_0 : représente la permittivité du vide et qui vaut : $8,854187 \cdot 10^{-12} \text{ A.s.V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

ϵ : la permittivité du milieu.

d : la distance entre les deux charges.

7.2. Liaisons hydrogènes

Les liaisons hydrogènes ou ponts hydrogènes sont des liaisons non covalentes, de type dipôle-dipôle. Elles ont un caractère ionique et font référence à une interaction entre un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (N, O ou S) et un autre atome électronégatif. De plus, les liaisons hydrogènes sont plus spécifiques que les interactions Van der Waals car elles requièrent la présence de groupements donneurs et accepteurs d'atomes d'hydrogènes supplémentaires. L'établissement de liaisons hydrogène est favorisé à basse température. De telles interactions ont été mises en évidence dans le cadre de la formation de complexes entre la gélatine et la pectine [4].

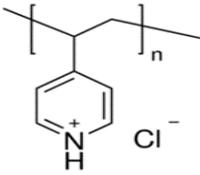
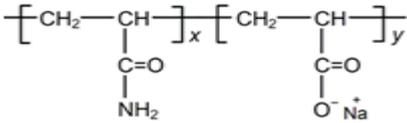
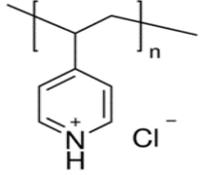
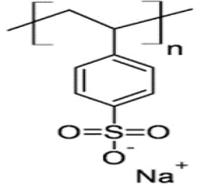
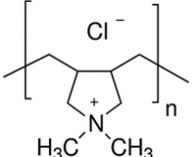
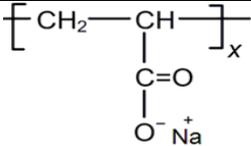
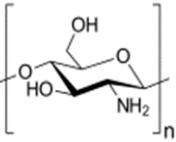
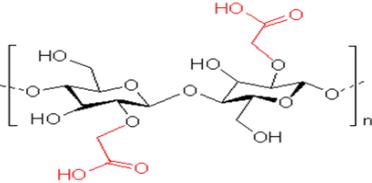
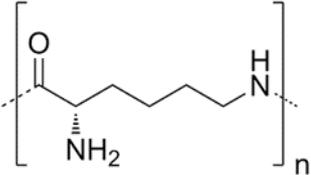
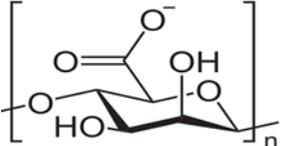
7.3. Interactions hydrophobes

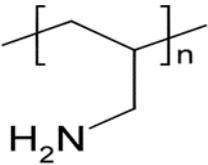
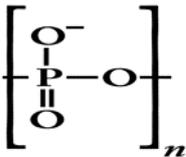
L'effet hydrophobe n'est pas une liaison mais un facteur thermodynamique qui favorise les interactions macromoléculaires. Les interactions hydrophobes sont en fait des forces indirectes qui favorisent le regroupement de molécules non polaires suite à des interactions entre des molécules polaires. Les interactions hydrophobes sont indispensables dans le traitement thermique de stabilisation des complexes électrostatiques, comme c'est par exemple le cas dans le système composé de protéines et de la gomme xanthane [4].

8. Exemples de polyélectrolytes complexes PECs

Les systèmes composés de PE de charges opposées sont très variés. De ce fait, nous avons choisi quelques exemples de ces complexes (polyanion/polycation) illustrés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Quelques exemples des PECs

Polycation	Polyanion	Référence
 <p>Poly(4-vinylpyridine) quaternisé (QP4VP)</p>	 <p>Polyacrylamide hydrolysé (HPAM)</p>	[17,18]
 <p>QP4VP</p>	 <p>Polystyrène sulfonate (PSS)</p>	[19]
 <p>Poly(diallyldiméthylammonium) (PDADMA)</p>	 <p>Poly(acide acrylique) (PAA)</p>	[20]
 <p>Chitosane</p>	 <p>Cellulose</p>	[21]
 <p>Polylysine</p>	 <p>Alginate</p>	[22]

 <p>Polyallylamine</p>	 <p>Polyphosphate</p>	[23]
---	---	------

9. Caractérisation de polyélectrolytes complexes PECs

Pour le comportement de PECs, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées. Quelques méthodes d'analyses et les informations principales que nous pouvons obtenir à partir d'eux sont présentées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : méthodes d'analyses des PECs

Méthode	Information
Mesure de la turbidité à l'aide d'un turbidimètre	Obtention des informations sur la solubilité du complexe
Electrophorèse	<ul style="list-style-type: none"> Détermination de la vitesse de déplacement d'une particule chargée par unité de champ électrique (mobilité électrophorétique) Détermination de la charge du complexe
Conductimétrie	Quantification des charges
Viscosimétrie	Détermination de la masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique
Calorimétrie	Détermination de la quantité complexée
Spectroscopie UV/VIS	Stœchiométrie de la liaison ionique
Diffusion de la lumière	Masse de particules, rayon hydrodynamique

10. Applications de polyélectrolytes complexes PECs

Les PECs sont devenus un sujet de grande importance industrielle. Selon les applications, la complexation peut être souhaitée ou non. Par exemple, dans

la récupération assistée du pétrole, des polyélectrolytes sont utilisés afin d'éviter cette complexation, en revanche au cours du nettoyage des eaux polluées par des ions de métaux lourds, l'effet de complexation est exploité [11].

Un point très important de l'application des PECs est celui relié aux domaines de la médecine et de la biochimie. Un exemple de ces applications est l'encapsulation des matériaux biologiques qui se fait via une formation de complexes. La formation de complexes peut être considérée comme un processus d'élimination de produits biologiques nocifs et non désirables. Cette procédure est utilisée dans certains cas pour éliminer l'ADN et l'ARN des systèmes biologiques [11].

III. Conclusion

Dans ce chapitre une description générale est donnée sur les complexes de polyélectrolytes ainsi que leur formation.

De même, ce chapitre visera aussi à discuter leur comportement et leur stabilité en solution, citons les différentes interactions responsables à leur formation (électrostatiques, hydrogènes, hydrophobes ...etc.). Parlant aussi sur les modes de préparation de ces derniers et les facteurs les plus importants influençant leur formation (densité de charges des PELs, masse molaire des PELs, pH du milieu, température...etc.).

Quelques méthodes d'analyses pour les complexes de polyélectrolytes sont décrites brièvement et les différentes informations qu'on peut les tirer à partir de ces dernières.

Enfin, les différentes applications des complexes de polyélectrolytes dans plusieurs domaines grâce à leurs propriétés uniques ont été reportées.

Références

- [1] R. V. Klitzling, Internal structure of polyelectrolyte multilayer assemblies, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, (2006). DOI : 10.1039/B607760A.
- [2] M. Mande, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, 11 (1988).
- [3] N. Boudjellal, Mémoire de magister université de Tlemcen, Algérie, (2009).
- [4] S. Bousba-Bazid, Thèse de doctorat université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie, (2015).
- [5] C. Gallant, Thèse de doctorat université de Paris XII, France, (2003).
- [6] J. Koetz, S. Kosmella, *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, ISBN-13 978-3-540-46381-8, Springer Berlin Heidelberg, New York e-ISBN 978-3-540-46382-5, p. p 47-71, (2007).
- [7] B. Sarmento, S. Martins, A. Ribeiro, F. Veiga, R. Neufeld, D. Ferreira, *Inter. J. of Peptide Res. and Therapeutics*. 12, 2, (2006).
- [8] A. Delphine, Thèse de doctorat université Claude Bernard Lyon 1, France, (2014).
- [9] C. Ghezouali, Mémoire de magister université de Tlemcen, Algérie, (2010).
- [10] M. Girard Thèse de doctorat université Laval, Canada, (2003).
- [11] L. Tennouga, Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie, (2007).
- [12] K. Abe, E. Tsuchiba, *Makromol. Chem.* 176, 803, (1975).
- [13] A. V. Kabanov, A. B. Zezin, *Pure Appl. Chem.* 56, 3, (1984).
- [14] A. S. Michaels, L. Mir, N. S. Schneider, *Phys. Chem.* 69, 1447, (1965).

- [15] F. Osawa, *Biopolymers*. 6, 1633, (1968).
- [16] H. Okihama, A. Nakajima, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 54, 2, (1976).
- [17] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, *Polym. Bull.* 61, 6, (2008).
- [18] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, *Eur. Polym. J.* 43, 2, (2007).
- [19] E. Tsuchida, *J. Macromol. Sci. Part A.* 31, 1, (1994).
- [20] L. Vitorazi, N. Ould-Moussa, S. Sekar, J. Fresnais, W. Loh, J. P. Chapel. *Soft Matter*. 10, 47, (2014).
- [21] Q. Zhao, J.W Qian, Q.F. An, C.J. Gao, Z.L. Gui, H.T. Jin, *J. of Membrane Science*, 333, 1, (2009).
- [22] M. ABE, K. Tanaka, A. Nakayama, *J. Oleo Sci.* 55, 12, (2006).
- [23] N. Cini, T. Tulun, C. Blanck, V. Toniazzo, D. Ruch, G. Decher, V. Ball. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 14, (2012).

CHAPITRE II

*Rappel sur les
Polyélectrolytes Utilisés*

I. Rappel sur la cellulose

1. Définition et structure

La cellulose est le polymère le plus abondant sur terre. Elle est le constituant principal de la paroi cellulaire des plantes et du bois [1]. Cette macromolécule est produite essentiellement par le processus biochimique de photosynthèse [2].

La cellulose est un glucide constitué d'une chaîne linéaire de molécules de D-glucose. Les monomères de glucose sont liés par des liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$, conduisant à des polymères linéaires [3]. Son motif de répétition est le dimère cellobiose (AGU) (Figure II.1). Le nombre d'unités AGU correspond au degré de polymérisation de la cellulose (DP), il varie entre 400 et 14000.

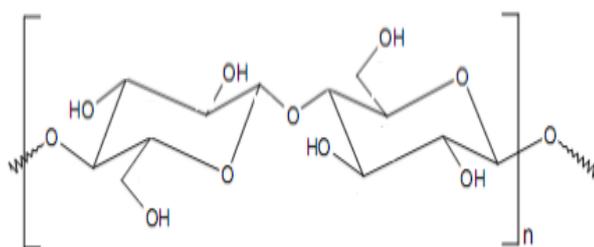


Figure II.1 : Représentation d'une unité de cellobiose [4]

2. Caractéristiques physico-chimiques de la cellulose

La cellulose possède des régions cristallines et des régions amorphes. Les liaisons hydrogènes sont beaucoup plus importantes dans la partie cristalline et le taux de cristallinité diffère d'une espèce à une autre, il est de 40 à 50% pour le bois, 60% pour le coton et supérieur à 70% pour certaines algues marines.

Le cellobiose est constitué de deux unités anhydroglucoses ou AGU, chaque unité possède trois groupements hydroxyles dont deux fonctions alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6) [3] comme il est montré dans la figure II.2. Ces groupes hydroxyles, ainsi que les liaisons glycosidiques sont en position équatoriale, ce qui favorise la formation de liaisons

hydrogènes intra et surtout intermoléculaires. Ces liaisons hydrogènes ont plusieurs conséquences dont la très grande résistance mécanique et l'insolubilité de la cellulose [5].

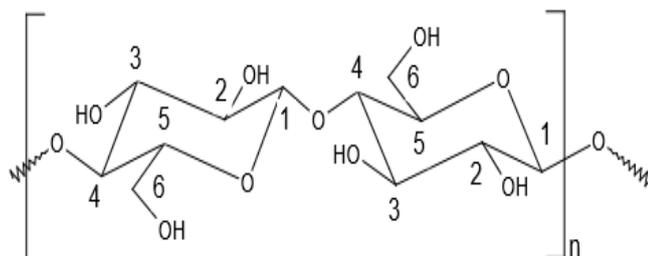


Figure II.2 : Numérotation d'une unité anhydroglucose (AGU) [5]

Le double caractère de la cellulose (cristalline et amorphe) induit une pénétration en deux étapes d'un composé au sein de la cellulose, ce qui provoque un gonflement inter et intra-cristallin. Quand le composé pénètre dans les régions amorphes de la cellulose, on parle d'un gonflement inter-cristallin, et lorsque ce dernier pénètre dans la zone cristalline on parle d'un gonflement intra-cristallin.

3. Modification chimique de la cellulose :

Les modifications chimiques de la cellulose les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérification des groupements hydroxyles de la cellulose. Il existe cependant d'autres types de transformation, tels que la déoxyhalogénéation et l'oxydation [1].

Plusieurs types de modification possible de la cellulose sont présentés sur la figure II.3.

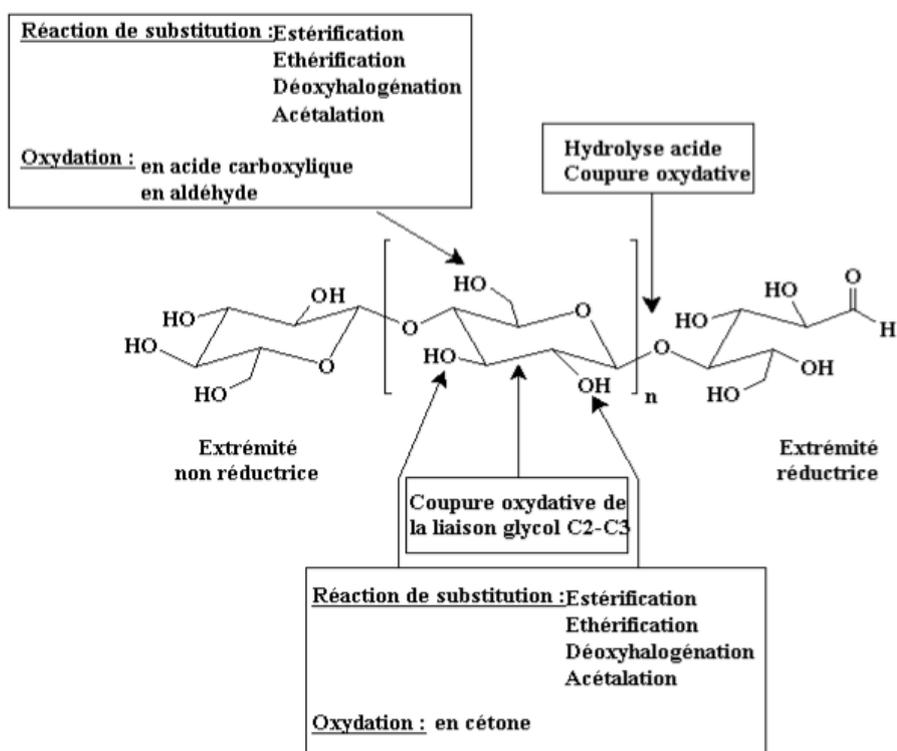


Figure II.3 : *Modifications chimiques les plus rencontrées de la cellulose [1]*

Les différentes modifications de la cellulose peuvent être classées en deux catégories :

- Modifications du squelette lui-même (oxydation de la liaison glycol, oxydation de la fonction alcool primaire).
- Modifications des groupements hydroxyles.

Les dérivés de la cellulose jouent un rôle important dans plusieurs domaines industriels (peintures, textiles, vernis...) et aussi dans le domaine de la recherche, notamment en chimie. Les deux principales voies pour fonctionnaliser la cellulose sont l'éthérification et l'estérification [6].

4. Éthérification de la cellulose

La cellulose peut être éthérifiée par les halogénures. Dans la plupart des cas, les chaînes greffées sont elles-mêmes fonctionnalisées par des fonctions carboxyliques (carboxyméthylcellulose CMC) ou des groupements hydroxyles (hydroxypropylcellulose HPC, hydroxyéthylcellulose HEC). Pour effectuer l'éthérification de la cellulose certains solvants peuvent être utilisés. Par exemple, le NMMO est un solvant utilisé pour l'hydroxyméthylation, la mercaptoalalylation, la cyanoéthylation et la carboxyméthylation de la cellulose.

4.1. La carboxyméthylcellulose

La carboxyméthylcellulose est un gel d'origine synthétique. C'est un éther de cellulose très hygroscopique. Elle est souvent utilisée sous la forme de son sel de sodium (la carboxyméthylcellulose de sodium). Elle est aussi dénommée CMC, NaCMC, CMC sodique, gomme cellulosique ou sel de sodium de l'éther carboxyméthyle de cellulose [7]. Sa structure est présentée dans la figure II.4. Ce polysaccharide anionique linéaire qui dérive de la cellulose est majoritairement extrait d'un co-produit de l'industrie du coton et des pulpes de bois [7].

La carboxyméthylation de cellulose est réalisée par action de l'acide monochloro-acétique sur la cellulose en présence d'une base (la soude par exemple) [3] afin de briser les liens hydrogènes responsables de l'union des chaînes de polymère, en commençant par les zones amorphes. Le pKa de la molécule obtenue se situe entre 4.2 et 3.4 (Keller, 1986).

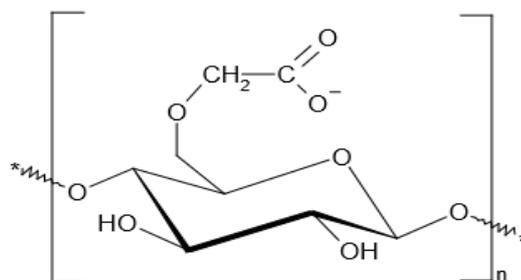


Figure II.4 : Exemple de carboxyméthylcellulose

Les propriétés physiques des dérivés de cellulose dépendent largement de leur degré de polymérisation (DP), de leur degré de substitution (DS), de leur substitution molaire (MS), du type de substituant mais aussi de la distribution des substituants dans l'unité monomère ainsi que le long du polymère [8].

Le degré de substitution est défini comme le nombre moyen de groupement hydroxyle substitués par unité de répétition. Le degré de substitution maximal de la cellulose est de 3 [3] si on néglige la présence des 2 groupements hydroxyles en bout de chaîne. Cette approximation est valide si le degré de polymérisation de la cellulose est élevé.

On peut définir la substitution molaire comme le nombre de moles de substituants par unité de répétition (la substitution molaire est toujours égale ou supérieure au degré de substitution) [8]. Ce terme, MS, est employé que pour les dérivés dont la réaction entre un substituant et un groupement hydroxyle de la cellulose génère un nouveau groupement hydroxyle mais qui alors situé sur le substituant.

Il existe une autre méthode pour caractériser le nombre de groupements substituants par unité de répétition. Elle représente le rapport entre la masse totale de substituants par unité monomère sur la masse totale de l'unité de répétition.

4.2 Applications de la carboxyméthylcellulose (CMC)

Parmi tous les éthers de cellulose, la carboxyméthylcellulose est le composé le plus étudié et exploité industriellement. La carboxyméthylcellulose est utilisée principalement pour ses capacités stabilisantes, épaississantes de contrôle de cristallisation et de rétention d'eau.

Les desserts congelés, les produits de boulangerie, les sauces à salade, les sirops, les boissons, les aliments extrudés et les aliments réduits en calories sont des exemples d'aliments comptant la CMC parmi leurs ingrédients [9].

La CMC est très employée dans l'industrie cosmétique [9] comme épaississant, elle est aussi utilisée comme résine d'échange de cation en chromatographie à échange d'ions pour la purification des protéines.

II. Rappel sur les poly(4-vinylpyridine) (s) (P4VP)

1. Introduction

Les poly(4-vinylpyridine) (s) appartiennent à la famille des polymères vinyliques dont le squelette est semblable ou proche de celui du polystyrène [10]. Ils possèdent des propriétés chimiques importantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. Le caractère basique de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly(4-vinylpyridine) (s) [11], notamment celles avec les acides et les agents quaternisants. La structure de P4VP est représentée dans la figure II.5.

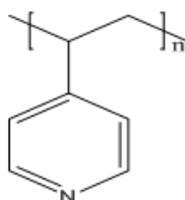


Figure II.5 : Structure du P4VP

Le poly(4-vinylpyridine) est neutre en absence des protons H^+ ($pH \geq 7$), et insoluble dans l'eau. En présence des protons, il devient chargé et hydrosoluble [8] (figure II.6).

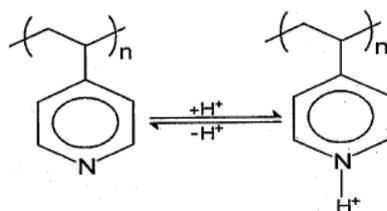


Figure II.6 : Structure chimique des poly(4-vinylpyridine) (s) en absence et en présence des protons H^+

2. Polymérisation des vinylpyridines

Les vinylpyridines (figure II.7) peuvent subir deux types de polymérisations, soit par polymérisation radicalaire soit par polymérisation anionique.

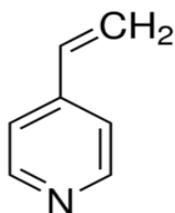
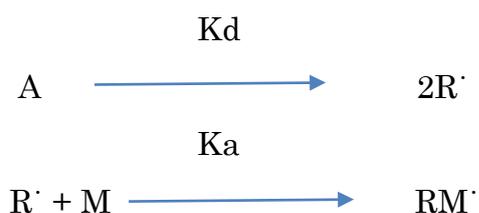


Figure II.7 : Structure du vinylpyridine

Dans la première, la polymérisation du 4-vinylpyridine est similaire à celle du styrène, elle comporte trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Dans l'étape initiale (l'amorçage), on assiste à la formation des radicaux par dissociation de l'amorceur et la réaction de ces derniers avec les premiers monomères.



Où :

A : amorceur

R^\cdot : radical

M : monomère

K_d : constante de vitesse de dissociation de l'amorceur

K_a : constante de vitesse d'amorçage

La deuxième étape (propagation) est l'étape de croissance des radicaux monomères, à chaque addition de monomère on assiste à la création d'un nouveau radical de même nature mais avec différente taille (la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus).

La dernière étape (terminaison) se produit par la disparition des radicaux par couplage ou par réactions de dismutations.

3. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine) (s)

Les propriétés des P4VP peuvent être modifiées par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine [12], des pyridines substituées [13] et des polyvinylpyridines [14,15] par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études.

La quaternisation du poly(2-vinylpyridine) par le 1-bromododécane est le premier essai réalisé par Strauss et al. [16,17], conduit à un taux de conversion faible (33,7%), tandis qu'avec le poly(4-vinylpyridine), le taux de conversion augmente légèrement (46,4%) preuve d'un certain effet stérique sur la réaction. La cinétique de la quaternisation du polyvinylpyridine, fut étudiée en premier lieu par Fuoss et al. [18].

4. Applications

Les poly(vinylpyridine) (s) sont utilisés comme polymères support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction, nous pouvons aussi fabriquer des membranes à base de P4VP.

Les poly(4-vinylpyridine) (s) possèdent plusieurs propriétés tels que l'excellente résistance thermique (décomposition thermique entre 270 et 350 °C ainsi qu'une très bonne conductivité. Les P4VP réticulés par le 1,4-dibromobutane ont été greffés sur du charbon noir et utilisés comme des adsorbants d'humidité [18]. Ils sont aussi utilisés dans la rétention des métaux lourds.

Les polyélectrolytes à base des vinylpyridines sont utilisés comme échangeurs d'ions, des flocculants ou des émulsifiants [18].

Références

- [1] N. Hon, N. Shiraishi, M. Dekker, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 36, (2001) DOI 10.1021/ja015237p.
- [2] T. Hocine, Mémoire de master université de Tlemcen, Algérie, (2013).
- [3] H. Ambjörnsson, K. Schenzel, U. Germgård, *BioResources*, 8,2, (2013) DOI 10.15376/biores.8.2.1918-1932.
- [4] L. Chiappisi, I. Hoffman, M. Gradzielski, *Soft Matter*, 9, 15, (2013), DOI 10.1039/c3sm27698h.
- [5] M. Mazza, Thèse de doctorat université de Toulouse, France, (2009).
- [6] M. El-Sakhawy, S. Kamel, A. Salama, H. Sarhan, *Journal of Drug Delivery*, 2014, (2014), DOI 10.1155/2014/575969.
- [7] S. Bousba-Bazid, Thèse de doctorat université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie, (2015).
- [8] E. Lepage, Thèse de maître ès science université de Laval, Québec, (1997).
- [9] E. Duhoranimana, E. Karangwa, L. Lai, X. Xu, J. Yu, S. Xia, X. Zhang, B. Muhoza, I. Habinshuti, *Food Hydrocolloids*, 69, (2017), DOI 10.1016/j.foodhyd.2017.01.035.
- [10] S. Belkaid, Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie, (2013).
- [11] B. Bouras, Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie, (2013).
- [12] R. K. Josri, L. Krasnec, I. Lacko, *Helvetica. Chim. Acta.* 54, 112, (1971).
- [13] E. M. Kosower, *J. A. Skorcs*, *J. A. C. S.* 82, 195, (1960).
- [14] K. Benmansour, K. Medjahed, L. Tennouga, A. Mansri, *Eur. Polym. J.* 39, 7, (2003) DOI 10.1016/S0014-3057(03)00018-1.

- [15] A. Chetouani, K. Medjahed, K. E. Sid Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Mansri, Corro. Sci. 46, 10, (2004).
- [16] U.P. Strauss, E. G. Jackson, J. Polym. Sc. 6, 5, (1951).
- [17] U.P. Strauss, S.J Assony, E. G. Jackson, L. H. Layton, J. Polym. Sc. 9, 295, (1952).
- [18] R. Fuoss, B. Coleman, J.A.C.S. 27, 21, (1955).

CHAPITRE III

*Produits et Techniques
Expérimentales*

I. Méthodes de caractérisation

1. Rhéologie

1.1. Définition

La rhéologie désigne la science qui étudie les phénomènes de déformation de la matière sous l'effet de contraintes [1]. La déformation du matériau s'effectue par glissement relatif des différentes couches, sans qu'il y ait transfert de matière d'une couche à l'autre. Les mouvements laminaires de cisaillement sont engendrés à l'aide de rhéomètre. C'est à partir de tels mouvements que peuvent être déterminés les paramètres rhéologiques des fluides [2].

1.2. Appareillage

- Rhéomètre Brookfield DV-III+

Le viscosimètre Brookfield est également utilisé pour la détermination des propriétés rhéologiques des fluides. Ce viscosimètre se compose d'un rotor ou « mobile » et d'un stator qui peut être constitué du récipient contenant le fluide d'essai (figure III. 1).



Figure III. 1: Rhéomètre Brookfield DV-III+

2. Viscosimétrie

2.1. Définition

La viscosimétrie est considérée comme étant une méthode de caractérisation principalement utilisée pour la détermination des masses moléculaires exigeant un calibrage par d'autres méthodes telles que l'osmométrie, la diffusion de la lumière ou l'ultracentrifugation. Elle reste parmi les procédés expérimentaux les plus utilisés dans la caractérisation des polymères à cause de la simplicité de sa mise en œuvre et de ces performances expérimentales. Généralement, deux types de viscosimètres sont utilisés, viscosimètre à capillaire type Ubbelohde et à cylindre coaxial [3].

2.2. Différentes expressions de viscosité

On désigne par η la viscosité de la solution et par η_0 la viscosité du solvant pur. Ces grandeurs η et η_0 sont calculées à partir de la viscosité cinématique découlant de la loi de Poiseuille (équation 1) [3].

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta}{\rho} = k \cdot t \quad (1)$$

Où ρ est la masse spécifique du liquide, k est une constante d'appareillage pour un viscosimètre donné et t le temps d'écoulement d'un volume V donné du liquide dans un tube capillaire vertical.

L'unité de la viscosité est appelée, dans le système CGS la poise (dyne. Sec/cm² ou g/sec.cm). Dans le système international, l'unité est le poiseuille : 1poiseuille= 10 poises [3].

D'autres expressions de viscosité [3] sont définies par :

- la viscosité spécifique

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (2)$$

- la viscosité réduite

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (3)$$

- la viscosité inhérente

$$\eta_{inhé} = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4)$$

- la viscosité intrinsèque

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (5)$$

2.3. Appareillage

- **Viscosimètre à tube capillaire « Ubbelohde »**

Le viscosimètre à tube capillaire utilisé dans notre travail est de type Ubbelohde (figure III. 2). L'écoulement est de type poiseuille, le liquide s'écoule entre 2 parois fixes. La température est maintenue constante à l'aide d'un thermostat à $(25 \pm 0,1)$ °C.

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'. Le schéma du tube capillaire type Ubbelohde [4] est représenté sur la figure III. 3.



Figure III. 2 : *Viscosimètre à capillaire type Ubbelhode*

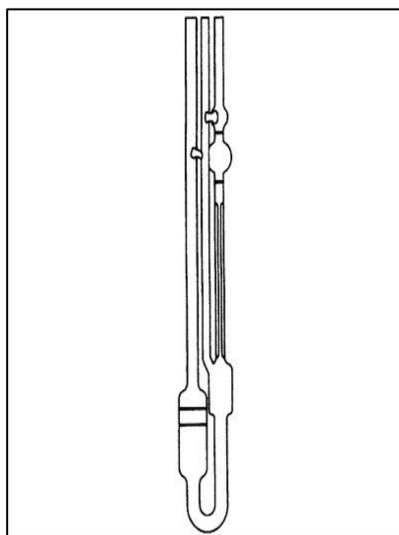


Figure III. 3 : *Schéma du tube capillaire type Ubbelhode*

3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

3.1. Méthode et principe

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.

Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (compris entre 10 et 1500) : 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 ou solide [5].

3.2. Appareillage

Dans notre travail les spectres d'absorption Infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre « SHIMADZU 8400-FTIR » (figure III.4), les valeurs de nombres d'onde sont exprimées en cm^{-1} .



Figure III. 4 : Spectromètre Infrarouge « SHIMADZU-8400 »

4. Spectroscopie Ultra-Violet-Visible

4.1. Principe et méthode

L'absorption moléculaire dans l'UV-Visible 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-Visible 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 [6].

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 (6) [6] :

$$A = \varepsilon.l.C \quad (6)$$

4.2. Appareillage

Les spectres d'absorptions ont été enregistrés à température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1cm. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre OPTIZEN 1412V (figure III. 5).



Figure III. 5 : Spectrophotomètre UV-Visible OPTIZEN 1412V

5. Analyses thermogravimétriques

5.1. Principe et méthode

L'analyse thermique a pour objet la caractérisation de produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps. Les différentes techniques d'analyse thermique sont essentiellement la thermogravimétrie (ATG), et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [7].

La plupart des phénomènes physiques, chimiques et physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur la pesée d'un échantillon [7].

5.2. Appareillage

L'analyse de l'ensemble des polyélectrolytes complexes décrits dans ce travail a été réalisée entre 50 et 600°C à 10°C par minute, sous air et sous une pression de 1 bar. L'appareil utilisé est de marque TA Q600 (figure III. 6).

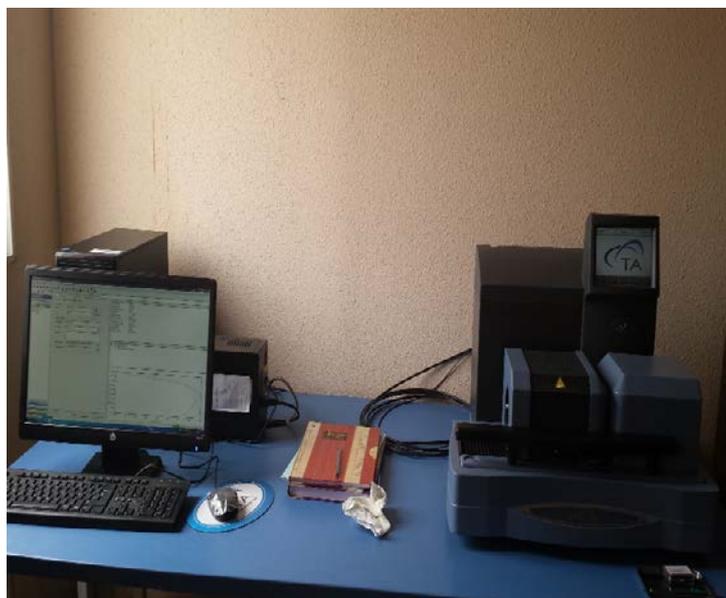


Figure III. 6 : *Appareil TGA (TA Q600)*

II. Autres appareils utilisés

Dans notre travail, nous avons utilisé d'autres appareils pour la caractérisation des polyélectrolytes complexes comme : le conductimètre, le pH mètre et le turbidimètre. Ils sont présentés dans les figures III. 7, III. 8 et III. 9 respectivement.



Figure III. 7 : *Conductimètre CDM 210*



Figure III. 8 : *pH mètre Denver model 225 (pH+ ISE mètre)*



Figure III. 9 : Turbidimètre Hanna HI-93703

III. Produits utilisés

- Acide chlorhydrique (HCl, 37-38%) (Sigma Aldrich)
- Hydroxyde de sodium (NaOH) (Riedel-de Haen)
- Chlorure de sodium (NaCl) (Cheminova)
- 4-vinylpyridine (4VP, 95%) (Sigma Aldrich)
- Carboxyméthylcellulose de sodium (NaCMC)

La carboxyméthylcellulose de sodium utilisée a été fourni par PROLABO, ses caractéristiques sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: caractéristiques de la carboxyméthylcellulose de sodium

Référence	9004-32-4
Apparence	Poudre blanche
Solubilité	Soluble dans l'eau
Degré de substitution (DS)	0.82-0.95

IV. Méthodes de préparation

1. Synthèse de poly(4-vinylpyridine) (P4VP)

Le P4VP a été synthétisé par polymérisation radicalaire de la 4-vinylpyridine dans le toluène en présence de peroxyde de benzoyle, et purifier par dissolution-précipitation dans méthanol/éther d'éthylique, sa masse macromoléculaire viscosimétrique a été déterminé par chromatographie d'exclusion stérique SEC. Ces masses macromoléculaires sont résumées dans le tableau III.2.

Tableau III.2.1 : Masses macromoléculaires moyennes de (P4VP)

Echantillon	Mn (g/mole)	Mw (g/mole)	Mv (g/mole)	Mp (g/mole)
P4VP	22633	43258	68383	48631

2. Préparation de solutions de poly(4-vinylpyridine) quaternisé (QP4VP)

Dans une fiole de 25ml, une masse de 1g de P4VP est dissoute dans 0.5ml d'éthanol, ensuite un volume d'acide chlorhydrique HCl est ajouté jusqu'au trait de jauge dont la façon d'obtenir un degré de neutralisation $\alpha = 1$ (Equation 7) [8]. La solution est portée sous agitation pendant une semaine.

$$\alpha = \frac{[HCl]}{[QP4VP]} \quad (7)$$

3. Préparation de solutions de carboxyméthylcellulose de sodium (NaCMC)

En vue d'obtenir une concentration de 10^{-2} g/ml de NaCMC, 10g est introduite dans une fiole de 1L d'eau distillée, une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique a été appliqué pendant 3jours pour assurer la solubilité totale du polymère.

Les solutions des différentes concentrations ont été préparées par dilution des solutions mère de QP4VP et de NaCMC. Elles sont agitées pendant 2h avant d'utiliser dans les différentes études.

4. Détermination de la viscosité intrinsèque de la carboxyméthylcellulose de sodium (NaCMC)

En chimie macromoléculaire, l'application la plus importante de la viscosité est la détermination expérimentale des masses moléculaires des polymères. Lorsque l'échantillon est supposé iso-moléculaire, la viscosité intrinsèque est donnée par la loi de Mark-Houwink (8) [9] :

$$[\eta] = K.M^\alpha \quad (8)$$

Où K et α sont des constantes pour un couple polymère-solvant à une température donnée.

Pour déterminer la viscosité intrinsèque du NaCMC par un viscosimètre à tube capillaire standard type Ubbelohde, avec un bain thermostaté à $(25 \pm 0,1^\circ\text{C})$, un volume de sel est ajouté à des solutions de NaCMC de différentes concentrations de sorte que la concentration du sel doit être égale à 0.1M dans les solutions de (NaCMC).

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, et par la suite on peut déduire la valeur de la masse viscosimétrique de NaCMC par la relation (8).

L'ordre d'ajout est respecté, solution de NaCl dans la solution de NaCMC.

5. L'effet de pH de (NaCMC) sur la formation de polyélectrolytes complexes (PECs)

Premièrement, on a ajusté le pH de différentes solutions de NaCMC (5,6,8,10,11) de concentration égale à 10^{-3} g/ml, ensuite on a dosé ces solutions par la solution de QP4VP dont le pas d'ajout égal à 0,5ml.

On a choisi la concentration de QP4VP de façon que le point de trouble soit clairement apparu.

6. L'étude rhéologique

1. L'effet de concentration de (QP4VP) sur la formation des polyélectrolytes complexes (PECs)

Pour étudier l'effet de concentration de QP4VP sur la formation des PECs par un rhéomètre type Brookfield DVIII+, on a adopté le mode opératoire suivant :

Dans des béchers de 500ml, on a mis dans chacun 100ml de NaCMC de concentration fixe égale à 10^{-2} g/ml, après on a versé 100ml de QP4VP avec différentes concentrations d'un seul coup, sous agitation pendant 1 heure. Après avoir laissé le mélange se reposer, on a fait notre étude à l'aide d'un rhéomètre. Le tracé de la viscosité dynamique en fonction du gradient de cisaillement des solutions de polyélectrolytes complexes et sa comparaison avec celui du NaCMC seule nous aide de bien comprendre l'effet de concentration de QP4VP sur la formation de ces derniers.

2. L'effet de concentration de (NaCMC) sur la formation des complexes polyélectrolytes (PECs)

On a préparé des polyélectrolytes complexes de la même manière précédente mais avec différentes concentrations de NaCMC et une concentration fixe de QP4VP égale à 10^{-5} g/ml.

On a suivi la méthode tout comme précédemment pour étudier l'effet de concentration de NaCMC sur la formation des polyélectrolytes complexes PECs.

L'ordre d'ajout est toujours respecté, solution de QP4VP dans la solution de NaCMC.

3. L'effet de température sur la formation des complexes polyélectrolytes (PECs)

Pour étudier l'effet de température sur la rhéologie du complexe formé, le PEC de concentration finale de $5.10^{-3}/5.10^{-6}$ g/ml (NaCMC/QP4VP) respectivement a été choisi, on a varié la température de 15 à 55°C, avec un pas de 10°C. Après chaque manipulation on a laissé le PEC reposer et relaxer.

4. L'effet de sel sur la formation des complexes polyélectrolytes (PECs)

L'effet de sel sur la rhéologie de polyélectrolyte complexe est étudié à l'aide d'un rhéomètre type Brookfield DVIII+ par la méthode suivante :

Un volume de solution de sel NaCl déjà préparée est ajouté à une solution de PEC de concentration finale $5.10^{-3}/5.10^{-6}$ g/ml (NaCMC/QP4VP) respectivement, à chaque fois la concentration du sel dans la solution de PEC doit être égale à 0,001 ; 0,01 et 0,1M. Après l'ajout du sel, la solution de PEC est portée sous agitation pendant 15 minutes.

Les résultats seront interprétés dans la partie résultats et discussion dans le chapitre suivant.

7. Caractérisation des polyélectrolytes complexes (PECs)

1. Par analyse thermogravimétrique (ATG) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

On a préparé des complexes de polyélectrolytes avec des concentrations de NaCMC et QP4VP égale à 10^{-3} g/ml, dont le pH des solutions de QP4VP égale à 2.27 mais celui du NaCMC varie d'une solution à une autre et prend les valeurs suivantes : 6,66 ; 3,33 ; 7,21 et 9,84. Ces complexes de polyélectrolytes sont préparés par la méthode de « step by step ».

Après avoir préparé les solutions de PECs, on se débarrasse du surnagent, récupère les complexes et les laisse sécher à l'air libre dans des boîtes pétries.

2. Par spectroscopie UV-Visible et par turbidité

On a préparé des solutions de complexes polyélectrolytes avec des proportions de concentrations différentes de (NaCMC/QP4VP), sous agitation pendant 30min à température ambiante.

L'ordre d'ajout est toujours respecté, solution de QP4VP dans la solution de NaCMC.

Références

- [1] E. Guyon, J.P. Hulin, L. Petit, Hydrodynamique physique, EDP Sciences, (2001).
- [2] N. Tixier, Thèse de doctorat université de Limoges, France, (2003).
- [3] L. Tennouga, Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie, (2007).
- [4] B. Bourass, Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie, (2013).
- [5] T. Houcine, Mémoire de master université de Tlemcen, Algérie, (2013).
- [6] S. Belkaid, Thèse de doctorat université de Tlemcen, Algérie, (2013).
- [7] F. Dergal Hadj, Mémoire de magister université de Tlemcen, Algérie, (2014).
- [8] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, Eur. Polym. J. 43, 2, (2007).
- [9] M. Houwink, J. Prakt. Chem. 15, 157, (1940).

CHAPITRE IV

Résultats et Discussions

I. Introduction

L'étude des mélanges de polymères chargés connaît un développement rapide ces dernières années. En effet, ces mélanges mènent à des complexes en solution qui ont des propriétés intéressantes et totalement nouvelles en comparaison à celles des polyélectrolytes étudiés séparément [1].

Plusieurs paramètres influençant la structure et la stabilité des polyélectrolytes complexes ont été déjà étudiés par d'autres auteurs [2-6]. Néanmoins, beaucoup reste à faire dans ce domaine puisque ces paramètres sont nombreux et variés.

Les deux polyélectrolytes formant notre système ont fait l'objet chacun de plusieurs études physico-chimiques. La mise en contact de ces derniers, dans les conditions choisies lors du présent travail, permet de suivre les différents types d'association des deux polyions.

II. Caractérisation du carboxyméthylcellulose de sodium (NaCMC) et du poly(4-vinylpyridine) quaternisé (QP4VP)

II.1. Caractérisation du carboxyméthylcellulose de sodium (NaCMC)

1. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les polysaccharides contenant des groupements carboxyliques comme la carboxyméthylcellulose de sodium NaCMC peuvent également être étudiés par spectroscopie infrarouge. Dans ce cas, des variations de l'intensité des liaisons entre les atomes peuvent être mises en évidence en suivant la transmittance spécifique des groupements principaux [7].

La figure IV.1 montre le spectre infrarouge de la carboxyméthylcellulose NaCMC. Une large bande apparaît à 3313 cm^{-1} correspond aux variations de valence des OH. La bande à 894 cm^{-1} , correspond à la vibration spécifique des liaisons simples de type C-O-C qui compose les cycles des résidus glucidiques de la chaîne principale.

La bande à 1589 cm^{-1} est caractéristique de la vibration asymétrique des groupements carboxyliques (COO^-) portés par les résidus d'acide glucuronique.

Le spectre infrarouge de la NaCMC, affiche également une bande à 2910 cm^{-1} caractéristique des vibrations de valence C-H et correspond aux fractions aliphatiques, tandis que les bandes caractéristiques à 1058 et 1014 cm^{-1} sont affectées à C-O-C des unités glucosidiques et $\beta(1-4)$ glucosidiques liées, respectivement.

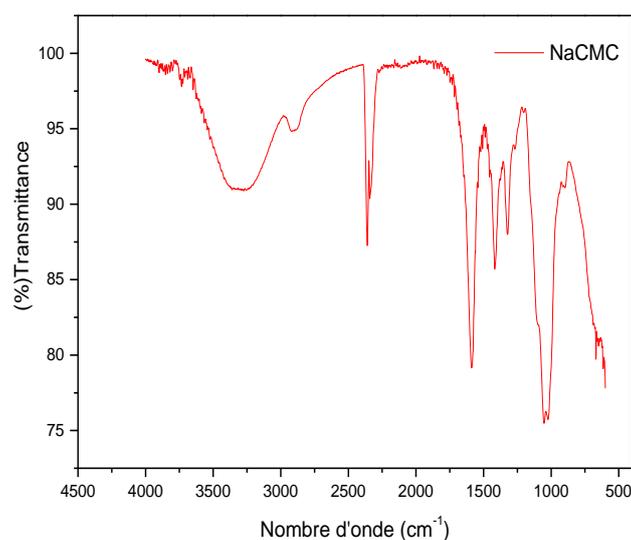


Figure IV.1 : *Spectre infrarouge de la carboxyméthylcellulose de sodium NaCMC*

2. Détermination de la viscosité intrinsèque et de la masse viscosimétrique du NaCMC

La figure IV.2 représente la variation de la viscosité réduite du NaCMC en fonction de ses concentrations en présence du sel, à $T=25^\circ\text{C}$. Elle varie linéairement avec la concentration du NaCMC. L'extrapolation à concentration nulle, nous a permis de déterminer la valeur de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du NaCMC qui est de l'ordre de 556.10 ml/g .

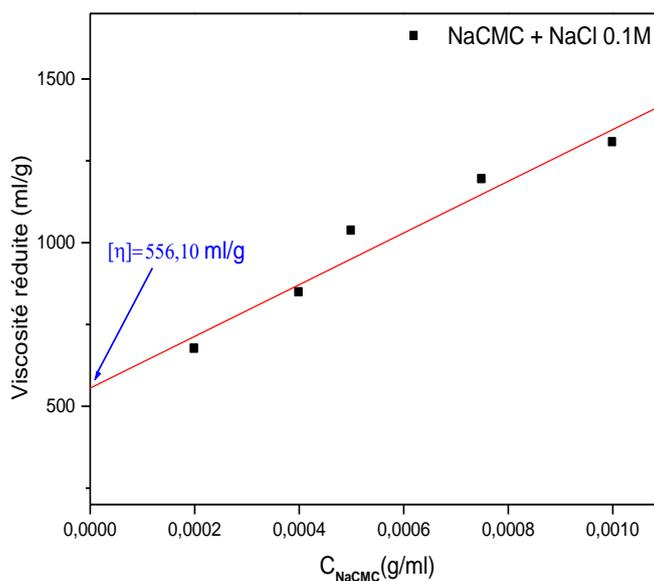


Figure IV.2 : *Variation de la viscosité réduite du NaCMC en fonction de ses concentrations en présence de sel, à $T=25^{\circ}\text{C}$*

La valeur de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ ainsi déterminée, nous permettent d'atteindre la masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique du polyélectrolyte NaCMC à partir de l'équation de Mark-Houwink (1) [8] et déduire la concentration critique de recouvrement (C^*) par la relation de Frish et Simha (2) [9]. Ainsi, nous obtenons la masse moyenne viscosimétrique approximativement de 130509,33 g/mol et la concentration critique de recouvrement de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} \text{ g/ml}$.

$$[\eta] = 1,23 \cdot 10^{-4} \cdot M_v^{0,91} \quad (1)$$

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

3. Comportement rhéologique du NaCMC

La figure IV.3 représente la variation de la viscosité dynamique du NaCMC à différentes concentrations en fonction du gradient de vitesse, à $T=25^{\circ}\text{C}$.

Pour des faibles valeurs de concentrations du polymère de 10^{-5} jusqu'à 2.10^{-3} g/ml, les solutions ont un comportement newtonien puis pour des valeurs de concentrations élevées, le comportement devient fortement rhéofluidifiant.

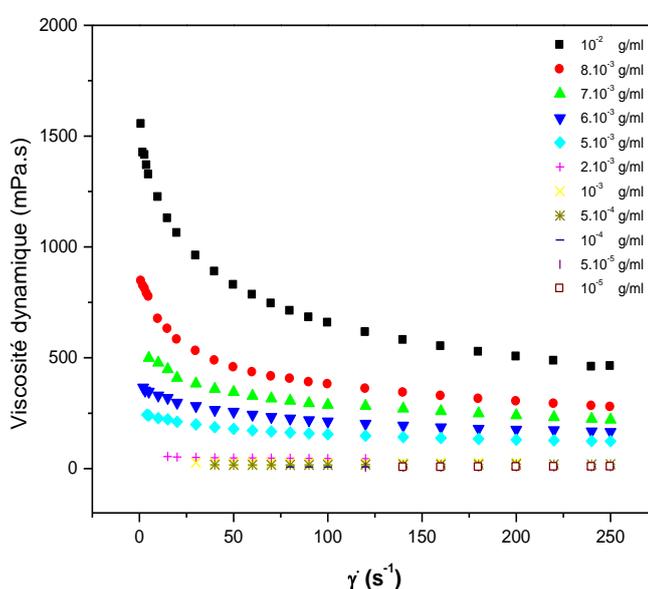


Figure IV.3 : Variation de la viscosité dynamique du NaCMC à différentes concentrations en fonction du gradient de vitesse, à $T=25^{\circ}\text{C}$

Lorsque la concentration en polymère est inférieure à la concentration critique de recouvrement C^* , son comportement est du type newtonien. Par contre, pour des solutions de concentrations supérieures à C^* , la viscosité de la solution n'est plus indépendante du gradient de vitesse, et le fluide devient rhéofluidifiant.

II.2. Caractérisation du poly(4-vinylpyridine) (P4VP)

1. Spectroscopie Infrarouge

La figure IV.4 représente le spectre infrarouge du poly(4vinylpyridine) P4VP. Ce spectre a été étudié dans la région $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Nous retrouvons sur le spectre les bandes caractéristiques du P4VP, il montre les bandes d'absorption des liaisons présentes.

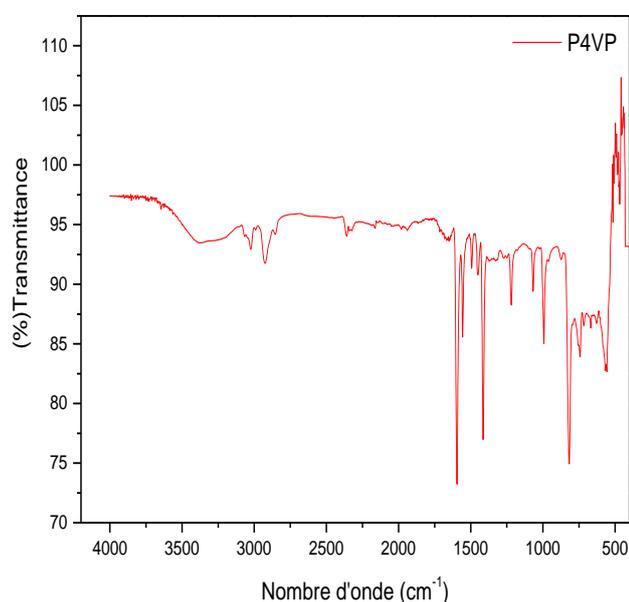


Figure IV.4 : *Spectre Infrarouge du poly(4-vinylpyridine) P4VP*

La bande à 1591 cm^{-1} est attribuée à la liaison (C=N) dans une amine aromatique. Les bandes successives à 1405 et 1550 cm^{-1} sont caractéristiques du noyau aromatique. Les liaisons C-C aliphatiques saturées apparaissent à $989\text{-}1073\text{ cm}^{-1}$. La bande à 2927 cm^{-1} correspond à l'élongation des C-H aliphatiques.

2. Détermination des masses macromoléculaires du QP4VP

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à la diffusion de la lumière est la méthode de choix pour déterminer la masse molaire des polymères en solution puisqu'elle permet l'accès aux masses moléculaires et leur

distribution. C'est cette technique que nous avons utilisée pour la caractérisation des masses macromoléculaires moyennes de notre échantillon P4VP de concentration 5mg/ml dans un mélange de solvants de (DMF 0,5g/l Toluène 0,1g/l LiCl).

Les valeurs des masses macromoléculaires moyennes sont résumées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Masses macromoléculaires de (P4VP) obtenues par (SEC)

Echantillon	Mn (g/mole)	Mw (g/mole)	Mv (g/mole)	Mp (g/mole)
P4VP	22633	43258	68383	48631

3. Comportement rhéologique du P4VP

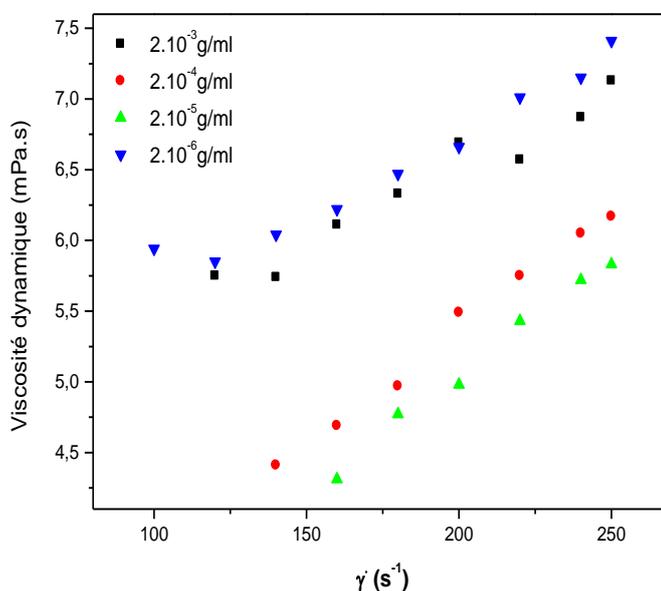


Figure IV.5 : Variation de la viscosité dynamique du P4VP à différentes concentrations en fonction du gradient de vitesse, à T=25°C

La figure IV.5 représente la variation de la viscosité dynamique du P4VP avec différentes concentrations en fonction du gradient de vitesse, à $T=25^{\circ}\text{C}$.

La figure IV.5 illustre la variation de la viscosité dynamique du P4VP avec différentes concentrations en fonction du gradient de vitesse, à $T=25^{\circ}\text{C}$. Nous remarquons que la viscosité du polymère varie qu'un peu en fonction du gradient de vitesse, dans le cas de toutes les concentrations de P4VP qui ont été choisis pour ce fait. Ce comportement est considéré newtonien.

III. Caractérisation des polyélectrolytes complexes (NaCMC/QP4VP)

1. Dosage conductimétrique

La figure IV.6 nous montre la courbe de dosage conductimétrique de la solution de carboxyméthylcellulose de sodium NaCMC par la solution de poly(4-vinylpyridine) quaternisé QP4VP.

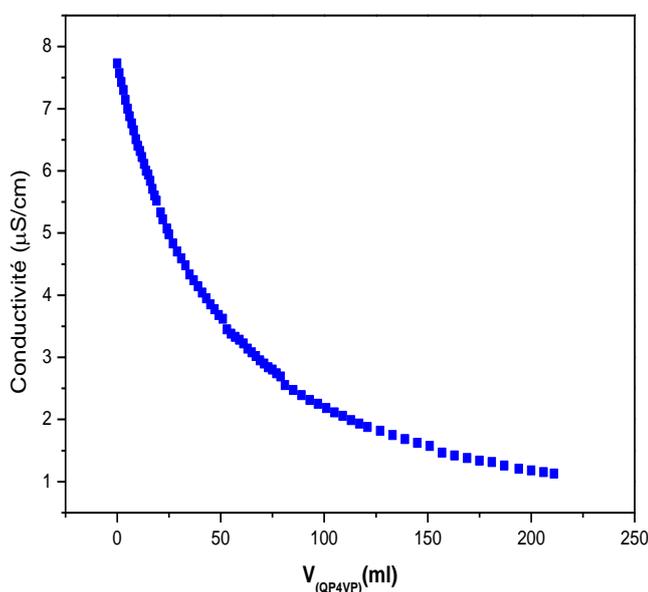


Figure IV.6 : Courbe de titration conductimétrique de la solution de NaCMC ($C_{NaCMC}=10^{-3}$ g/ml pH=12) par la solution de QP4VP ($C_{QP4VP}=10^{-4}$ g/ml), à $T=25^{\circ}\text{C}$

L'ajout des polyélectrolytes à une solution entraîne une augmentation de la conductivité causée par la présence des charges additionnées, le contraire de ce que nous observons lors de l'ajout de la solution de QP4VP à la solution de NaCMC. La diminution de la conductivité au cours du dosage peut s'expliquer par un écrantage de charges (figure IV.7), lié à la réunion de groupes carboxylate (COO^-) de NaCMC et pyridinium (HN^+) de la QP4VP lors de leurs collisions aléatoires en solution (figure 8). En conséquence, la formation de polyelectrolyte complexe NaCMC/QP4VP à travers une interaction électrostatique.

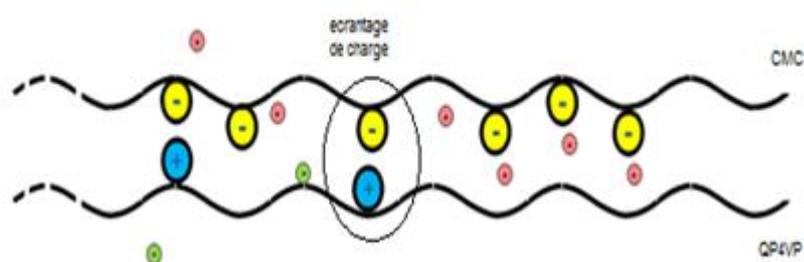


Figure IV.7 : Schéma explicatif proposé du phénomène d'écrantage de charges entre les deux polyélectrolytes NaCMC et QP4VP

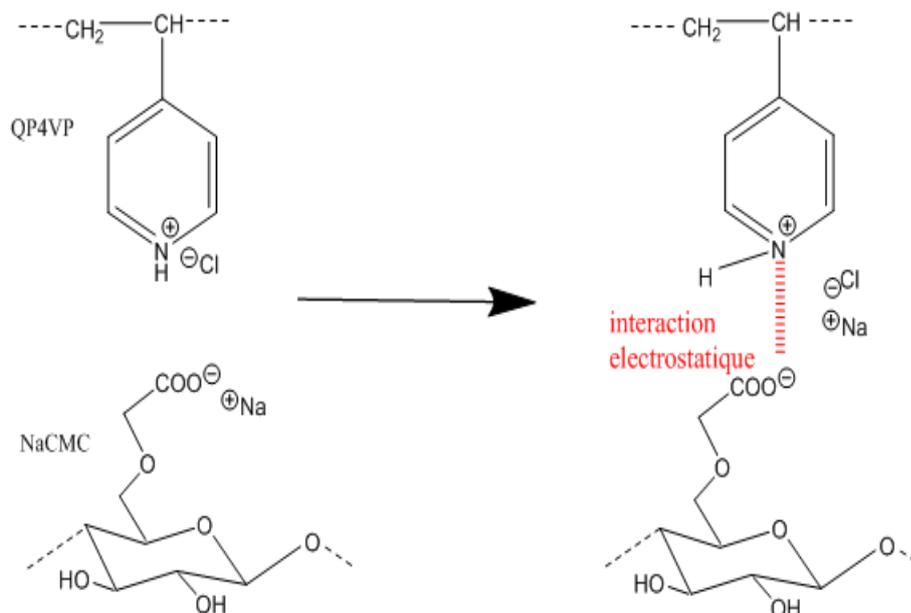


Figure IV.8 : Mécanisme proposé des interactions électrostatiques entre la NaCMC et le QP4VP

2. Dosage potentiométrique

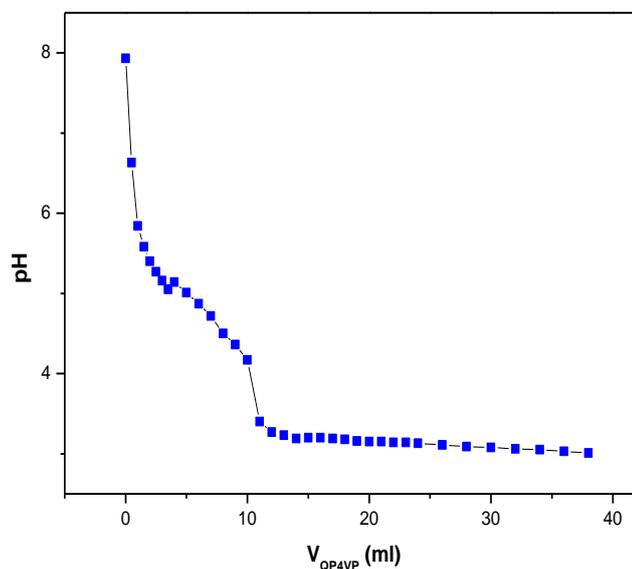


Figure IV.9 : *Courbe de titration potentiométrique de la solution du NaCMC de concentration (10^{-3} g/ml et pH=8) par la solution de QP4VP de concentration 10^{-4} g/ml, à $T=25^{\circ}\text{C}$*

Dans la figure IV.9 nous donnons la courbe de titration potentiométrique de la solution du carboxyméthylcellulose de sodium NaCMC de concentration 10^{-3} g/ml et de pH=8 par la solution de poly(4-vinylpyridine) quaternisé QP4VP de concentration 10^{-4} g/ml, à $T=25^{\circ}\text{C}$.

La complexation du système NaCMC / QP4VP est assurée par l'interaction acide-base entre la fonction carboxylate COO^- et la fonction HN^+ du cycle pyridinique (figure IV.10). Le pH de la solution de NaCMC diminue en fonction du volume de QP4VP ajouté, jusqu'à ce qu'il stabilise, ce qui confirme la formation des ponts d'hydrogènes entre les deux polyélectrolytes.

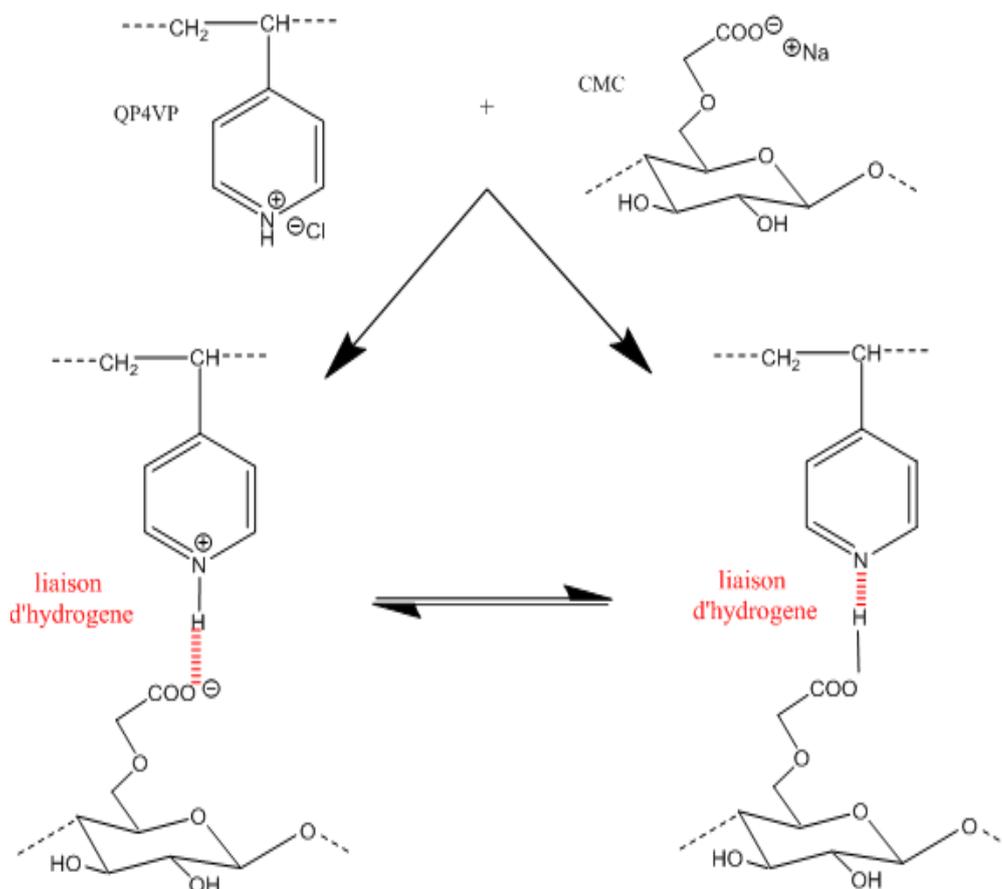


Figure IV.10 : Mécanisme proposé sur la formation des ponts d'hydrogènes formés entre la NaCMC et le QP4VP

3. L'absorption des polyélectrolytes complexes dans le domaine UV-Visible

La figure IV.11 représente le spectre UV-Visible du poly(4-vinylpyridine) quaternisé QP4VP de concentration 2.10^{-4} g/ml et ceux de deux polyélectrolytes complexes (NaCMC/QP4VP), une concentration en QP4VP fixe de 2.10^{-4} g/ml a été choisi pour la préparation des complexes avec différentes concentrations en NaCMC égales à (4.10^{-4} et $7,5.10^{-4}$) g/ml correspondant aux (PEC1 et PEC2) respectivement.

Beaucoup d'auteurs [10-12] ont montré que la NaCMC avec un DS (0.82-0.95) et pH =6.66 n'absorbe pas la spectroscopie après 190nm, tandis que le QP4VP montre des émissions centrées autour de 225-330 nm lorsque la pyridine est neutre et à 257-370 nm lorsqu'elle est protonée dans l'état excité.

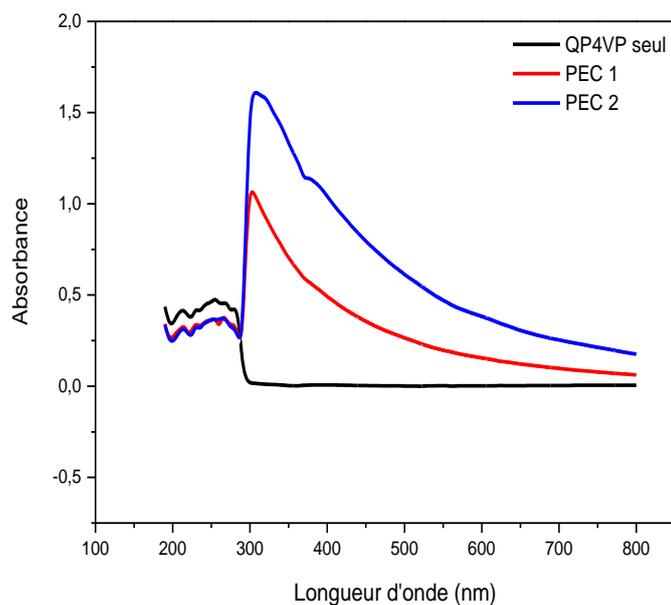


Figure IV.11 : *Spectres UV-Visible des PECs (NaCMC/QP4VP), avec $C_{QP4VP} = 2.10^{-4} \text{ g/ml}$ et $C_{NaCMC} = 4.10^{-4}$ (PEC1) et $7,5.10^{-4} \text{ g/ml}$ (PEC2), et le QP4VP seul*

Cependant, le QP4VP ne montre aucune émission dans notre cas, cela peut être lié à la façon de préparation des solutions. Dans la plupart des travaux le QP4VP a été préparé avec un volume de 50/50 (méthanol / HCl) ou avec un volume élevé de méthanol [13], mais dans notre cas nous l'avons préparé dans plus de 98% d'HCl. Le spectre montre une bande d'absorption à 304 nm liée au cycle pyridine, ce qui suggère que la formation du complexe NaCMC / QP4VP est due à la déprotonation des groupes pyridines suivie par la formation des liaisons hydrogènes comme il s'est vérifié précédemment par l'étude de pH. Comme la concentration de NaCMC a augmenté l'intensité de la bande à 304 nm, ce résultat a clairement démontré que la déprotonation des groupes pyridinium par l'augmentation de la concentration de NaCMC dans la solution aqueuse a provoqué la formation du complexe NaCMC / QP4VP.

4. Spectroscopie infrarouge

Sur la figure IV.12 les spectres des deux polyélectrolytes complexes (PEC1/PEC2), du carboxyméthylcellulose de sodium NaCMC et du poly(4-vinylpyridine) quaternisé QP4VP sont présentés.

La formation de polyélectrolyte complexe a été confirmée par la présence de bandes caractéristiques des deux polyélectrolytes QP4VP et NaCMC dans le spectre FTIR du complexe QP4VP / NaCMC. La bande C = N dans P4VP est décalée de 1591 à 1636 cm^{-1} dans le complexe, ces groupes peuvent réagir avec le groupe carboxylique de NaCMC, formant des liaisons hydrogènes, cette suggestion est également confirmée par la diminution de l'intensité du pic de la liaisons C = O, et il passe de 1589 à 1602 cm^{-1} . En outre, la forte réduction de l'intensité et du déplacement des groupes hydroxyles de 3313 à 3344 cm^{-1} a mis en évidence la formation de polyélectrolytes complexes forts.

Ces résultats prouvent l'existence des liaisons hydrogènes entre le groupe pyridine dans le P4VP et le groupe -OH dans la NaCMC (figure IV.13).

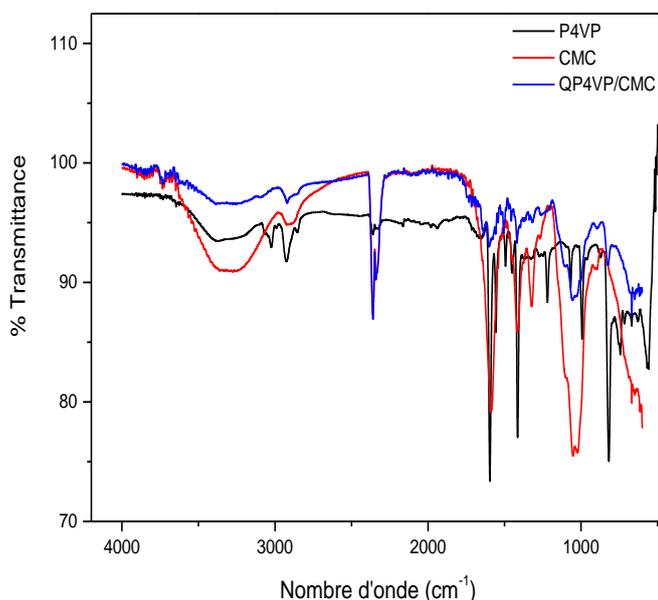


Figure IV.12 : Spectres infrarouge du P4VP, NaCMC et NaCMC/QP4VP

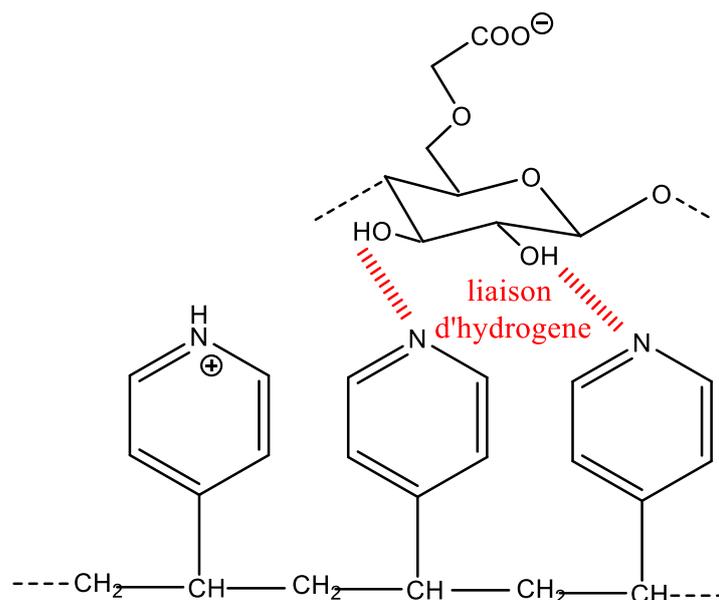


Figure IV.13 : Représentation proposée des liaisons d'hydrogènes
Formées lors de la complexation de NaCMC/QP4VP

5. Analyse thermogravimétrique du complexe (NaCMC/QP4VP)

Les thermogrammes d'analyse thermogravimétrique (ATG) de NaCMC, QP4VP et du complexe NaCMC/QP4VP sont présentés dans la figure IV.14, ils sont accompagnés par les thermogrammes thermogravimétriques différentielles (DTG) pour les matériaux correspondants (figure IV.15).

Il y a une perte de masse entre 50 et 130°C correspondant à l'évaporation d'eau. Les thermogrammes (TGA) et (DTG) ont montré que la NaCMC commence à se décomposer autour de 230-250°C, son poids est fortement diminué avec un pourcentage de 37% entre 253 et 330°C avec une température de décomposition égale à 292°C (figure IV.15), indiquant la dégradation du polysaccharide. Pour le QP4VP, il commence à se décomposer vers 313°C avec une perte de masse maximale observée à 389°C, correspondant à la dégradation du polymère.

Une autre perte de masse vers 150°C correspondant à l'évaporation d'eau. Remarquons le thermogramme du PEC, il y a présence de trois zones de perte de poids :

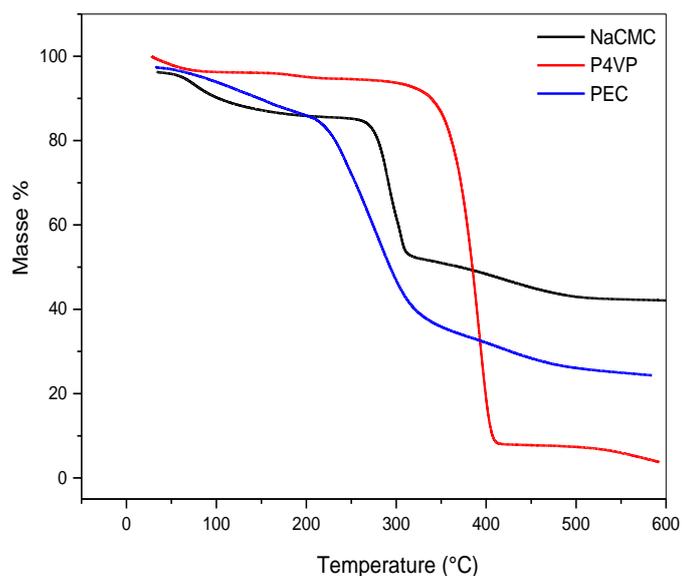


Figure IV.14 : *Thermogrammes de NaCMC, P4VP et du polyélectrolyte complexe PEC obtenus sous azote en mode dynamique (10°C/minute)*

La première est attribuée à la présence d'une petite quantité de solvant, tandis que la deuxième est due à la dégradation des chaînes polymériques de NaCMC à 272°C inférieure à celle de NaCMC seule, la troisième est attribuée à la dégradation de P4VP avec une $T_d = 375$ °C aussi inférieure à celle du polymère seul.

Par la détermination du pourcentage de perte de poids, nous trouvons que le PEC contient 76,52% en NaCMC et 23,48% en QP4VP.

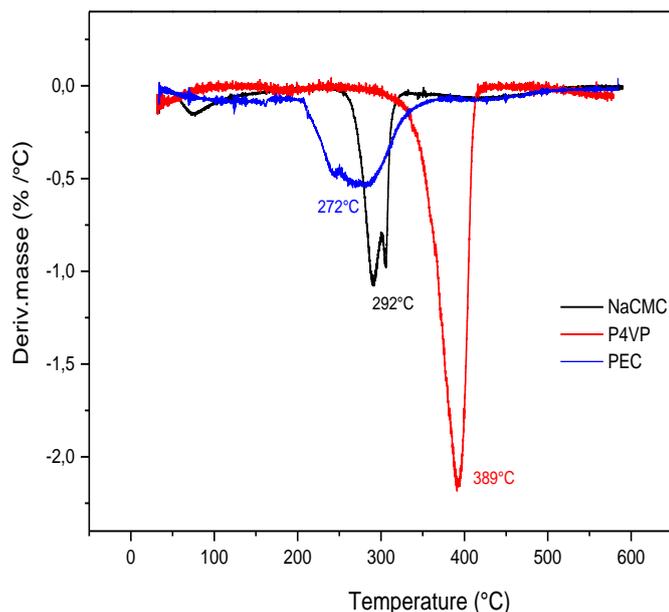


Figure IV.15 : *Thermogrammes (DTG) de NaCMC, P4VP et du polyélectrolyte complexe PEC*

6. Comportement rhéologique des polyélectrolytes complexes (PECs)

1. L'effet de la concentration du QP4VP

La méthode rhéologique est l'une des techniques les plus utilisées pour la détermination de la viscosité dynamique des polyélectrolytes complexes PECs, ainsi que d'examiner l'interaction polymère-polymère. Puisque l'interaction NaCMC-QP4VP provoque des changements structuraux de la solution, il peut être supposé qu'ils seront sensibles à l'influence de gradient de cisaillement sur les mesures rhéologiques.

L'influence de la concentration de QP4VP sur les caractéristiques rhéologiques de ce système a été investigué sur des solutions de NaCMC de $5 \cdot 10^{-3}$ g/ml, et des concentrations en QP4VP allant de 10^{-6} à $2,5 \cdot 10^{-4}$ g/ml.

La variation de la viscosité dynamique des PECs en fonction du gradient de vitesse à $T=25^\circ\text{C}$, est présentée ci-dessous.

La figure IV.16 illustre l'évolution de la viscosité dynamique du complexe (NaCMC/QP4VP) en fonction du gradient de cisaillement, à $T=25^{\circ}\text{C}$. Un comportement rhéofluidifiant est observé pour le complexe NaCMC/QP4VP à faibles vitesses de cisaillement, suivi par un plateau newtonien aux fortes vitesses de cisaillement. A partir de cette figure, on remarque que l'augmentation de la concentration de QP4VP conduit à une augmentation de viscosité du complexe, qui peut être expliquée par la complexation assurée par les interactions formées (figure IV.17), jusqu'à une certaine concentration de $C_{QP4VP} = 5.10^{-6}\text{g/ml}$, au-delà de laquelle la viscosité chute de 340 à 222 mPa.s et reste après presque constante. Donc, on peut conclure qu'il y a un seuil de concentration de QP4VP, au-dessus duquel la viscosité du polyélectrolyte complexe diminue. Cela peut être expliqué par le passage des chaînes du complexe d'une conformation à une autre.

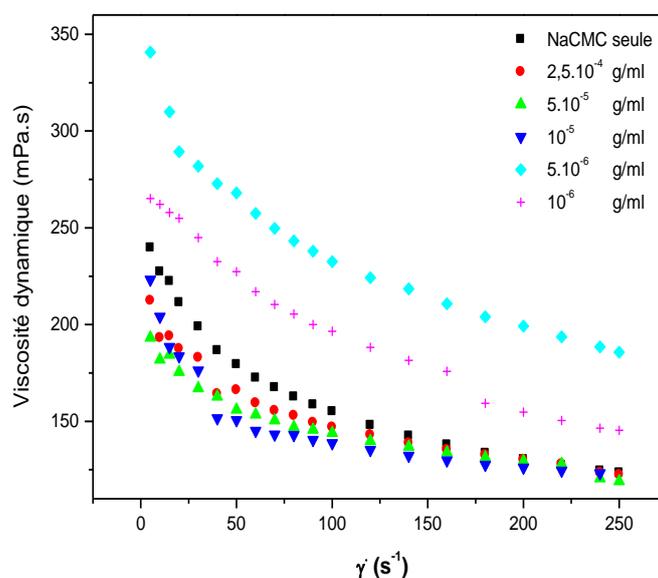


Figure IV.16 : *Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse des PECs (NaCMC/QP4VP) à $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{NaCMC(f)} = 5.10^{-3}\text{g/ml}$ et $C_{QP4VP(f)} = 10^{-6}; 5.10^{-6}; 10^{-5}; 5.10^{-5}$ et $2,5.10^{-4}\text{g/ml}$ et la solution de (NaCMC) seule*

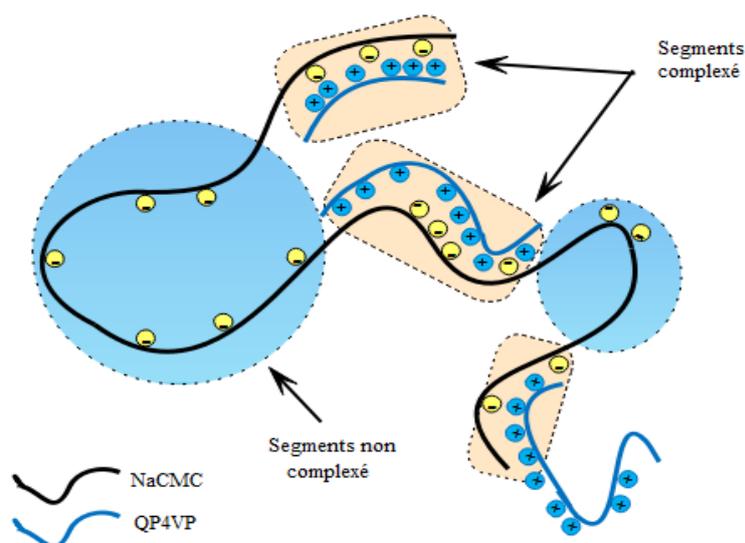


Figure IV.17 : Schéma proposé représente les interactions responsables de la complexation du NaCMC et QP4VP

2. L'effet de la concentration de NaCMC

L'influence de la concentration de NaCMC sur les caractéristiques rhéologiques de ce système a été investiguée sur des solutions de QP4VP de concentration fixe 10^{-5} g/ml, et des concentrations en NaCMC allant de 10^{-3} à $8 \cdot 10^{-3}$ g/ml.

La variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse à $T=25^{\circ}\text{C}$, est présentée ci-dessus :

La figure IV.18 nous montre l'évolution de la viscosité dynamique des complexes NaCMC/QP4VP en fonction du gradient de vitesse à $T=25^{\circ}\text{C}$. Ce système a marqué de très faibles valeurs de viscosité, et donc un comportement newtonien est observé. Pour des faibles concentrations en NaCMC, la viscosité ne dépasse pas les 10 mPa.s. Après, quand la concentration en NaCMC augmente, la viscosité en soi même augmente aussi, mais elle reste toujours aux faibles valeurs et ne dépasse pas les 60 mPa.s

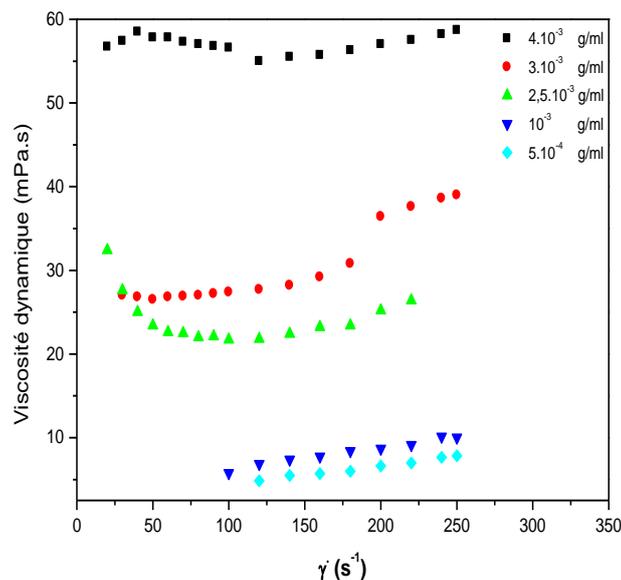


Figure IV.18 : Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse des PECs (NaCMC/QP4VP) à $T=25^{\circ}\text{C}$, avec $C_{QP4VP(f)} = 10^{-5} \text{ g/ml}$ et différentes concentrations de NaCMC

3. L'effet de sel sur le comportement rhéologique des (PECs)

La variation de la viscosité dynamique du polyélectrolyte complexe, avec différentes concentrations en sel, en fonction du gradient de vitesse à $T=25^{\circ}\text{C}$, est montrée ci-dessous (figure IV.19).

La viscosité d'une solution de polyélectrolyte complexe contenant une petite quantité de sel, est faible que celle de la même solution de PEC en absence du sel. L'addition d'une plus grande quantité de sel (0.01M) produit une décroissance plus importante que la première. En remarque qu'en présence d'une quantité suffisante de sel (0.1M) que le polyélectrolyte complexe perd sa charge par écrantage électrostatique, et son comportement devient par conséquence newtonien. Donc, l'effet du sel ajouté à la solution est d'abaisser la viscosité de la solution de polyélectrolyte complexe (figure IV.20).

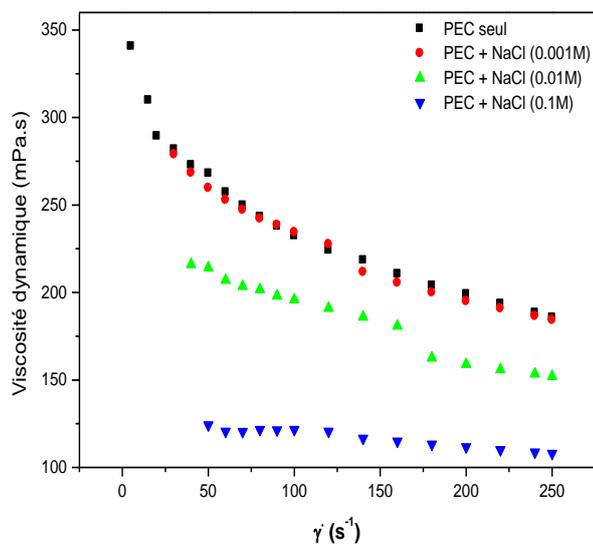


Figure IV.19 : Variation de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse du PEC ($C_{NaCMC(f)} = 5.10^{-3} \text{ g/ml}$; $C_{QP4VP(f)} = 5.10^{-6} \text{ g/ml}$), à $T=25^{\circ}\text{C}$ avec différentes concentrations en sel

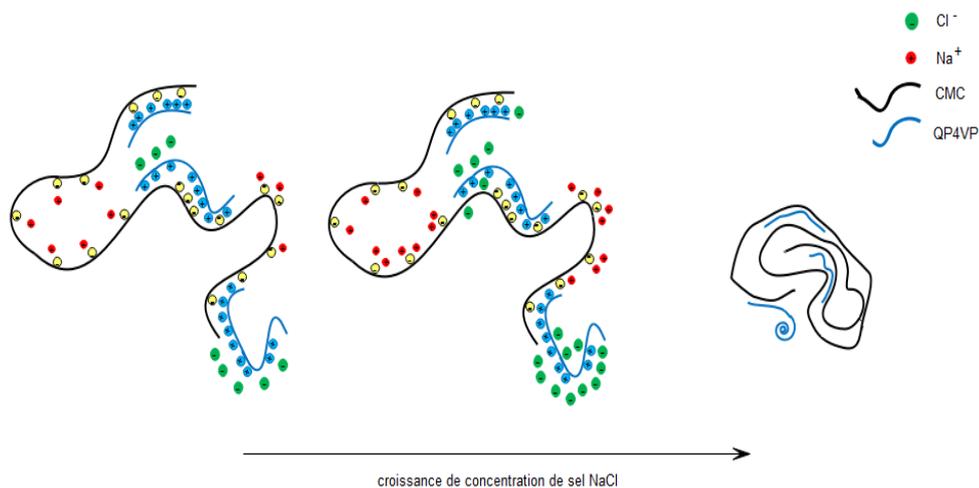


Figure IV.20 : Schéma explicatif proposé de l'effet du sel

4. L'effet de température sur le comportement rhéologique des (PECs)

La figure IV.21 nous montre la variation de la viscosité dynamique du polyélectrolyte complexe en fonction du gradient de vitesse à des différentes températures.

La température influence le comportement des polyélectrolytes complexes en favorisant les interactions hydrophobes et covalentes à haute température et les ponts d'hydrogènes à basse température. A partir de la figure IV.21, nous remarquons que la viscosité du complexe diminue progressivement lors d'un chauffage entre 15 et 55°C, et son comportement rhéofluidifiant disparaît à haute température. Plus l'agitation thermique est importante plus le nombre de segments complexés augmente, jusqu'à ce que les chaînes du complexe rétrécissent et prennent la forme d'une pelote statistique.

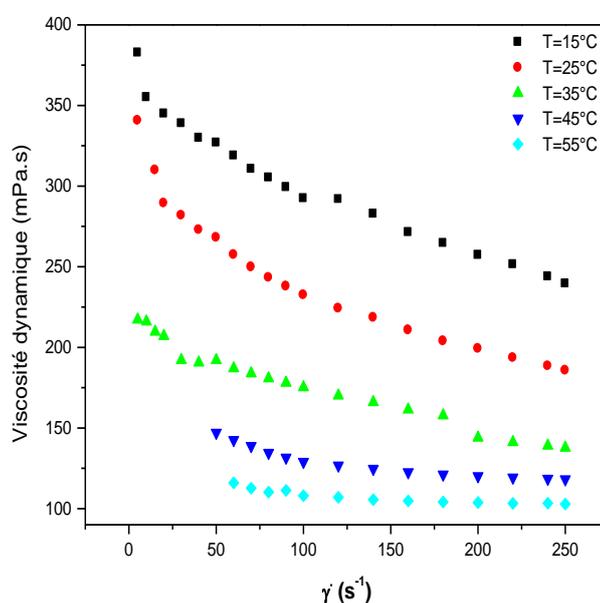


Figure IV.21 : Variation de la viscosité dynamique de PEC ($C_{NaCMC(f)} = 5.10^{-3} g/ml$; $C_{QP4VP(f)} = 5.10^{-6} g/ml$) en fonction du gradient de vitesse, à différentes températures

7. Effet du pH de (NaCMC) sur la formation des (PECs)

Le pH joue un rôle très important dans la formation des polyélectrolytes complexes, surtout dans le cas où l'un des deux polyélectrolytes est un polysaccharide. En effet, le pH est responsable de l'ionisation des macromolécules afin que des interactions électrostatiques puissent s'effectuer. Plus précisément, le pH contrôle l'ionisation des groupements des chaînes latérales (groupements carboxyliques de carboxyméthylcellulose sodique). Les complexes formés peuvent être solubles ou insolubles. En fait, pendant la formation de complexes entre QP4VP (cationique) et NaCMC (anionique), la charge négative des molécules de NaCMC diminue progressivement, avec la baisse du pH, pendant qu'elles s'attachent aux molécules de QP4VP chargées positivement. Par conséquent, la solubilité de ces polymères diminue et on aura la formation de complexes.

Sur la figure IV.22, sont présentées les deux courbes du dosage conductimétrique et potentiométrique du NaCMC ($C_{NaCMC} = 10^{-3}$ g/ml ; pH=11) par le QP4VP (10^{-3} g/ml), à $T=25^{\circ}\text{C}$.

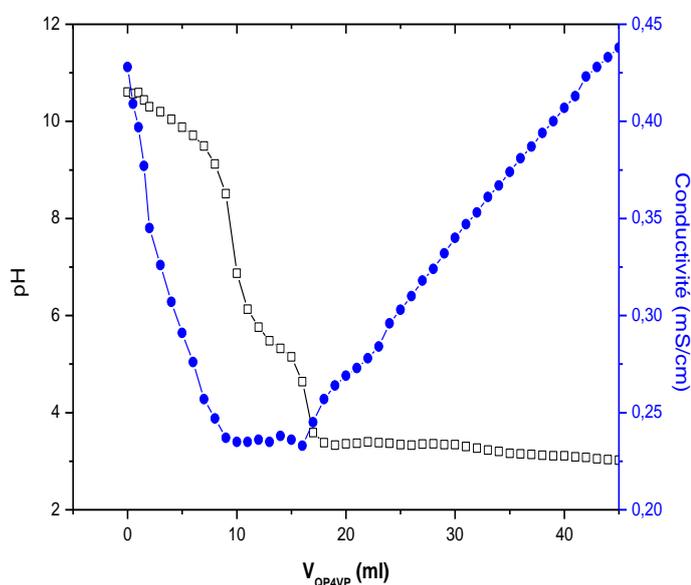


Figure IV.22 : Variation du pH et de la conductivité du NaCMC en fonction du volume ajouté de QP4VP de concentrations ($10^{-3}/10^{-3}$) g/ml respectivement, à pH=11 et $T=25^{\circ}\text{C}$

Une diminution de la conductivité et une baisse de pH sont remarquées en fonction du volume ajouté de QP4VP, cela peut être expliqué par la création des interactions électrostatiques et les ponts d'hydrogènes responsables à la formation du complexe insoluble (figure IV.23). La grande chute de conductivité dépend du pH initial de NaCMC (pH=11), car on est dans un milieu fortement basique et par conséquent les groupements COO^- sont présents d'une façon très importante.

Donc, toute charge positive ajoutée au milieu va s'attacher avec la charge négative, jusqu'à l'écrantage totale des charges ou les concentrations en NaCMC et QP4VP diminuent et deviennent égales à $(7,58.10^{-4}/2,41.10^{-4})$ g/ml respectivement. Cela confirme ce qui a été dit précédemment. De plus, les valeurs des concentrations en NaCMC et QP4VP à ce point, que ce soit qu'elles sont déduites par conductimétrie ou par potentiométrie sont les mêmes. La raison pour laquelle la conductivité augmente et le pH stabilise à la valeur de 2.9 après l'ajout de 16ml de QP4VP, est due à l'excès du polycation (QP4VP) dans la solution. Le complexe ne se précipite pas, cela peut être expliqué par l'influence de la charge résiduelle nette sur la solubilité de ce dernier, c.à.d. les interactions complexe-solvant sont plus importantes que celles complexe-complexe.



Figure IV.23 : *Formation du complexe insoluble obtenu lors de l'ajout du QP4VP à la NaCMC, à pH=11 et T=25°C*

Sur la figure IV.24 ci-dessous, sont présentées les courbes de titrage conductimétrique et potentiométrique de la NaCMC par le QP4VP, à pH=10 et T=25°C.

La courbe de titrage présentée sur la figure IV.24 nous montre une faible diminution suivie par une augmentation très importante de la conductivité lors de l'ajout de QP4VP. Par rapport au cas précédent la conductivité chute très peu, cela dépend du pH du milieu et par conséquent de la quantité des groupements COO^- de NaCMC.

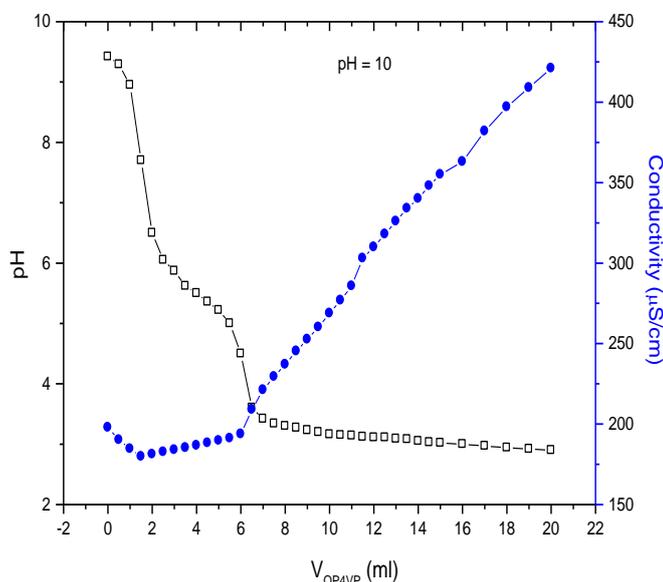


Figure IV.24 : Variation du pH et de conductivité de NaCMC en fonction du volume ajouté de QP4VP de concentration ($10^{-3}/10^{-3}$) g/ml respectivement, à pH=10 et T=25°C

Après avoir ajouté d'environ 6ml de QP4VP, la conductivité commence à augmenter et la concentration en NaCMC et QP4VP à ce point deviennent égales à ($8,91 \cdot 10^{-4}/1,08 \cdot 10^{-4}$) g/ml respectivement, ces valeurs correspondent à l'écrantage totale des charges qui résulte de la réunion des groupements COO^- avec les groupements HN^+ .

L'excès de la charge positive correspond au QP4VP dans le milieu, est traduit sur la courbe par l'augmentation de la conductivité et la stabilisation du pH au point 2,9. Cette valeur correspond au pH natif du QP4VP. Dans ce cas aussi, les interactions complexe-solvant sont plus importantes que celles complexe-complexe menant juste à un trouble (figure IV.25).



Figure IV.25 : *Formation du complexe insoluble (trouble) lors de l'ajout de QP4VP à la NaCMC à pH=10 et à T=25°C*

La figure IV.26 illustre l'évolution du pH et de la conductivité du NaCMC dosée par le QP4VP à pH=8 et à T=25°C.

Nous remarquons à partir de cette figure, que la conductivité diminue d'une façon inremarquable, et elle augmente après avoir ajouté juste 1ml de QP4VP de concentration 5.10^{-4} g/ml. La variation du pH initial de NaCMC (pH=8), influe sur la variation de la conductivité et l'apparition du trouble devient plus rapide, car la baisse du pH de NaCMC conduit à une faible quantité de charges négatives COO^- par rapport aux autres milieux (pH=11 et 10), et par conséquent un petit volume de QP4VP ajouté est suffisant pour l'écrantage des charges du polyélectrolyte NaCMC.

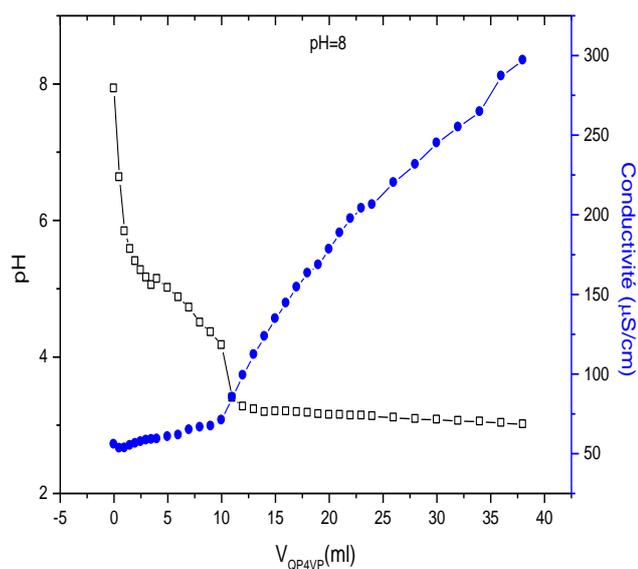


Figure IV.26 : *Variation du pH et de la conductivité de NaCMC en fonction du volume ajouté de QP4VP de concentrations (10^{-3} / 5.10^{-4}) g/ml respectivement, à pH=8 et $T=25^{\circ}\text{C}$*

A partir de la figure IV.26, on remarque que le changement de pente dans la courbe de conductivité et celui du pH se rencontrent au même point où les concentrations en NaCMC et QP4VP deviennent égales à ($8,33.10^{-4}$ / $8,30.10^{-5}$) g/ml respectivement, au-delà de ces valeurs nous assistons à un excès de charges positives traduit par une augmentation de conductivité avec un pH=3 stable due au caractère acide de QP4VP.

Sur les figure IV.27 et IV.29, sont présentées les courbes de titrage à pH=5 et 6 de NaCMC par le QP4VP, à $T=25^{\circ}\text{C}$.

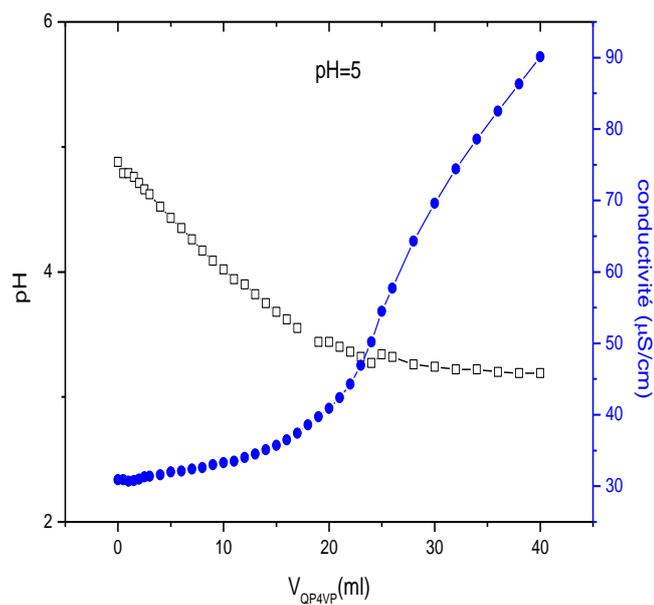


Figure IV.27 : *Variation de la conductivité de NaCMC en fonction du volume ajouté de QP4VP de concentrations $10^{-3}/10^{-4}$ g/ml respectivement, à pH=5 et $T=25^{\circ}\text{C}$*



Figure IV.28 : *Formation du complexe insoluble (précipité) lors de l'ajout de QP4VP à la NaCMC, à pH=5 et $T=25^{\circ}\text{C}$*

Dans ces courbes de titrages, la diminution de la conductivité au début n'apparaît pas, elle augmente directement dès l'ajout du premier millilitre. Ceci dépend du pH initial du NaCMC, car à des milieux légèrement acides (pH=5 et 6), la quantité de charges négatives du NaCMC devient plus faible par rapport aux autres milieux basiques (pH=11,10 et 8) et le trouble nécessite juste un petit volume de QP4VP pour qu'il soit apparu. A pH=5, nous avons obtenu la formation du complexe insoluble, où les concentrations en NaCMC et QP4VP deviennent égales à $(7,16 \cdot 10^{-5} / 2,83 \cdot 10^{-5})$ g/ml respectivement, qui se précipite après avoir ajouté un volume de 25ml de QP4VP (figure IV.28), donc les interactions complexe-complexe sont plus importantes dans ce cas. Par contre à pH=6, nous avons obtenu juste un trouble due à l'hydrophobicité de certains segments du complexe. Les interactions complexe-solvant sont favorisées dans ce cas.

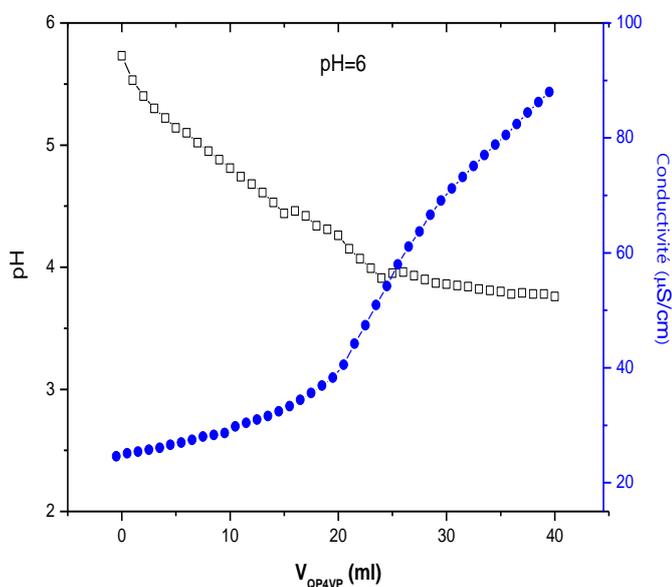


Figure IV.29 : *Variation de la conductivité de NaCMC en fonction du volume ajouté de QP4VP de concentrations $10^{-4} / 10^{-4}$ g/ml respectivement, à pH=6 et $T=25^{\circ}\text{C}$*

8. Transition de phase de solutions des polyélectrolytes complexes (PECs)

La turbidité et la transmittance des polyélectrolytes complexes en fonction des concentrations du NaCMC, sont présentées sur la figure IV.30. Une concentration de QP4VP fixe de 2.10^{-4} g/ml a été choisie pour la préparation de ces PECs avec plusieurs concentrations de NaCMC : 10^{-5} , 5.10^{-5} , 10^{-4} , 2.10^{-4} , 3.10^{-4} , 4.10^{-4} , 5.10^{-4} et $7,5.10^{-4}$ (g/ml).

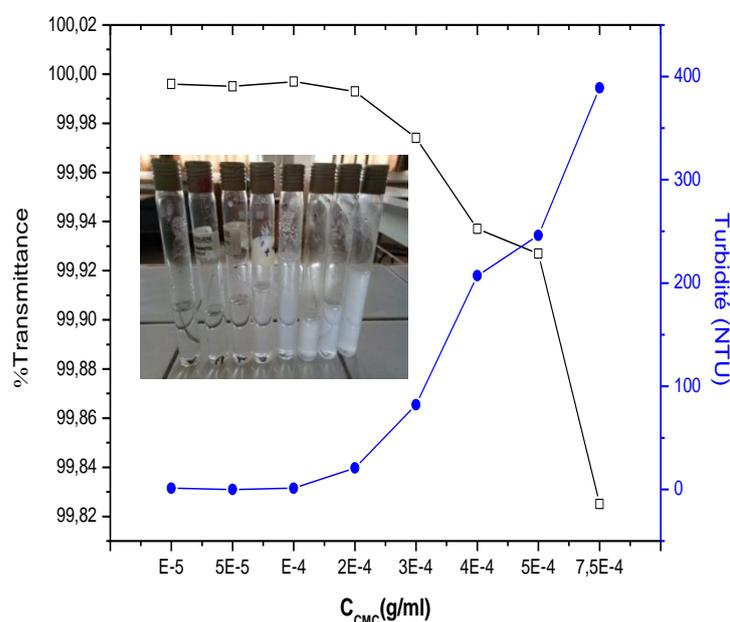


Figure IV.30 : *Turbidité et transmittance en fonction des concentrations du NaCMC des PECs, avec $C_{\text{QP4VP}} = 2.10^{-4}$ g/ml fixe, à T_{ambiante}*

Il est bien connu que le complexe (NaCMC / QP4VP) n'absorbe pas la spectroscopie après la longueur d'onde de 500 nm. Pour cela le pourcentage de transmittance reste constant dans un intervalle de concentration de NaCMC de 10^{-5} à 2.10^{-4} g/ml (figure IV.30), puis diminue ce qui se réfère aux changements d'état physique. Ces changements sont liés à la compétition entre les interactions complexe-eau et complexe-complexe. La présence de charge dans le complexe et les liaisons hydrogènes formées entre le complexe et l'eau expliquent la solubilité

du PEC. L'augmentation de la concentration de NaCMC conduit à créer plus de segments complexés, ce qui augmente les interactions complexe-complexe, jusqu'à une concentration limite de NaCMC où le PEC perd sa solubilité et forme une solution trouble comme prouvé par la turbidité.

Références

- [1] J. Kotz, S. Kosmella, T. Beitz, *progress in polym.sci.* 26, 8, (2001).
- [2] L. Chiappisi, I. Hoffmann, M. Gradzielski, *Soft Matter.* 9, 15, (2013). DOI: 10.1039/C3SM27698H.
- [3] H. Fares, J. Schlenoff, *Journal of the American chemical society.* 139, 41, (2017). DOI: 10.1021/jacs.7b07905
- [4] B. Das, M. Tsianou, *advances in colloid interface sci.* 244, 71, (2017). DOI: 10.1016/j.cis.2016.12.004.
- [5] F. Lounis, J. Chamieh, P. Gonzalez et al, *macromolecules.* 49, 10, (2016) DOI: 10.1021/bp00001a001
- [6] F. Lounis, J. Chamieh, L. Leclercq et al, *polymers.* 9, 50, (2017). DOI:10.3390/polym9020050
- [7] W. B. Wang, J. X. Xu, A. Q. Wang, *express polymer letters.* 5, 5, (2011). DOI, 10.3144/expresspolymlett.
- [8] E. Assaad, L. Blemur, M. Lessard, M. A. Mateescu, *journal of biomaterials science-polymer edition*, 23, 13, (2012).
- [9] HL. Frish, R. Simha, *The viscosity of colloidal suspension and macromolecular solutions.* Academic Press, New York, (1956), pp. 525-613.
- [10] J. M. Lagarón, A. López-Rubio, M. J. Fabra, *j. app. polym. sci.* (2015). DOI: 10.1002/app.42971.
- [11] S. P. Valappil, H. P. Yiu Humphrey, L. Bouffier, K. H. Christopher, G. Evans, B. C. John, M. H. Susan, M. J. Rosseinsky, *Dalton Transactions.* 42, 5, (2013). DOI: 10.1039/c2dt32235h.
- [12] E. Duhoranimana, J. Yu, O. Mukeshimana, I. Habinshuti, E. Karangwa, X. Xu, B. Muhoza, S. Xia, X. Zhang, *Food Hydrocolloids.* (2018). DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.02.011

- [13] I. F. Pierola, M. Caceres, P. Caceres, M. A. Castellanos, J. Nunez, *Eur. Polym. J.* 24, 4, (1998).



Conclusion
Générale

Conclusion Générale

Les principales interactions entre les polyélectrolytes de charges opposées sont les interactions électrostatiques de type attractives et les liaisons hydrogène.

Notre travail a été divisé en deux parties, la première a été consacrée à la caractérisation par viscosimétrie, rhéologie et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des deux polyélectrolytes étudiés séparément.

Le comportement viscosimétrique dans le domaine des concentrations étudiées, en présence du sel monovalent 0.1M NaCl, nous a permis de montrer que le polymère chargé négativement (carboxyméthylcellulose de sodium) montre un caractère d'un polymère neutre en solution aqueuse, avec une viscosité intrinsèque de l'ordre de 556 ml/g et une masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique de l'ordre de 130509,33 g/mole. Cette étude nous a permis aussi de déterminer la valeur de la concentration critique de recouvrement qui est de l'ordre de 2.10^{-3} g/ml.

L'étude rhéologique des deux polyélectrolytes a permis de mettre en évidence deux caractères : rhéofluidifiant et newtonien correspondant aux NaCMC et QP4VP respectivement.

Enfin, la caractérisation par spectroscopie Infrarouge confirme les fonctions et les liaisons présentes dans chaque polyélectrolyte.

La deuxième partie de ce travail consiste en la caractérisation du système NaCMC/QP4VP par plusieurs techniques expérimentales. L'étude conductimétrique et potentiométrique du complexe NaCMC/QP4VP avec différentes proportions de concentrations montre la présence des interactions électrostatiques entre la charge négative de la fonction carboxylate COO^- et l'atome d'azote chargé positivement du cycle pyridinium HN^+ , et les liaisons

hydrogènes formées entre la fonction COO^- du NaCMC et la fonction NH^+ du QP4VP.

La caractérisation par spectroscopie UV-Visible dans le domaine de 190-800 nm, a montré que la formation de polyélectrolytes complexes est due à la formation des liaisons hydrogènes au détriment de la déprotonation des groupes pyridines avec l'augmentation de la concentration en NaCMC.

La caractérisation du complexe NaCMC/QP4VP par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, a mis en évidence les différentes bandes d'absorptions caractéristiques qui nous permettent de confirmer la présence des liaisons hydrogènes formées lors de la réunion des groupes hydroxyles $-\text{OH}$ de NaCMC et les groupes pyridines de QP4VP, qui conduit à la formation des polyélectrolytes forts.

Nous avons tiré à partir des thermogrammes (ATG) et (DTG) les différentes températures de décomposition de NaCMC et QP4VP qui sont de l'ordre de 292 et 389°C respectivement, ainsi que celles correspondantes au NaCMC et QP4VP dans le complexe NaCMC/QP4VP qui sont de l'ordre de 272 et 375°C respectivement, ces dernières sont inférieures à celles des polyélectrolytes seuls. Par la détermination du pourcentage de perte de poids, nous avons trouvé que le polyélectrolyte complexe NaCMC/QP4VP contient 76.52% en NaCMC et 23.48% en QP4VP.

L'étude rhéologique dans ce travail a été divisée en quatre parties, étudiant dans chacune d'elles un effet différent sur le comportement rhéologique du polyélectrolyte complexe NaCMC/QP4VP. L'influence de la concentration de QP4VP sur le complexe est l'un des plus importants effets, les résultats ont montrés que l'augmentation de la concentration de QP4VP conduit à une augmentation de viscosité du complexe jusqu'à un seuil de concentration au-dessus duquel la viscosité chute et le complexe change de conformation. L'effet de concentration de NaCMC diffère de celui du QP4VP, plus la concentration en NaCMC augmente plus la viscosité dynamique du polyélectrolyte complexe augmente. Un autre effet a été étudié est celui de sel, les résultats de la variation

de la viscosité dynamique du polyélectrolyte complexe en présence du sel à différentes concentrations nous montrent que l'ajout de ce dernier provoque un écrantage de charges conduit à la diminution de viscosité du complexe. La température influence le comportement des polyélectrolytes complexes, les résultats que nous avons obtenus montrent que plus l'agitation thermique est importante plus la viscosité du complexe diminue.

Le pH joue un rôle très important dans la formation des polyélectrolytes complexes, notre étude à différents pH de NaCMC (11, 10, 8, 6 et 5) suivie par conductimétrie et potentiométrie nous a permis de confirmer la présence des interactions responsables de la complexation et déterminer les concentrations en NaCMC et QP4VP aux points d'équivalences où la formation des complexes était maximale dans chaque cas. Ces résultats nous ont également permis de déterminer la valeur du pH natif de QP4VP. Nous avons obtenu des polyélectrolytes complexes insolubles qui se précipitent et d'autres qui ne se précipitent pas, cela est due à la compétition entre les interactions complexe-complexe et celles complexe-solvant.

L'étude de la turbidité des polyélectrolytes complexes a prouvé que l'augmentation de la concentration en NaCMC conduit à créer plus de segments complexés ce qui augmente les interactions complexe-complexe, nous obtenons donc un polyélectrolyte complexe NaCMC/QP4VP insoluble.

ملخص:

لقد أبرزت الدراسة الفيزيائية الكيميائية، والريولوجية والوصف من خلال الطرق الطيفية والحرارية للجملة (NaCMC/QP4VP) النتائج التالية:
يتم ضمان تشكيل الجملة (NaCMC/QP4VP) من خلال وجود التفاعلات الكهروستاتيكية بالإضافة إلى تفاعلات الحمض القاعدي. لقد اتبنا أن الزيادة في تركيز QP4VP تؤدي إلى زيادة في اللزوجة الديناميكية للجملة (NaCMC/QP4VP) إلى حد التركيز الذي نلاحظ فيه انخفاضًا في اللزوجة. على عكس الزيادة في تركيز NaCMC الذي يؤدي إلى زيادة في اللزوجة الديناميكية للجملة NaCMC / QP4VP.
أما في حالة عدم وجود الملح، تكون القوة الأيونية منخفضة فيلاحظ سلوك ريوفلويديفا للجملة. تزداد هذه القوة الأيونية مع زيادة تركيز الملح المضاف التي تقلل من التفاعلات الكهروستاتيكية. إن درجة الحرارة تؤثر على سلوك النظام بحيث إن اللزوجة الديناميكية تنخفض بزيادة درجة الحرارة.
ترجع قابلية ذوبان الجملة (NaCMC/QP4VP) إلى قيمة pH المسؤولة عن المنافسة بين التفاعلات جملة-جملة والتفاعلات جملة-مذيب.

الكلمات المفتاحية: NaCMC، QP4VP، تشكيل الجملة، اللزوجة الديناميكية، السلوك الريولوجي.

Résumé :

L'étude physico-chimique, rhéologique et la caractérisation par les méthodes spectroscopiques et thermiques de ce système ont mis en évidence plusieurs points et résultats :

La complexation du système NaCMC/QP4VP est assurée par la présence des interactions électrostatiques ainsi que celles acide-base. On a prouvé que l'augmentation de la concentration de QP4VP conduit à une augmentation de la viscosité dynamique du complexe NaCMC/QP4VP jusqu'à un seuil de concentration au-dessus duquel nous assistons à une diminution de cette dernière. Par conséquent, l'augmentation de la concentration de NaCMC conduit à une augmentation de la viscosité dynamique du système NaCMC/QP4VP.

En absence du sel, la force ionique est faible et un comportement rhéofluidifiant du système est observé. Cette force ionique augmente au fur et à mesure que la concentration en sel ajouté augmente et les effets d'écrantage de charges diminuent l'interaction électrostatique.

Plus l'agitation thermique est importante plus la viscosité dynamique de NaCMC/QP4VP diminue.

La solubilité des polyélectrolytes complexes est due au pH responsable à la compétition entre les interactions complexe-complexe et celles complexe-solvant.

Mots clés : NaCMC, QP4VP, complexation, viscosité dynamique, comportement rhéologique.

Abstract:

The physico-chemical, rheological studies and the characterization by spectroscopic and thermal methods of this system have highlighted several points and results:

The complexation of NaCMC / QP4VP system is ensured by the presence of electrostatic interactions as well as acid-base interactions. It has been proved that the increase in concentration of QP4VP leads to an increase in dynamic viscosity of NaCMC / QP4VP complex up to a concentration threshold, above this value a decrease in viscosity is observed. On the other hand, the increase in NaCMC concentration leads to an increase in dynamic viscosity of NaCMC / QP4VP complex.

In the absence of salt, the ionic strength is weak and a shear thinning behavior of the system is observed. This ionic strength increases as the added salt concentration increases and the effects of screening decrease the electrostatic interaction. More the thermal agitation is important more the dynamic viscosity of NaCMC / QP4VP decreases.

The solubility of complex polyelectrolytes is due to the pH values responsible for the competition between complex-complex interactions and those complex-solvent interactions.

Key words: NaCMC, QP4VP, complexation, dynamic viscosity, rheological behavior.