



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

Mlle

BENOUIS Chahinez

Sur le thème

Etude physico-chimique de complexe (polymère modifié à base d'un biopolymère-surfactant)

Soutenu publiquement le 06 Octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|----------------|-------------------------|-----------------------|--------------|
| MrK.MEDJAHED | Professeur | Université de Tlemcen | Président |
| Mr B.BOURAS | Maître de Conférences A | Université de Tlemcen | Encadreur |
| Mr L.TENNOUGA | Professeur | ESSA- Tlemcen | Co-encadreur |
| MrK.I.BENABDJI | Maître de Conférences A | Université de Tlemcen | Examineur |
| MrT.HOCINE | Maître de Conférences B | Université de Tlemcen | Examineur |

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

Je dédie ce mémoire à mon père pour sa confiance, ses sacrifices et toutes
les bonnes valeurs qu'il a su m'inculquer

A ma chère mère qui m'a toujours encouragé à aller de l'avant

A mes sœurs « Tadj el mouk, Lamia, Iméne » pour leur tendresse, leur
complicité et leur présence

A mon frère « Amine » et mes beaux-frères « Redouane et Ismail »

A mes neveux « Ibrahim, Akram et Abderahmen » et mes nièces « Ines et
Selsabile »

A mes très chers amis « Widad, Yasmine, Fatima, Karima, Imane, Ghizlene et
Islam » qui m'ont soutenues et encouragées tout au long de mon cursus

A la mémoire du professeur Mansri Ali qui m'avait encouragée à choisir ce
master pour lequel je lui serais à jamais redevable.

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Remerciements

Avant toute chose, je remercie Dieu le tout puissant de la bonne santé, la volonté, la patience et le courage qu'il m'a donné pour surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce modeste travail.

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été menées essentiellement au laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (**LAEPO**) de l'université Abou-Bakr-Belkaid de Tlemcen.

En premier lieu, Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **K.MEDJAHED**, directeur du (**LAEPO**) pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein de son laboratoire, et pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements les plus vifs vont à mon encadreur Monsieur **B. BOURAS**, Maitre de conférences A à l'université de Tlemcen pour avoir d'abord proposé ce thème, pour sa permanente disponibilité, ses conseils pertinents, ses orientations judicieuses, sa patience et diligence, tout en me laissant suffisamment de latitude dans la conduite de mon travail.

Je tiens à remercier mon coencadreur Monsieur le Professeur **L.TENNOUGA** pour le suivi continué tout long de la réalisation de ce mémoire, pour m'avoir fait bénéficier de son immense expérience, son soutien moral, ses orientations ainsi les discussions concernant ce travail.

Mes remerciements vont aussi à **K.I.BENABDJI**, maitre de conférences A à l'université de Tlemcen pour l'intérêt qu'il a accordé à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.

Je voudrais remercier également Monsieur **T.HOCINE** maitre de conférences B à l'université de Tlemcen pour l'honneur qui m'a fait d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à Monsieur **A.BELAID** doctorant à l'université de Tlemcen pour son savoir et ses conseils.

Je tiens à remercier Madame **S.ZIANI** l'ingénieur du Laboratoire (**LAEPO**) pour son aide, sa gentillesse et sa disponibilité.

Je saisis aussi, cette opportunité pour remercier mes amis de Master **Imane, Ghizlene, Amine, Soundous, Nadjwa, Ayoub, Kheireddine, Meriem, Sara, Rabah, Med el amine, Redouane** et **Mohammed** qui ont fait de mon cursus une aventure aussi fructifiante qu'amusante.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à tous les membres du Laboratoire (**LAEPO**) sans exception, je citerais les doctorants en particulier **Sanaa, Leyla** et **Nousseiba** et **Zakarya** qui m'ont soutenue le long de ce travail.

BENOUIS CHAHINEZ

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1 : Les principales caractéristiques physiques de l'acrylamide..... | 11 |
| Tableau I.2 : Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire..... | 13 |
| Tableau I.3 : Quelques propriétés du SDS..... | 17 |
| Tableau I.4 : Quelques propriétés de HDTMA..... | 18 |
| Tableau III.1: Caractéristiques de la carboxyméthylcellulose de sodium..... | 34 |
| Tableau III.2 : Bandes de vibration de la carboxyméthylcellulose (CMC) et des copolymères modifiés (CMC-AM et CMC-AM-4VP)..... | 39 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Comportement d'une solution de polymères en fonction de la concentration: $C < C^*$: Solution diluée de polymères, $C = C^*$: Concentration de recouvrement, $C > C^*$: Solution semi-diluée de polymères..... | 5 |
| Figure I.2 : Structure chimique de la carboxyméthylcellulose (cmc)..... | 8 |
| Figure I.3 : Structure du P4VP..... | 9 |
| Figure I.4 : Structure du 4-vinylpyridine..... | 9 |
| Figure I.5 : Structure chimique des poly (4-vinylpyridine) (s) en absence et en présence des protons H^+ | 10 |
| Figure I.6 : polymérisation de l'acrylamide..... | 11 |
| Figure I.7 : Représentation d'un tensioactif..... | 12 |
| Figure I.8 : Les différents types de tensioactifs..... | 12 |
| Figure I.9 : Adsorption des tensioactifs a l'interface..... | 14 |
| Figure I.10 : Phénomène de micellisation..... | 14 |
| Figure I.11 : Structure des agrégats formés à partir de molécules tensioactives : (a) micelle sphérique, (b) cylindrique, (c) structure en bicouche, (d) micelle sphérique inverse..... | 15 |
| Figure I.12 : Etapes successives de l'agrégation des surfactants dans l'eau et leurs Comportement à différentes concentrations..... | 15 |
| Figure I.13 : Evolutions de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs..... | 16 |
| Figure I.14 : Structure de dodécylsulfate de sodium (SDS)..... | 17 |
| Figure I.15 : Structure de L' hexadécyltriméthylammoniumbromide (HDTMA)..... | 18 |

| | |
|---|----|
| Figure II.1 : Détermination graphique de la viscosité intrinsèque..... | 24 |
| Figure II.2 : Viscosimètre à capillaire type Ubbelohde..... | 25 |
| Figure II.3 : Schéma d'une cellule électrolytique..... | 26 |
| Figure II.4 : Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique..... | 28 |
| Figure II.5 : Spectrophotomètre Infra-Rouge à transformée de fourrier (FTIR) de type Agilent Technologies Cary 600..... | 29 |
| Figure II.6 : Appareil TGA (TA Q600)..... | 30 |
| Figure II.7 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X..... | 31 |
| Figure II.8 : Diffractomètre de rayon X Rigaku..... | 32 |
| Figure III.1 : Thermogrammes ATG des composites synthétisés..... | 35 |
| Figure III.2 : Spectre Infra-Rouge de CMC..... | 37 |
| Figure III.3 : Spectre Infra-Rouge de CMC-AM..... | 38 |
| Figure III.4 : Spectre Infra-Rouge de CMC-AM-4VP..... | 39 |
| Figure III.5 : Diffractogramme de diffraction des rayons X de la CMC, de la CMC-AM et de la CMC-AM-4VP..... | 40 |
| Figure IV.1 : Variation de la conductivité de SDS en fonction de sa concentration à T=25°C..... | 43 |
| Figure IV.2 : Variation de la viscosité dynamique du SDS en fonction de sa concentration à T= 25°C..... | 44 |
| Figure IV.3 : Variation de la conductivité du copolymère cmc-AM-4VP en fonction de sa concentration à T = 25°C..... | 45 |
| Figure IV.4 : Variation de la viscosité réduite du copolymère cmc-AM-4VP en fonction de sa concentration à T = 25°C..... | 46 |
| Figure IV.5 : Variation de la viscosité réduite d'une solution du copolymère cmc-AM 4VP de concentration 5g/L en fonction de la température..... | 47 |

Liste des abréviations

| | |
|---------------|---|
| C^* | Concentration critique de recouvrement |
| l_B | Longueur de Bjerrum |
| e | Charge de l'électron |
| ϵ_r | Constante diélectrique relative |
| ϵ_0 | Permittivité diélectrique du vide |
| K_B | Constante de Boltzmann |
| T | Température |
| κ^{-1} | Longueur d'écran de Debye |
| I | La force ionique |
| L_T | La longueur de persistance totale |
| L_e | La longueur de persistance |
| L_0 | La longueur de persistance intrinsèque. |
| PE | Polyélectrolytes |
| cmc | Carboxyméthylcellulose |
| Nacmc | La carboxyméthylcellulose de sodium |
| DP | Degré de polymérisation |
| DS | Degré de substitution |
| MS | Substitution molaire |
| P4VP | Poly (4-vinylpyridine) |

| | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| VP | Vinylpyridine |
| PAM | Polyacrylamide |
| CMC | Concentration micellaire critique |
| SDS | Dodécyl sulfate de sodium |
| HDTMA ⁺ Br ⁻ | Hexadécyltriméthylammoniumbromide |
| CTAB | Cetyltriméthylammoniumbromide |
| CAC | Concentration d'agrégation critique |
| X ₂ | Concentration de saturation |
| IR | Infrarouge |
| DRX | Diffraction des rayons X |
| ATG | Thermogravimétrie |
| η_{rel} | Viscosité relative |
| η_{sp} | Viscosité spécifique |
| η_{red} | Viscosité réduite |
| η_{inh} | Viscosité inhérente |
| [η] | Viscosité intrinsèque |
| $\eta_{ciné}$ | La viscosité cinématique |
| η | Viscosité dynamique |
| ρ | La densité de solvant |
| K | Une constante du capillaire |
| t | Temps d'écoulement de la solution |
| C | Concentration du polymère |

| | |
|------------------|--|
| M_V | Masse viscosimétrique |
| F | La force tangentielle appliquée |
| S | L'aire de la section tangentielle à la force |
| γ | La déformation |
| $\dot{\epsilon}$ | Vitesse de cisaillement |
| R | Résistance |
| σ | Conductivité |
| G | Conductance |
| σ | Conductivité spécifique |
| λ_i | Conductivité molaire |
| IRTF | Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier |
| DSC | Calorimétrie différentielle à balayage |
| λ | Longueur d'onde du rayonnement |
| θ | L'angle de diffraction |
| d_{hkl} | La distance inter-réticulaire |
| n | L'ordre de réflexion |
| ATD | L'analyse thermo différentielle |
| AM | Acrylamide |
| NaCl | Chlorure de sodium |
| APS | Persulfate d'ammonium |

Tables des matières

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

Chapitre I : Synthèse bibliographique.

| | |
|--|----|
| I. les polyélectrolytes..... | 4 |
| 1. Introduction..... | 4 |
| 2. Concentration critique de recouvrement..... | 4 |
| 3. Caractéristiques des polyélectrolytes..... | 5 |
| 3.1. Longueur de Bjerrum l_B | 5 |
| 3.2. Longueur d'écran de Debye..... | 6 |
| 3.3. Paramètre de charge..... | 6 |
| 3.4. Longueur de persistance..... | 6 |
| 3.5. Influence du sel ajouté..... | 7 |
| 3.6. Applications..... | 7 |
| II. La Carboxyméthylcellulose..... | 7 |
| 1. Définition..... | 7 |
| 2. Applications..... | 8 |
| III. Le poly (4-vinylpyridine)..... | 9 |
| 1. Définition..... | 9 |
| 2. Applications..... | 10 |
| IV. Les polyacrylamides..... | 10 |

| | |
|--|----|
| 1. Rappels sur le polyacrylamide (PAM)..... | 10 |
| 2. Applications..... | 11 |
| V. Les surfactants ou les tensioactifs..... | 12 |
| 1. Généralités sur les tensioactifs | 12 |
| 2. Classification..... | 12 |
| 3. Propriétés des tensioactifs..... | 13 |
| 3.1. Adsorption aux interfaces..... | 13 |
| 3.2. Auto agrégation ou micellisation..... | 14 |
| 4. La concentration micellaire critique..... | 15 |
| 5. Les tensioactifs utilisés..... | 16 |
| 5.1. dodécyl sulfate de sodium..... | 16 |
| 5.2.L' hexadécyltriméthylammoniumbromide (HDTMA + Br -)..... | 17 |
| VI. Interaction polymère-tensioactif..... | 18 |
| 1. Introduction..... | 18 |
| 2. Concentration d'agrégation critique et de saturation des chaînes..... | 19 |
| 3. Paramètres influençant la complexation polyélectrolyte-tensioactif..... | 19 |
| Références..... | 20 |

Chapitre II : Techniques expérimentales.

| | |
|---|----|
| I. Introduction..... | 22 |
| II. Viscosimétrie..... | 22 |
| 1. Rappels..... | 22 |
| 2. Les différentes expressions de viscosité..... | 22 |
| 3. Relation entre la viscosité et la masse moléculaire..... | 23 |

| | |
|---|----|
| 4. Appareillage..... | 24 |
| III. Conductimétrie..... | 25 |
| 1. Introduction..... | 25 |
| 2. fonctionnement d'un conductimètre..... | 25 |
| 3. Conductance et résistance..... | 26 |
| 4. Conductivité spécifique..... | 27 |
| 5. Appareillage..... | 27 |
| IV. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 28 |
| 1. Principes..... | 28 |
| 2. Appareillage..... | 29 |
| V. Analyse thermogravimétrique (ATG) | 29 |
| 1. Principes..... | 29 |
| 2. Appareillage..... | 30 |
| VI. Diffraction des rayons X (DRX) | 30 |
| 1. Principes..... | 30 |
| 2. Appareillage..... | 31 |
| Références..... | 33 |

Chapitre III : Synthèse et caractérisation.

| | |
|-------------------------------------|----|
| I. Synthèse..... | 34 |
| 1. Produits utilisés..... | 34 |
| 2. Préparation des copolymères..... | 34 |

| | |
|--|----|
| II. Caractérisation..... | 35 |
| 1. Analyse thermogravimétrique (ATG) | 35 |
| 2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)..... | 37 |
| 3. Diffraction des rayons X (DRX)..... | 40 |
| Références..... | 41 |

Chapitre IV : Résultats et discussions.

| | |
|---|----|
| I. Mode opératoire..... | 42 |
| 1. Préparation de la solution du copolymère..... | 42 |
| 2. Préparation de la solution de SDS..... | 42 |
| 3. Préparation des solutions salées | 42 |
| II. Etude du comportement du SDS..... | 42 |
| 1. Etude conductimétrique..... | 42 |
| 2. Etude viscosimétrique..... | 44 |
| III. Etude du comportement du copolymère (cmc- AM- 4VP) | 45 |
| 1. Etude conductimétrique..... | 45 |
| 2. Etude viscosimétrique..... | 46 |
| 3. Effet de la température..... | 47 |
| Références..... | 49 |
| Conclusion générale..... | 50 |



INTRODUCTION
GENERALE

Les polyélectrolytes sont des macromolécules qui ont des groupes qui peuvent se dissocier lorsqu'ils sont mis en solution aqueuse et atteindre une charge nette neutralisée par les contre-ions libérés [1].

Les groupements chargés, portés par les polyions, sont reliés par des liaisons chimiques, tandis que les contre-ions peuvent être caractérisés par une grande mobilité. Il convient de souligner que l'ajout de sel à la solution a pour effet l'écrantage de la charge portée par le polyion et par suite influencer sur la conformation du polyélectrolyte (interactions intermoléculaires)[2].

Le carboxyméthylcellulose de sodium (Nacmc) est un polysaccharide qui dérive de la cellulose et qui est obtenu par étherification. C'est un polyélectrolyte anionique linéaire largement utilisé dans l'industrie alimentaire car elle possède plusieurs propriétés (épaississantes, stabilisantes, ...etc.)[3].

Le poly (4-vinylpyridine) et ses dérivées présentent de très grands intérêts vus le nombre important auxquelles ils ont donné lieu[4,5]. Le P4VP est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui rendant possible diverses réactions ouvrant un large domaine aux modifications[6].

Les polyacrylamides présentent aussi des grandes importances technique et académique, leurs plus grandes applications industrielles sont dues à leur solubilité dans l'eau. Les usages les plus importants de ces polymères sont des flocculants des minéraux, additifs en papier, agents épaississants, utilisés dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires et la récupération assistée du pétrole [7, 8].

Les agents de surface (tensioactifs) ou appelés également amphiphiles sont des molécules qui présentent une double affinité à la fois pour les solvants polaires comme l'eau, et les liquides apolaires comme l'huile. Cette spécificité structurale se traduit par le placement des surfactants à l'interface de deux phases, en abaissant la tension interfaciale, avant de s'auto-associer en milieu aqueux pour former des agrégats appelés micelles à une concentration qui dépend de la nature du tensioactif. Ce phénomène d'agrégation est à l'origine de diverses applications industrielles, commerciales et médicales[9].

Le dodécylsulfate de sodium (SDS) est un tensioactif anionique qui a des propriétés intéressantes grâce à la coexistence d'un groupement sulfonate et une chaîne alkyle de caractère très différent. Il est utilisé dans les produits humectants, détergents, domestiques, industriels... [10].

L'hexadécyltriméthylammoniumbromide (HDTMA) est un surfactant cationique qui possède une tête d'ammonium quaternaire et un bromure comme contre-ion. La queue de ce tensioactif est une chaîne carbonée constituée de 16 atomes de carbones.

Lorsque les polymères et les tensioactifs coexistent dans un même milieu, ils peuvent interagir et offrir des propriétés bénéfiques ou bien qui cause des problèmes indésirables. Cette interaction se traduit par une association spécifique et la formation de structures originales et nouvelles des complexes qui peuvent aboutir à des effets synergiques [11].

Plusieurs formulations tirent profit de la forte interaction électrostatique entre les polyélectrolytes et tensioactifs de même signes ou de signes opposés qui donne naissance à des complexes [12].

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement en solutions aqueuses du copolymère cmc-AM-4VP avec le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le HDTMA. En addition, l'étude de la nature de complexe formé par cette interaction à température constante ($T=25^{\circ}\text{C}$) en présence et en absence du sel.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres :

- Le chapitre I est une étude bibliographique sur les polyélectrolytes, les tensioactifs et l'interaction entre les deux dans un milieu aqueux.
- Le chapitre II est consacré aux différentes techniques expérimentales utilisées.
- Le chapitre III résume la synthèse et caractérisation du copolymère cmc-AM-4VP.
- Le chapitre IV rassemble les résultats de l'étude physico-chimique de ces mélanges en solutions aqueuses réalisée par deux méthodes (conductimétrie et viscosimétrie).

Références

- [1] Alexander-Katz A, Leibler L (2009). *Soft Matter J* 5:2198–2207.
- [2] Djaadi H (2012). Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.
- [3] Jin H, An Q, Zhao Q, Qian J, Zhu M (2010). *Membrane Science J* 347:183-192.
- [4] Shyluk WP (1969). *PolymerSci J* 7:24-33.
- [5] Toral M.I., Ríos H.E (2009). *EuropeanPolymer J* 45 :730-737.
- [6] Chetouani K, Medjahed K, Sid Lkhdar E, Hammouti B, Mansri A (2004). *corrosion science J* 46 :1421-2430.
- [7] Kapoor J.N, Mathur D.P (1983). *Fert.News.* 28: 40
- [8] Pfefferkorn E J. *Colloid Interface Sci.* (1999).216: 197.
- [9] Thomas H.G, Lomakin A, Blankschtein D, Benedek G.B, Langmuir (1997). *Growth of mixed nonionic micelles* 13:209–218.
- [10] Salager J.L (2002) *surfactif type et usage.* Mérida, Vénézuéla.
- [11] Bruno j (2000). Thèse de Doctorat, Université de Paris, France.
- [12] Bouras B (2008). Mémoire de Magistère, Université de Tlemcen, Algérie.



**SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE**

I. les polyélectrolytes

I.1.Introduction

Les polyélectrolytes sont des polymères possédant de nombreux groupes ionisables. La combinaison du comportement des polymères et des électrolytes leur confère un certain nombre de propriétés utiles, mais pose également des problèmes de caractérisation.

En solution, les polyélectrolytes sont composés : Des chaînes polymères chargées appelées macroions et de contre ions de charges opposées à celle du polymère.

Les polyélectrolytes ont de nombreuses applications dans des domaines tels que le traitement des eaux comme agents de floculation, les suspensions céramiques comme agents dispersants et les mélanges de béton comme super plastifiants. En outre, de nombreux shampooings, savons et cosmétiques contiennent des polyélectrolytes. Certains polyélectrolytes sont également ajoutés aux produits alimentaires, par exemple, comme revêtements alimentaires et agents de démoulage.

Les polyélectrolytes sont classés selon leur origine comme:

- Polyélectrolytes naturels.
- Polyélectrolytes synthétiques.
- Les biopolymères modifiés chimiquement.

I.2. Concentration critique de recouvrement

En régime dilué les chaînes sont isolées. L'augmentation de la concentration entraîne une répulsion entre les chaînes qui vont se rapprocher jusqu'à atteindre la concentration critique de recouvrement C^* [1]. Elle peut être calculée par l'expression suivante [2]:

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

$[\eta]$: représente la viscosité intrinsèque du polymère.

La figure qui suit (Fig. I.1) représente Comportement d'une solution de polymères en fonction de sa concentration.

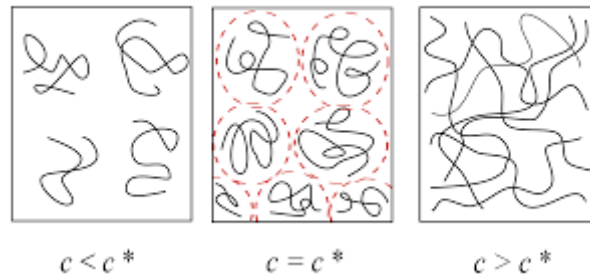


Figure I.1: Comportement d'une solution de polymères en fonction de la concentration:

- $C < C^*$: Solution diluée de polymères
- $C = C^*$: Concentration de recouvrement
- $C > C^*$: Solution semi – diluée de polymères [3]

I.3. Caractéristiques des polyélectrolytes

Grâce à leurs charges, les polyélectrolytes font intervenir de nouveaux paramètres électrostatiques.

I.3.1. Longueur de Bjerrum l_B

C'est la distance d'équilibre fixée par la compensation entre l'énergie électrostatique et l'énergie thermique $K_B T$, où c'est la longueur caractéristique au-delà de la quelle l'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires devient inférieure à $K_B T$ [4].

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 K_B T} \quad (I.2)$$

e : la charge de l'électron.

ϵ_r : la constante diélectrique relative ($\epsilon_r=78.5$ pour H_2O à $25^\circ C$)

ϵ_0 : la permittivité diélectrique du vide.

K_B : la constante de Boltzmann.

T : la température absolue.

l_B Vaut 0.712nm dans l'eau à une température de 20°C.

I.3.2. Longueur d'écran de Debye

La longueur d'écran de Debye κ^{-1} détermine la distance maximale au dessous de laquelle l'atmosphère ionique de la solution ne perturbe pas de façon appréciable le champ électrique créé autour d'une charge ponctuelle i par une autre charge j distances de r [5].

$$\kappa^2 = 4\pi l_B I \quad (I.3)$$

Où I est la force ionique donnée par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (I.4)$$

z_i et C_i sont respectivement la valence et la concentration de l'espèce i.

I.3.3. Paramètre de charge

Ce paramètre est défini par le rapport suivant :

$$\xi_c = \frac{l_B}{I} \quad (I.5)$$

r : est la distance curviligne entre deux charges consécutives et l_B est longueur de Bjerrum.

I.3.4. Longueur de persistance

Les interactions électrostatiques entre les chaînes polyélectrolytes sont à l'origine de la longueur de persistance L_e qui s'additionne à la longueur de persistance intrinsèque L_0 .

$$L_T = L_0 + L_e \quad (I.6)$$

L_T : la longueur de persistance totale.

I.3.5. Influence du sel ajouté

L'addition d'un sel (comme le NaCl par exemple) à une solution de Polyélectrolyte écrante les interactions électrostatiques.

De nombreuses études, ont montré la disparition progressive du maximum d'intensité diffusée lorsque la concentration en sel augmente.

Quand on a un écrantage total des interactions électrostatiques, le comportement du polyélectrolyte rejoint ainsi celui d'un polymère neutre [6].

I.3.6. Applications

Le caractère chargé des polyélectrolytes (PE) est souvent responsable de leur grande particularité en solution, et de par leur aptitude à complexer des tensioactifs, des macromolécules et des particules colloïdales (de charges opposées).

Ils sont utilisés dans plusieurs domaines notamment dans l'industrie tels que l'industrie cosmétique, l'industrie agroalimentaire, l'industrie pétrolière et aussi l'industrie papetière. Ils sont aussi utilisés dans le domaine du traitement des eaux.

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 [7].

II. La Carboxyméthylcellulose

II.1. Définition

La carboxyméthylcellulose (cmc) est un gel d'origine synthétique. C'est le produit de réaction de l'acide monochloroacétique sur la cellulose alcaline. Il est généralement commercialisé sous forme de sel de sodium qui est une poudre blanche, granuleuse, inodore et insipide [8].

La carboxyméthylcellulose de sodium (Nacmc) est connu dans le commerce sous plusieurs noms différents, y compris la gomme de cellulose, le glycolate de cellulose de sodium, le carboxyméthocel et le collocal. Les deux premiers sont utilisés comme

désignations commerciales générales; les deux autres sont des noms commerciaux pour des types spécifiques vendus par des producteurs individuels [9].

Sa structure est représentée sur la figure suivante, où R représente -H ou -CH₂CO₂Na.

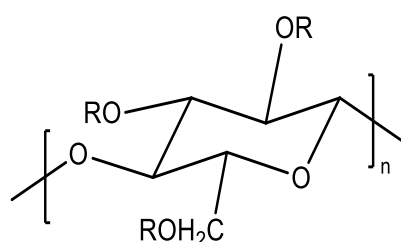


Figure I.2 : Structure chimique de la carboxyméthylcellulose (cmc)

Les propriétés physiques de la cmc dépendent largement du :

- Degré de polymérisation (DP).
- Degré de substitution (DS), qui est défini comme le nombre moyen de groupes CH₂COONa par monomère. Il peut prendre une valeur maximum de 3 [10].
- La substitution molaire (MS), qui est le nombre de moles de substituants par unité de répétition [11].

II.2. Applications

La carboxyméthylcellulose est un polyélectrolyte anionique soluble ou dispersible dans l'eau ou des solutions alcalines [9] pour former des solutions hautement visqueuses avec de vastes applications dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique, cosmétiques, du papier et d'autres industries [12]. Par exemple, la carboxyméthylcellulose de sodium est largement utilisé comme modificateur de rhéologie dans les dentifrices et shampooings courants, comme film formateur dans les traitements textiles et pour empêcher la redéposition des salissures éliminées par les détergents lors du lavage des tissus [10].

III. Le poly (4-vinylpyridine)

III.1. Définition

Le poly (4-vinylpyridine) (P4VP) appartient à la famille des polymères vinyliques. Il possède des propriétés chimiques importantes grâce à l'atome d'azote du noyau aromatique.

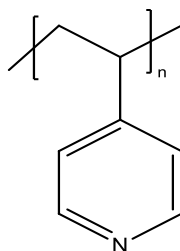


Figure I.3 : Structure du P4VP

On peut obtenir ce polymère par la polymérisation radicalaire ou anionique du monomère 4-vinylpyridine.

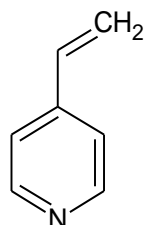


Figure I.4 : Structure du 4-vinylpyridine

La polymérisation radicalaire comporte trois étapes :

- L'amorçage : formation des radicaux et la réaction de ces derniers avec les premiers monomères.
- La propagation : croissance des radicaux à chaque addition de monomère, ce qui implique la création de nouveaux radicaux de même nature mais avec différentes tailles.
- La terminaison : disparition des radicaux par couplage ou par dismutations.

Le poly (4-vinylpyridine) est un polymère neutre et insoluble dans l'eau à $\text{pH} \geq 7$. En présence des protons, il devient chargé et hydrosoluble [13].

Le caractère basique du noyau pyridinique rend possible diverses réactions de modification sur le P4VP notamment celles avec les acides et les agents quaternisants [14].

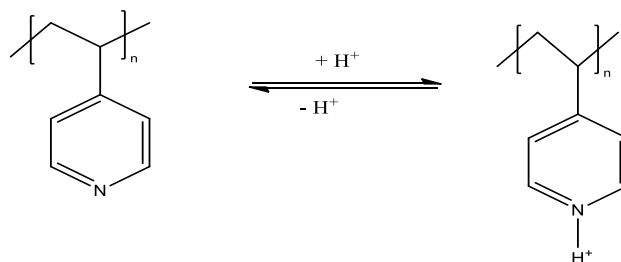


Figure I.5 : Structure chimique des poly (4-vinylpyridine) (s) en absence et en présence des protons H^+

III.2. Applications

- Utilisé comme support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction.
- On peut fabriquer des membranes à base des P4VP [15].
- Les copolymères dérivés des vinylpyridines ont des utilisations dans les produits synthétiques, dans les caoutchoucs et dans la teinture des fibres acryliques.
- Les polyélectrolytes à bases des émulsifiants VP sont utilisés comme flocculants, échangeurs d'ions ou émulsifiants [16].
- Les P4VP possèdent une très bonne conductivité et une excellente résistance thermique [15].

IV. Les polyacrylamides

IV.1. Rappels sur le polyacrylamide (PAM)

L'acrylamide possède les propriétés caractéristiques de la fonction amide (hydrolyse, estérification, déshydratation, condensation avec les aldéhydes) et celles du groupement vinylique (réaction de polymérisation, d'addition et de copolymérisation) [14].

Il se présente sous la forme de cristaux blancs pailletés, qui se subliment lentement à la température ambiante. Il est très soluble dans l'eau (215,5 g / 100 ml à 30°C) et soluble dans de nombreux solvants organiques.

Tableau I.1 : Les principales caractéristiques physiques de l'acrylamide

| Masse molaire | Point de fusion | Point d'ébullition | Densité | Point d'éclair |
|---------------|-----------------|---------------------|---------|----------------|
| 71,08 g/mol | 84,5°C | 125°C sous 3,33 kPa | 1,122 | 138°C |

L'acrylamide peut se polymériser par deux voies anioniques et radicalaires. Cette polymérisation peut se faire en masse, en solution, en suspension, en émulsion inversée et par précipitation.

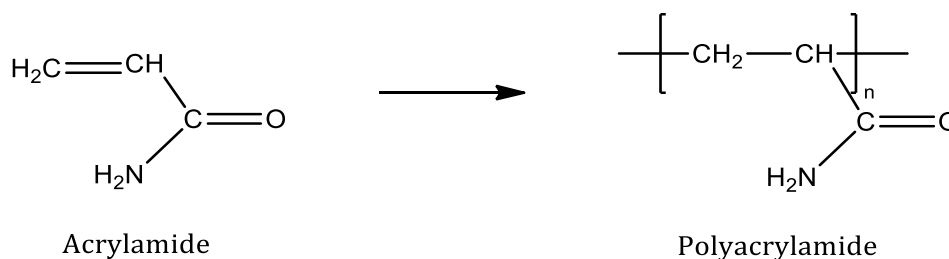


Figure I.6 : Polymérisation de l'acrylamide

IV. 2.Applications

Les polyacrylamides (PAM) présentent des grandes importances technique et académique, leurs plus grandes applications industrielles sont dues à leur solubilité dans l'eau [17]. Les usages les plus importants du PAM sont :

- Des flocculants des minéraux.
- Additifs en papier.
- Agents épaississants.
- Utilisés dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires et la récupération assistée du pétrole [17].

V. Les surfactants ou les tensioactifs

V.1. Généralités sur les tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules qui possèdent des propriétés spécifiques: détergentes, mouillantes et solubilisantes, etc..., grâce à leur structure amphiphile.

Une molécule tensioactive se définit par la présence de deux parties de polarités différentes :

- Une partie hydrophile, polaire « qui comporte des hétéroatomes (O, P, S ou N) ».
- Une partie hydrophobe, apolaire « constituée par une chaîne hydrocarbonée aliphatique ancrée sur le groupe polaire directement ou par l'intermédiaire d'un noyau aromatique.

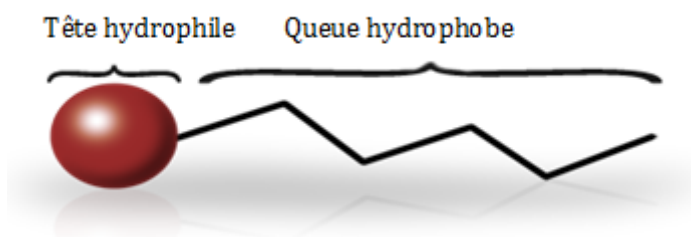


Figure I.7 : Représentation d'un tensioactif

V.2. Classification

Dans la littérature, les surfactants se classifient d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau :

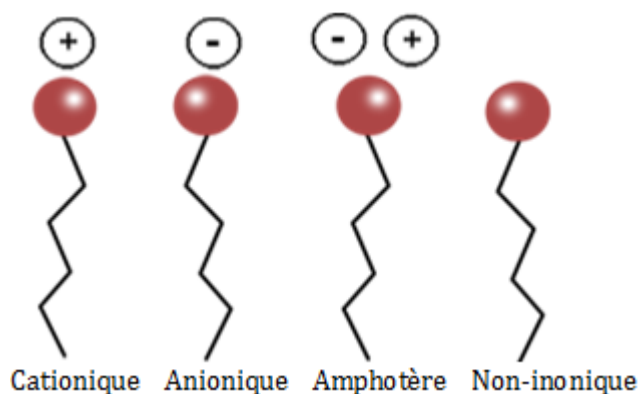


Figure I.8 : Les différents types de tensioactifs

Le tableau suivant explicite ces différents types de tensioactifs (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire
[18]

| Surfactants | Quelques exemples | Principales propriétés et applications |
|---------------------------------------|---|---|
| Anioniques | sulfonates (RSO ₃ ⁻) carboxylates (RCO ₂ ⁻) savons (RCOO ⁻) | agents nettoyants et agents moussants |
| Cationiques | amines (R ₃ NH ⁺) ammoniums quaternaires (R ₄ N ⁺) esters d'ammonium quaternaire | adoucissants textiles émulsionnants, bactéricides shampoings |
| Zwitterioniques (Amphotère) | Bétaïnes phospholipides | Moussants détergents peu irritants (hygiène corporelle) |
| Non ioniques | Ethoxylates polyols alkylpolyglucosides (APG) | Emulsifiants, mouillants, non irritants (produits de soin de la peau) |

V.3. Propriétés des tensioactifs

V.3.1. Adsorption aux interfaces

Les molécules tensioactives ont tendance à s'orienter et à se concentrer, aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives, ce qui provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées. Cette diminution dépend de la concentration en tensioactif à l'interface et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante.

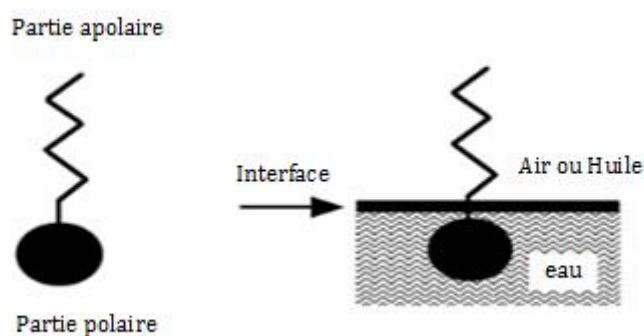


Figure I.9 : Adsorption des tensioactifs à l'interface

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables de la dispersion et du mouillage.

V.3.2. Auto agrégation ou micellisation

Un composé tensioactif en solution aqueuse diluée s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air et à partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée. Pour des concentrations supérieures, les molécules de tensioactif en excès s'auto-associent en solution sous forme d'agrégats appelés micelles. Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau.

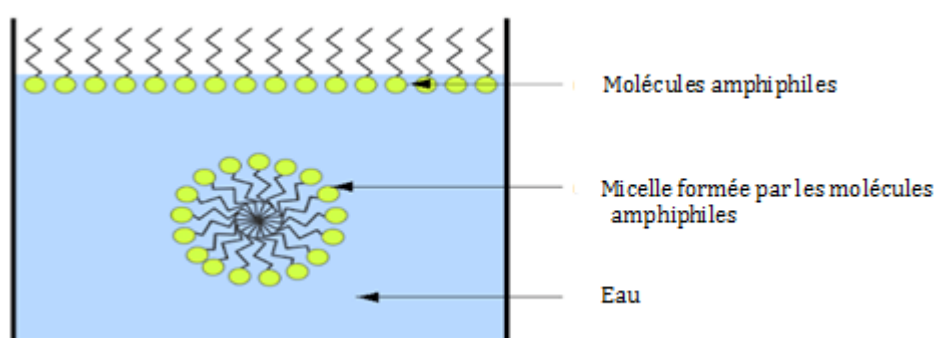


Figure I.10 : Phénomène de micellisation

Le type d'agrégats formés est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration, mais également du rapport des tailles de la partie hydrophobe et de la partie hydrophile [19].

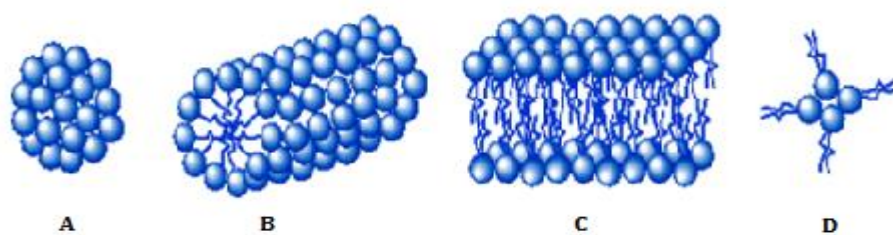


Figure I.11 : Structure des agrégats formés à partir de molécules tensioactives

(A) micelle sphérique, (B) cylindrique, (C) structure en bicouche,
(D) micelle sphérique inverse.

V.4. La concentration micellaire critique

Un comportement de micellisation est mis en évidence à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC). Cette dernière est définie comme étant la concentration au-dessus de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse. La valeur de cmc est caractéristique du tensioactif : elle dépend de sa nature chimique (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température.

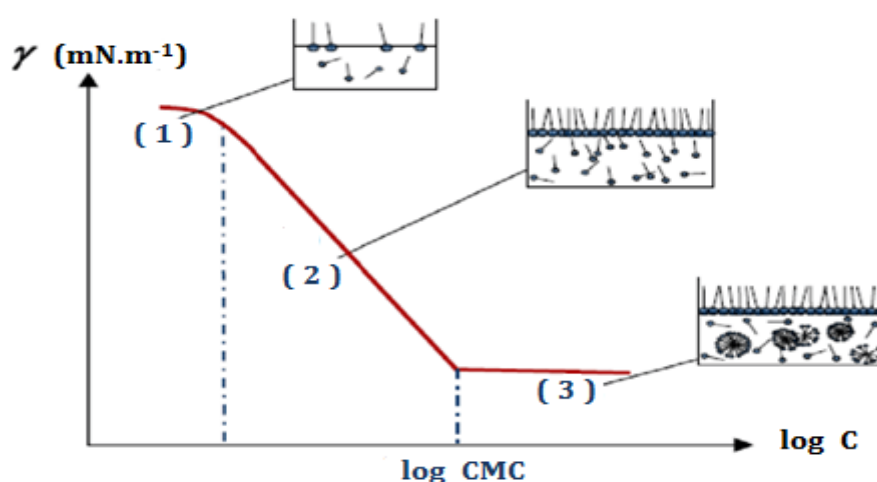


Figure I.12 : Etapes successives de l'agrégation des surfactants dans l'eau et leurs Comportement à différentes concentrations.

Le changement rapide des propriétés physico-chimiques du système tensioactif au voisinage de cette concentration critique, est exploité pour déterminer cette grandeur expérimentalement par diverses méthodes [19].

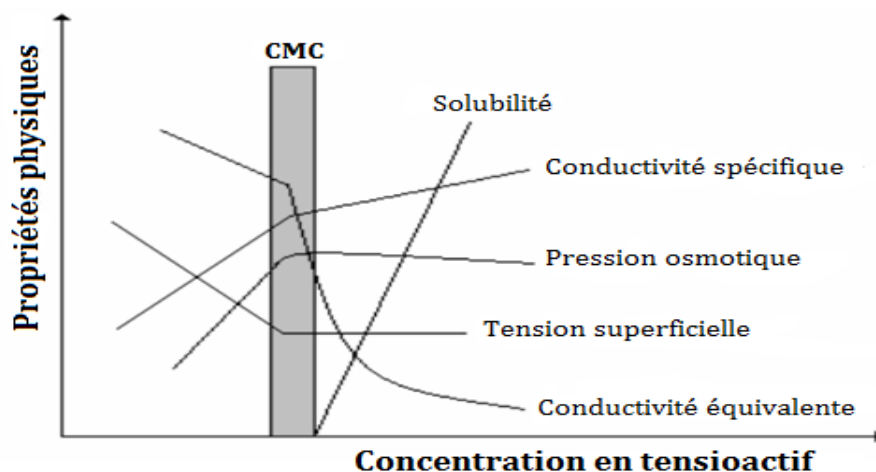


Figure I.13 : Evolutions de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs.

Il existe plusieurs paramètres influençant la cmc tels que la température, le nombre d'atomes de carbones de la chaîne hydrophobe, la nature de la tête polaire, la présence d'électrolyte (la force ionique du milieu), la nature du contre ion [20].

D'autres facteurs interviennent aussi sur la cmc, comme la pression et la présence de traces d'impuretés [21].

V.5. Les tensioactifs utilisés

V.5.1. dodécyl sulfate de sodium

Le dodécyl sulfate de sodium noté SDS est un composé ionique. Sa formule est $C_{12}H_{25}SO_4 \cdot Na^+$ et sa structure est schématisée dans la figure suivante :

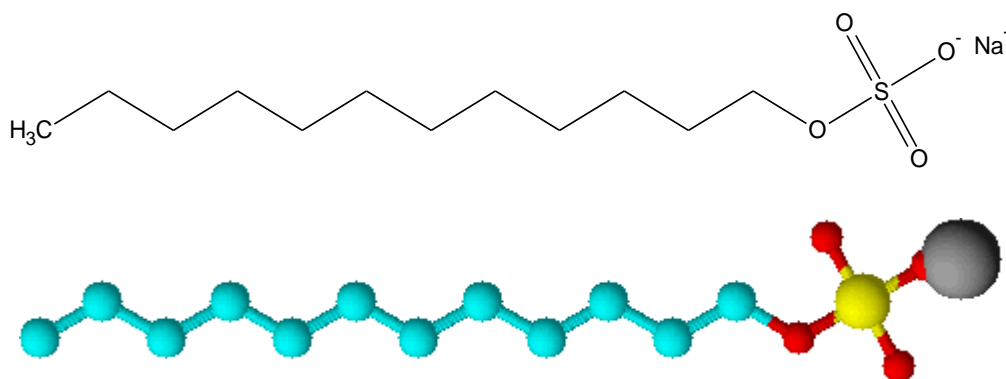


Figure I.14 : Structure de dodécylsulfate de sodium (SDS)

Le SDS est un tensioactif anionique, largement utilisé dans les produits industriels et domestiques grâce à ses propriétés détergentes, moussantes et humectantes. Il est utilisé dans l'industrie alimentaire mais aussi comme agent dispersant dans les formulations cosmétiques.

Tableau I.3 : Quelques propriétés de SDS [22,23].

| Masse molaire | Masse volumique | T° fusion | Valeur de CMC à | | | Nombre d'agrégation |
|---------------|------------------------|--------------|-----------------|---------|---------|---------------------|
| | | | 25°C | 30°C | 40°C | |
| 288,372 g/mol | 1,01 g/cm ³ | 204 à 207 °C | 8.67 mM | 8.98 mM | 9.05 mM | 64 |

V.5.2.L' hexadécyltriméthylammoniumbromide (HDTMA⁺Br⁻)

L' hexadécyltriméthylammoniumbromide (HDTMA⁺Br⁻) ou autrement dit cetyltriméthylammoniumbromide(CTAB) est un surfactant cationique qui possède une tête d'ammonium quaternaire et un bromure comme contre-ion. En effet, la queue de ce tensioactif est une chaîne carbonée constituée de 16 atomes de carbones. Il est soluble dans l'eau à température T_{ambiante} à tout pH. Sa structure est représentée dans la figure qui suit :

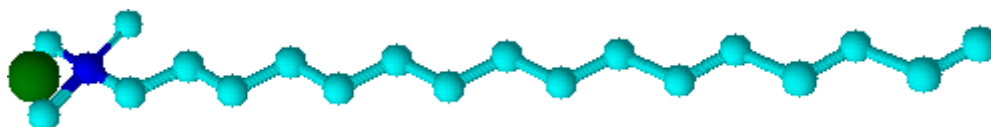
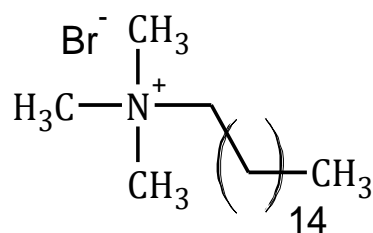


Figure I.15 : Structure de L' hexadécyltriméthylammoniumbromide (HDTMA)

Le HDTMA est l'un des tensioactifs les plus étudiés qui est utilisé dans de nombreux domaines par exemple, catalyse micellaire, médecine et détergence [24]. Le tableau I.4 regroupe quelques propriétés de ce tensioactif.

Tableau I.4 : Quelques propriétés de HDTMA [23]

| Formule chimique | Masse molaire | T° fusion | Valeur de CMC à | | | Aspect |
|-------------------------------------|---------------|--------------|-----------------|---------|---------|----------------|
| | | | 25°C | 30°C | 40°C | |
| C ₁₉ H ₄₂ BrN | 364,45 g/mol | 237 à 243 °C | 0.96 mM | 0.99 mM | 1.09 mM | poudre blanche |

VI. Interaction polymère-tensioactif

VI.1.Introduction

Les polymères et les tensioactifs sont souvent associés dans les formulations industrielles afin de capitaliser sur leurs propriétés caractéristiques individuelles [25].

Ces systèmes sont importants dans la fabrication d'une large gamme de produits: alimentaires, détergents, pharmaceutiques, cosmétiques, adhésifs, colles, peintures et revêtements... ceci en raison de leurs capacités a amélioré quelques propriétés telles que la viscosité et la solubilité.

Les principales forces motrices responsables de l'association dans les mélanges Polyélectrolyte – surfactant sont les interactions électrostatiques et hydrophobes qui existent entre les molécules de surfactant, les molécules de polymère et / ou les interactions coopératives des chaînes de polymère et de surfactant résultant soit des associations hydrophobes des fractions hydrophobes polymères et la queue hydrophobe du tensioactif, ou de forces coulombiens attractives entre les charges opposées du polymère et du tensioactif ionique[25].

VI.2. Concentration d'agrégation critique et de saturation des chaînes

- La concentration d'agrégation critique (CAC ou C_1) est la concentration seuil à partir de laquelle l'interaction entre le surfactant et le polymère se produise, c'est-à-dire la formation de micelles liées au polymère. La CAC est plus faible que la CMC [26].
- La concentration de saturation (X_2) est la concentration en tensioactif pour laquelle le polymère est saturé de tensioactifs (début de formation de micelles libres non liées au polymère).

VI.3. Paramètres influençant la complexation polyélectrolyte-tensioactif

- La concentration en Polyélectrolyte [4].
- La concentration en tensioactif [27].
- La force ionique et la température.
- La densité de charge du Polyélectrolyte.
- Le caractère hydrophobe du tensioactif.
- Les forces attractives additionnelles entre le polyélectrolyte et les micelles de tensioactif.

Références

- [1] De Gennes PG, Pincus P, Velasco RM, Brochard F (1976). *Phys J.* 12:1461-1473.
- [2] FrishHL, Simha R (1956) *the Viscosity of Colloidal Suspension and Macromolecular Solution.* 3^{ème}ed, New York.
- [3] Marlière C (2013). *Thèse de Doctorat, Université Parisest, France.*
- [4] Bouras B (2008). *Mémoire de Magistère, Université de Tlemcen, Algérie.*
- [5] Tennouga L (2007). *Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.*
- [6] BENAHMED H (2012). *Thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ de Tlemcen, Algérie.*
- [7] Gallant C (2003). *Thèse de Doctorat, Université de Paris, France.*
- [8] Bousba-Bazid S (2015). *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, Algérie.*
- [9] Hollabaugh CB, Leland HB, Peterson WA (1945). *Industrial and Engineering Chemistry J.* 37:943-947.
- [10] Lopez CG, Rogers SE, Colby RH, Graham P, Cabral JT (2014). *Polymer Science J.* 53 : 492-501.
- [11] Lepage E (1997). *Thèse de Maître ès science Université de Laval, Québec.*
- [12] Duhoranimana E, Karangwa E, Lai L, Xu X, Yu J, Xia S, Zhang X, Muhoza B, Habinshuti I (2017). *Food Hydrocolloids J.* 69 :111-120.
- [13] Mansri A. Tennouga L. Desbrières J (2008). *Polymer Bulletin J.* 61: 771-777.
- [14] Bouras B (2013). *Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.*
- [15] Jian HQ, Yan WZ, Ya TZ, Hao QZ, Jin DL (2010). *Colloid and Interface Science J.* 354: 152–159.

- [16] Djamaa Z (2014). Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.
- [17] Baaba O (2012). Mémoire de Magistère, Université de Tlemcen, Algérie.
- [18] Rondel C (2009). Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France.
- [19] Naous M (2010). Mémoire de Magistère, Université d'Oran, Algérie.
- [20] Malliaris A, Moigne J, Sturm J, Zana R (1985). *PhysChem J.* 89: 2709-2713.
- [21] Nishikido N, Yoshimura N, Tanaka M, Kaneshina S (1980). *Colloid and Interface Science J.* 78:338-346.
- [22] Bekkouche M (2008). Mémoire de Magistère, Université de Tlemcen, Algérie.
- [23] Abram T, Chfaira R (2015). *Mater Environ Sci J.* 6 : 491-498.
- [24] Campanelli AR, Scaramuzza L (1986). *Acta Cryst J* 42:1380-1383.
- [25] Tennouga L, Medjahed K, Mansri A, Desbrières J (2012). *Polymer Bulletin J.* 70 :97-103.
- [26] Akrim B (1997). Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France.
- [27] Radeva T (2001) *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*. 1^{ère} ed, Dekker.



**TECHNIQUES
EXPERIMENTALES**

I. Introduction

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés chimiques et physico-chimiques de nos copolymères à savoir :

- La spectroscopie infrarouge (IR) pour détecter les groupements structuraux présents.
- La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure minéralogie des copolymères.
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) pour suivre le comportement thermique des copolymères.
- La viscosimétrie et la conductimétrie pour étudier les propriétés physico-chimiques des copolymères et des tensioactifs.

II. Viscosimétrie

II.1. Rappels

La viscosimétrie est une méthode empirique utilisée pour la détermination des masses macromoléculaires des polymères. C'est la technique la plus utilisée à cause de la rapidité et la simplicité de sa mise en œuvre et de ces performances expérimentales.

Deux types de viscosimètres sont utilisés généralement :

- Le viscosimètre à capillaire type Ubbelohde.
- Le viscosimètre à cylindre coaxial [1].

II.2. Les différentes expressions de viscosité

On désigne par η la viscosité de la solution (viscosité absolue η_{ab} ou dynamique). Son unité est le poise « dyn. Sec / cm² ou g/ Sec. cm ».

η et η_0 (du solvant pur) sont calculées à partir de la viscosité cinématique $\eta_{ciné}$ qui découle de la loi de poiseuille.

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta}{\rho} = K.t \quad (II.1)$$

Avec : ρ est la densité de solvant, K est une constante du capillaire et t le temps d'écoulement de la solution.

L'unité de la $\eta_{ciné}$ est le stockes.

Il existe d'autres expressions de viscosité définies par:

- la viscosité relative

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{sans unité}) \quad (\text{II.2})$$

- la viscosité spécifique

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{sans unité}) \quad (\text{II.3})$$

- la viscosité réduite

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot C} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{dl/g ou ml/g}) \quad (\text{II.4})$$

- la viscosité inhérente

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{dl/g ou ml/g}) \quad (\text{II.5})$$

- la viscosité intrinsèque

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{dl/g ou ml/g}) \quad (\text{II.6})$$

Où C est la concentration du polymère en g/dl ou en g/ml.

II.3. Relation entre la viscosité et la masse moléculaire

La relation empirique proposée par Staudinger est la suivante :

$$[\eta] = Cste \cdot M \quad (\text{II.7})$$

Mark a publié une relation qui généralise la précédente.

$$[\eta] = kM^a \quad (\text{II.8})$$

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

La masse viscosimétrique d'un échantillon polydisperse peut être évaluée facilement à partir de la mesure de sa viscosité intrinsèque, après avoir déterminé k et a de la relation de Mark-Houwink [2].

$$[\eta] = k \cdot \overline{M}_v^a \quad (\text{II.9})$$

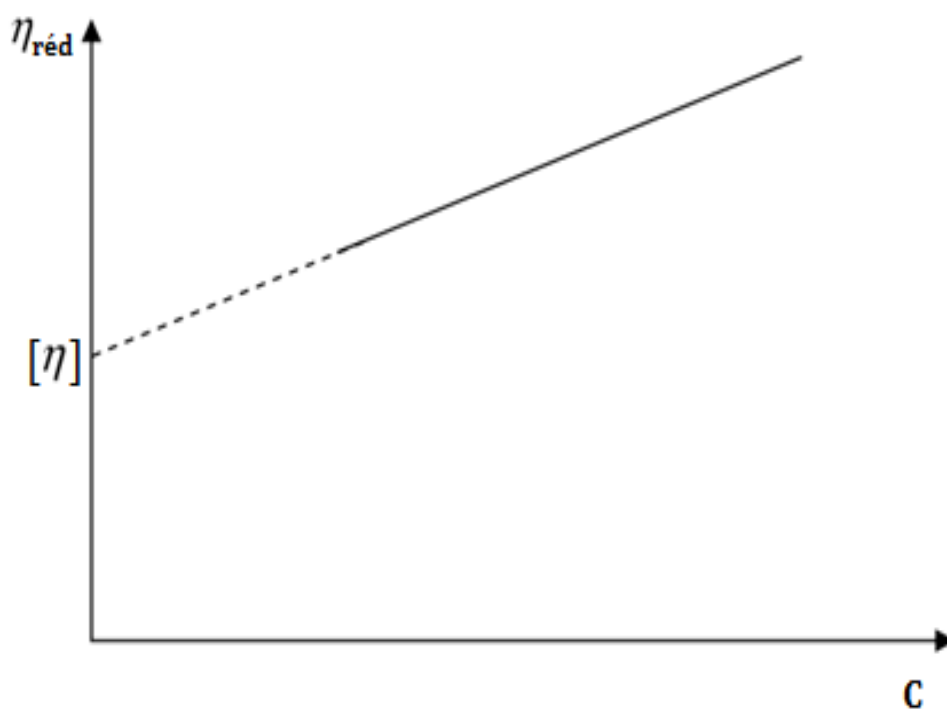


Figure II.1: Détermination graphique de la viscosité intrinsèque

II.4.Appareillage

Les mesures viscosimétrique dans notre travail ont été effectuées en utilisant un viscosimètre capillaire type Ubbelohde à écoulement de poiseuille

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



Figure II.2 : Viscosimètre à capillaire type Ubbelhode

III. Conductimétrie

III.1. Introduction

La conductimétrie est une méthode d'analyse qui repose sur le pouvoir conducteur des électrolytes. Une solution ionique conduit le courant électrique grâce aux porteurs de charges (les ions). Les cations se déplacent dans le sens du courant électrique, tandis que les anions se déplacent en sens contraire.

III.2. fonctionnement d'un conductimètre

Le conductimètre est un appareil qui mesure la résistance R de la solution piégée dans la cellule de mesure. Cette dernière est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface (S), distantes d'une longueur (L). Ces plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine[3].

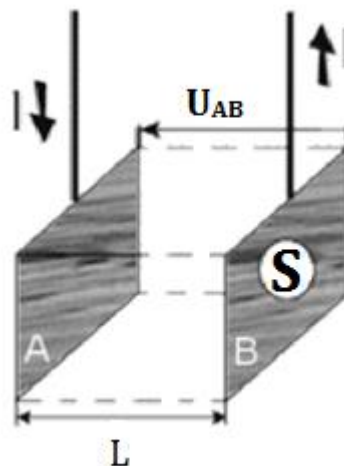


Figure II.3 : Schéma d'une cellule électrolytique

En appliquant une différence de potentiel aux électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les cations migrent vers la cathode et les anions vers l'anode. Il y a accumulation de charges négatives autour de l'anode et de charges positives autour de la cathode ce qui va créer un champ électrique antagoniste opposé au mouvement initial des ions[4].

III.3. Conductance et résistance

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

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\Omega) \quad (\text{II.10})$$

Le rapport $\frac{L}{S}$ est appelé constante de cellule K (m^{-1} ou cm^{-1}).

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

La conductivité notée σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$) est l'inverse de la résistivité, tandis que la conductance G est l'inverse de la résistance.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{K} \quad (\Omega^{-1} \text{ ou } \text{s}) \quad (\text{II.11})$$

Où :

R : résistance de la solution.

K : constante de cellule.

σ : Conductivité de la solution.

III.4. Conductivité spécifique

La conductivité spécifique (σ) mono électrolyte en solution diluée est égale à la somme des conductivités de toutes les espèces ioniques présentes en solution.

$$\Sigma = \sum_i \sigma_i \quad (\text{II.12})$$

$$\text{D'où:} \quad 1000\sigma = \sum_i C_i \lambda_i \quad (\text{II.13})$$

λ_i : Conductivité molaire ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Pour un Polyélectrolyte en solution diluée, en absence de sel et en supposant un taux d'ionisation des charges égal à l'unité, on pourrait écrire l'approximation suivante :

$$1000 \sigma = (\lambda_c + \lambda_p) \times C_M \quad (\text{II.14})$$

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

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

L'expression (II.14) suppose que toute charge portée par le polymère contribue à la conductivité de la solution, tout comme un contre-ion, et on néglige les effets liés à l'expansion de la chaîne.

III.5. Appareillage

Tous nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Radiometer, MeterLab, CDM 210. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$. La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité soit celle de la conductivité de la solution.



Figure II.4 : Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique

IV. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

IV.1.Principes

Il s'agit d'une méthode d'analyse de routine dans de très nombreux laboratoires qui permet de tester la pureté d'une substance, ou pour obtenir des informations structurales.

Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire. Les possibilités d'applications de l'infrarouge se sont développées depuis l'apparition des appareils à transformée de Fourier (IRTF) qui permettent l'accumulation et le moyennage de spectres successifs d'un même échantillon.

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

IV.2.Appareillage

Concernant notre travail, les spectres d'absorption Infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre de type Agilent Technologies Cary 600 Série FTIR spectromètre.



Figure II.5 : Spectrophotomètre Infra-Rouge à transformée de fourrier (FTIR) de type Agilent Technologies Cary 600

V. Analyse thermogravimétrique (ATG)

V.1.Principes

L'analyse thermique est une série de techniques qui a pour objet la caractérisation de matériaux par l'étude d'une grandeur physique ou chimique en fonction de la température et du temps.

Les techniques d'analyse thermique les plus utilisées sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la thermogravimétrie (ATG).

L'ATG consiste à suivre la perte en poids d'un échantillon en fonction de la température. L'utilisation de cette analyse dans l'application des polymères se résume à l'étude de leurs stabilités et de leurs décompositions.

V.2.Appareillage

L'appareil utilisé dans ce travail est de marque TA Q600, L'analyse a été réalisée entre 50 et 600°C à 10°C par minute, sous air et sous une pression de 1 bar.



Figure II.6 : Appareil TGA (TA Q600)

VI. Diffraction des rayons X (DRX)

VI.1. Principes

La DRX est une technique basée sur la diffusion des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffusion s'effectuant sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle θ entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon.

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation suivante [5]:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.15})$$

Où λ correspond Longueur d'onde du rayonnement utilisé exprimée en nm, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire exprimé en Å, n l'ordre de réflexion et θ l'angle de diffraction en ($^{\circ}$).

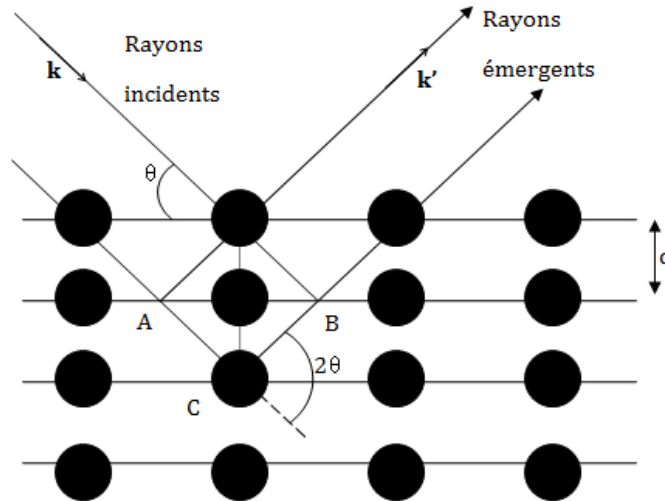


Figure II.7: Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X

VI.2.Appareillage

Les diffractogrammes DRX dans le présent travail sont enregistrés à l'état solide en utilisant un diffractomètre de rayon X de type Rigaku appartenant à notre laboratoire « LAEPO ».



Figure II.8 : Diffractomètre de rayon X Rigaku

Références

- [1] Tennouga L (2007). Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.
- [2] Champetier G, Monnerie L (1969) Introduction à la Chimie Macromoléculaire. Paris.
- [3] Bouras B (2008). Mémoire de Magistère, Université de Tlemcen, Algérie.
- [4] Benmansour K (2004). Thèse de Doctorat Université de Tlemcen, Algérie.
- [5] Mebarki Z (2018). Mémoire de Master Université de Tlemcen, Algérie.



SYNTHESE ET
CHARACTERISATION

I. Synthèse

I.1. Produits utilisés

- La carboxyméthylcellulose (cmc) utilisée est fournie par PROLABO, ses caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.1: Caractéristiques de la carboxyméthylcellulose de sodium

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

- L'acrylamide (AM) utilisé est fourni par la société Chemika. Sa masse molaire est de 71,08 g/mole. Il est utilisé sans aucune autre purification.

- La 4-vinylpyridine (4VP) est distillée sous vide sur de la potasse et à l'abri de la lumière. La distillation se fait en présence d'hydroquinone pour empêcher la polymérisation. Son usage doit être immédiat. C'est un composé qui perd très facilement sa transparence au profit d'une coloration jaune, même à très basses températures (-18 °C). La 4VP est nocive et ses vapeurs irritent la peau, les yeux et les voies respiratoires.

- Le persulfate d'ammonium (APS) est utilisé comme amorceur. Sa masse molaire est de 228,2 g/mole. Il est fourni par la société Aldrich.

- L'eau bidistillée est utilisée comme solvant, son pH est de l'ordre de 6.

I.2. Préparation des copolymères

Cette synthèse a été effectuée par modification de la carboxyméthylcellulose (cmc) par l'acrylamide (AM) et/ou le 4-vinylpyridine (4VP).

Dans un ballon de 100 mL, une masse de 2g de cmc est dissoute dans 50ml d'eau. Puis, chauffer le mélange sous agitation pendant 30 minutes. Dans un bécher contenant 25 mL d'eau distillée, dissoudre une quantité de monomère d'acrylamide et/ou 4-vinylpyridine « purifié et séché ». Mélanger les deux solutions avec agitation jusqu'à la

dissolution complète. Dans un tube à hémolyse dissoudre 0,01 g d'APS (persulfate d'ammonium) dans 5 mL d'eau distillée. Ajouter ensuite cette solution d'APS au mélange précédent et agiter pendant 5 min. Porter à reflux le mélange jusqu'à l'obtention d'un gel «solution très visqueuse». Précipiter ce dernier dans un volume d'éthanol. Filtrer et sécher le produit final. Nous avons préparé deux (02) copolymères à base de carboxyméthylcellulose (cmc) par l'acrylamide (AM) et/ou le 4-vinylpyridine (4VP). Ces derniers sont notés : cmc-AM et cmc-AM-4VP.

II. Caractérisation

La caractérisation des produits obtenus a été effectuée par plusieurs méthodes à savoir l'analyse thermogravimétrique (ATG), Spectroscopie infrarouge (FTIR) et Diffraction des rayons X (DRX).

II.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

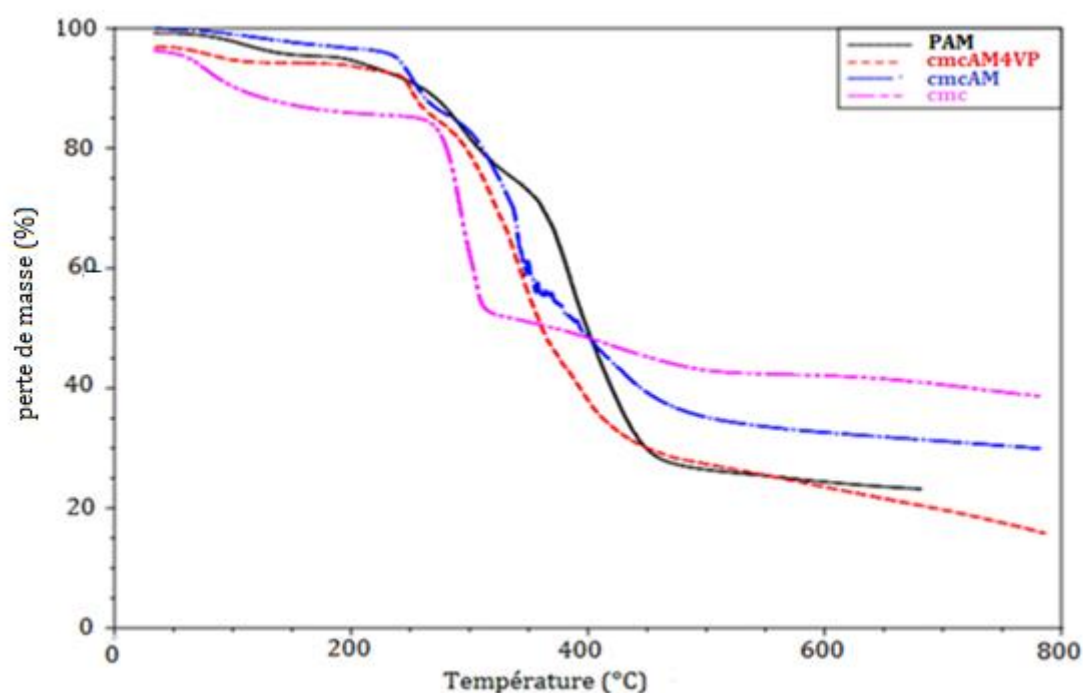


Figure III.1: Thermogrammes ATG des copolymères synthétisés

La figure III.1 montre les Thermogrammes ATG des copolymères synthétisés.

Dans le cas de cmc, on observe deux pertes de masse :

- La première entre 50 et 200°C : due à l'évaporation de l'eau.
- La seconde 200 à 400 °C : due à la perte de CO₂ du polysaccharide et la décarboxylation des groupes COO⁻.

Pour le PAM, on a une perte de poids initiale est suivie d'une perte continue avec l'augmentation de la température T. La dégradation après celle-ci est due à la perte du groupeNH₂ sous forme d'ammoniac (NH₃).

Cependant, la dégradation du polymère cmc-AM se fait en trois étapes :

- La première perte de masse de 50 à 200 °C, due à la présence d'une petite quantité d'humidité dans le copolymère.
- La deuxième décomposition de 200 à 350 °C concerne la dégradation de cmc et de PAM.
- La troisième dégradation de 350 à 800 °C est due à la décomposition du produit cyclisé [1].

Enfin, le copolymère cmc-AM-4VP où on a quatre zones distinctes de perte de masse :

- La première perte entre 50 et 150 °C est due à l'évaporation de l'eau contenant dans le copolymère.
- La deuxième perte de poids de 200 à 350 °C correspond à la dégradation des groupements amides du PAM.
- La troisième de 270 à 500°C est attribuée à la présence de la 4VP.
- La dernière perte de 500 à 800 °C est attribuée à la déshydroxylation des groupements de la cmc.

A partir ces courbes d'ATG, il est évident que le copolymère cmc-AM-4VP est thermiquement plus stable par rapport à la cmc, au PAM et à cmc-AM. Alors, nous avons conclu que le greffage des chaînes sur le squelette polysaccharidique améliore leurs stabilités thermiques

II.2.Spectroscopie infrarouge (FTIR)

➤ La carboxyméthylcellulose (cmc)

La figure III.2 montre le spectre infrarouge (FTIR) de la cmc. On observe à partir de ce dernier :

- une large bande d'absorption à 3440cm^{-1} , due à la vibration d'étirement du groupe OH.
- La bande à 2920cm^{-1} est en raison de la fréquence d'étirement des liaisons C-H.
- La présence d'une forte bande à 1601cm^{-1} confirme la présence du groupe COO^- .
- Les bandes d'absorptions autour de 1329 et 1424cm^{-1} sont affectées respectivement aux vibrations de flexion $-\text{OH}$ et aux ciseaux $-\text{CH}_2$.
- La bande à 1062cm^{-1} est due à l'étirement $(-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-)$.

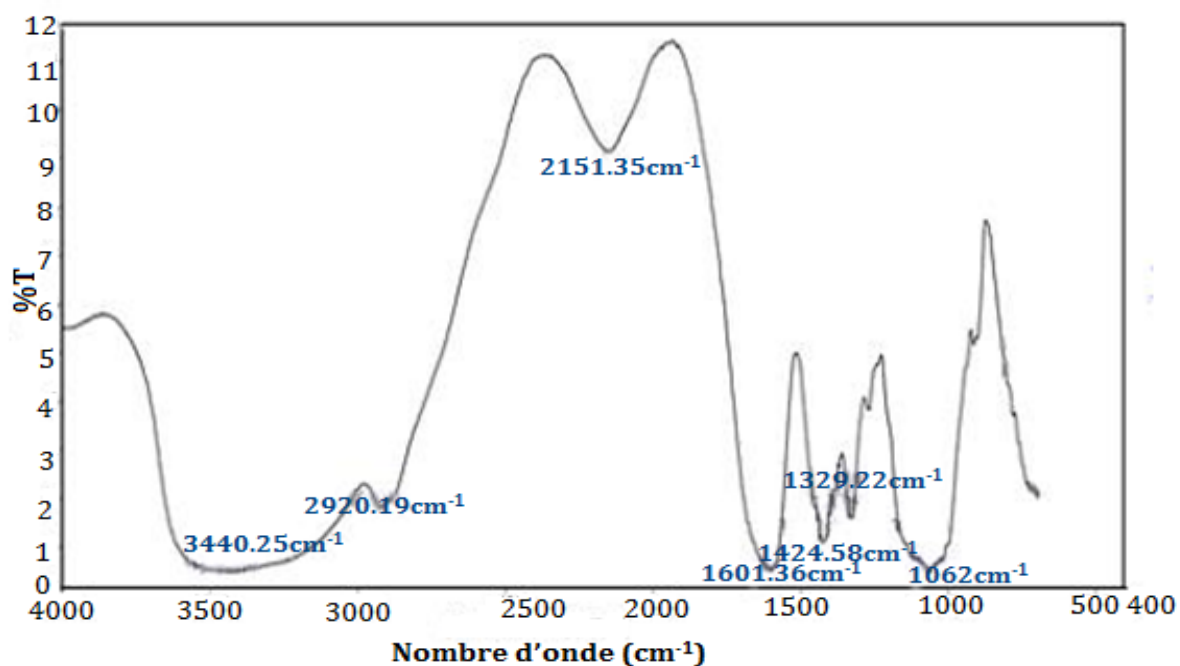


Figure III.2: Spectre Infra-Rouge de cmc

➤ **Le copolymère cmc-AM**

La figure III.3 montre le spectre infrarouge (FTIR) du copolymère cmc-AM. Ainsi, nous observons:

- Une large bande à 3407 cm^{-1} , due au chevauchement de la bande d'étirement -NH de AM et de la bande d'étirement -OH de cmc.
- Une bande d'absorption à 1664 cm^{-1} est due à la bande amide-I du groupe amide du polyacrylamide.
- La bande à 1415 cm^{-1} de la carboxyméthylcellulose et amide-II bande de PAM se chevauchent et conduit à une bande à 1453 cm^{-1} .
- Les bandes autour de 2930 et 1394 cm^{-1} sont respectivement pour les vibrations d'étirement C-H et C-N.

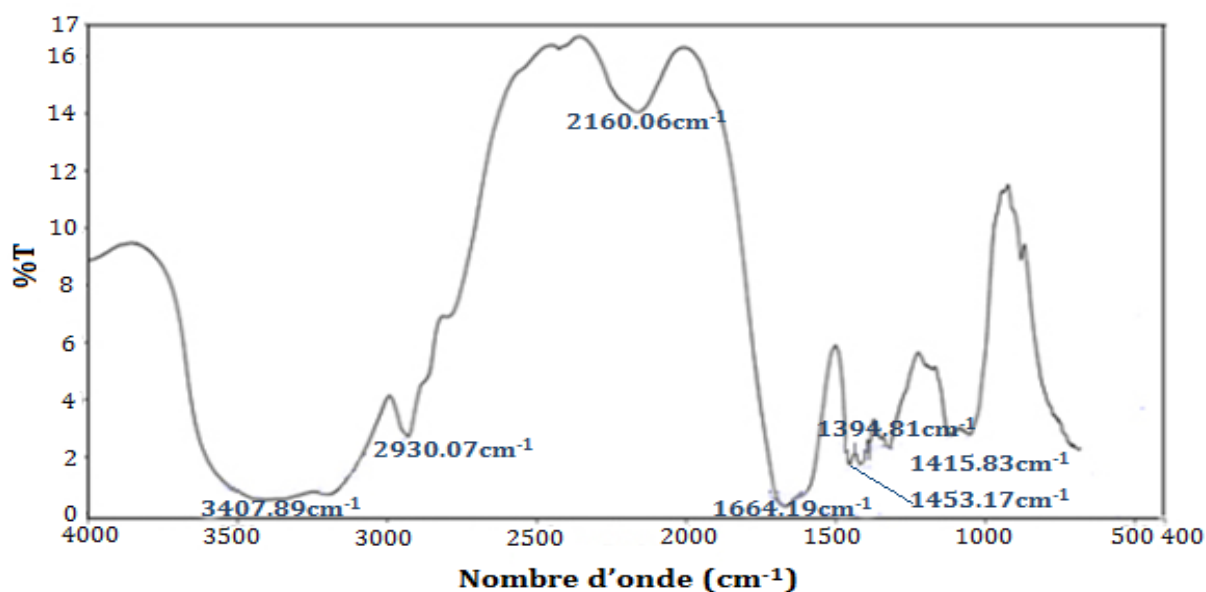


Figure III.3: Spectre Infra-Rouge de cmc-AM

➤ **Le copolymère cmc-AM-4VP**

La figure III.4 représente le spectre FTIR du copolymère cmc-AM-4VP, nous observons dans ce spectre l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques (ce qui confirme l'existence du noyau aromatique de 4VP) :

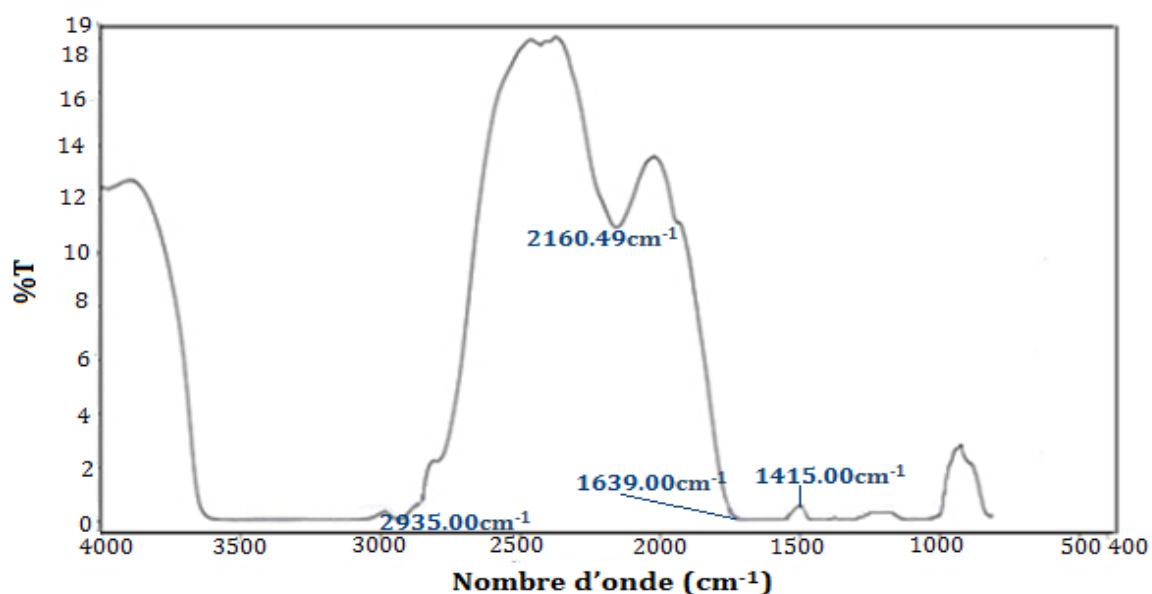


Figure III.4: Spectre Infra-Rouge de cmc-AM-4VP

- une bande d'absorption à 2935cm^{-1} , due à l'élongation des C-H aromatique.
- La bande à 1640cm^{-1} , est en raison de la fréquence d'élongation des liaisons C=N.
- La présence d'une bande à 1415cm^{-1} due à l'élongation des C=C aromatique.

Tableau III.2: Bandes de vibration de la carboxyméthylcellulose (CMC) et des copolymères modifiés (CMC-AM et CMC-AM-4VP) [2]

| nombre d'onde σ (cm^{-1}) | | | Attribution | Nature |
|---|--------|------------|-----------------------|------------------------------|
| CMC | CMC-AM | CMC-AM-4VP | | |
| 3440 | | | O-H (CMC) | Élongation |
| | 3407 | 3600-3000 | O-H (CMC) N-H (AM) | Élongation |
| | | 2935 | C-H | élongation des unités 4VP |
| 2920 | 2930 | | C-H | Élongation |
| | 1664 | | Amide I (C=O) | Élongation |
| | | 1640 | C=N | Élongation |
| 1601 | | | COO ⁻ | Élongation |
| | 1453 | | CH ₂ | Élongation |
| 1424 | | | CH ₂ | Élongation |
| | | 1415 | C=C | Élongation |
| | 1394 | | C-N | flexion |
| 1329 | | | O-H | flexion |
| | 1120 | | CH-O-CH ₂ | |

II.3. Diffraction des rayons X (DRX)

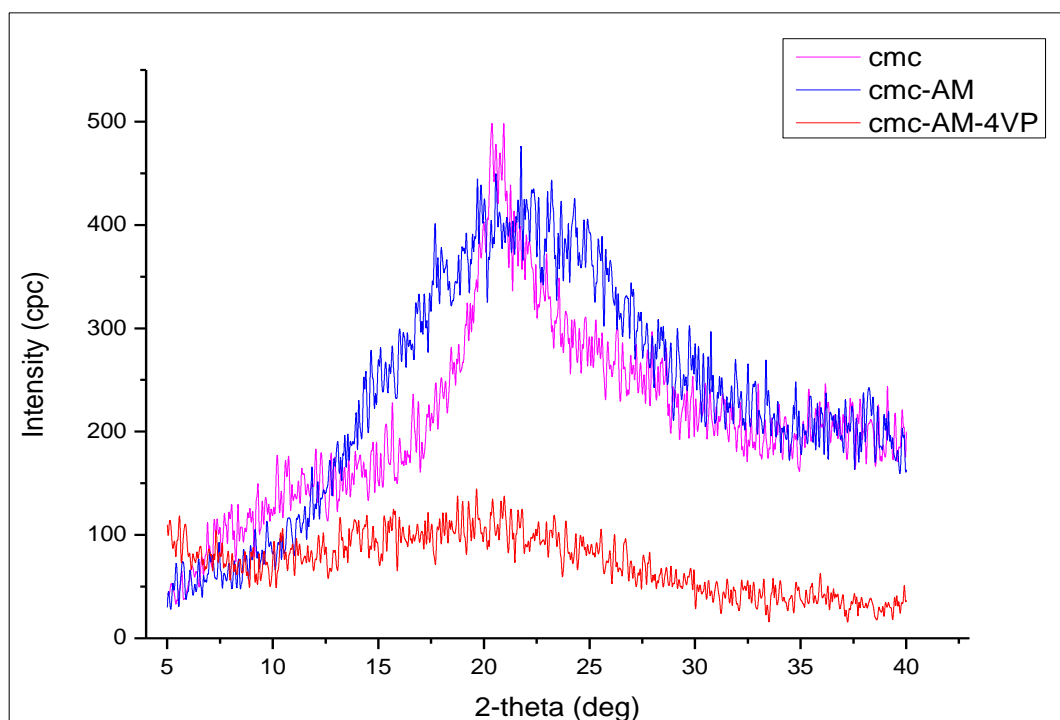


Figure III.5 : Diffractogramme de diffraction des rayons X de cmc, de cmc-AM et de cmc-AM-4VP

L'analyse DRX a été réalisée pour étudier la modification de la carboxyméthylcellulose en greffant des chaînes AM et / ou 4-VP sur leur squelette polysaccharidique. Comme on peut le voir sur la figure III.5, la carboxyméthylcellulose « cmc » présente une très petite cristallinité [3]. Cependant, l'intensité relative du grand pic entre 15 ° et 30 ° des polymères « cmc », « cmc-AM » a été réduite par l'addition de 4VP. La largeur du pic indique la nature amorphe accrue de ces copolymères.

Références

- [1] MohyEldin MS, Omer AM, Soliman EA, Hassan EA (2013). Desalination and Water Treatment J 51 :3196-3206.
- [2] Godiya CB, Cheng X, Li D, Chen Z, Lu X (2019). Hazardous Materials J 364 :28-38.
- [3] Tripathy T(2007). International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterial J 56 :461-482.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Mode opératoire

I.1. Préparation de la solution du copolymère

Pour obtenir une solution mère du copolymère de concentration (20g/L), une quantité de 20 g de ce polymère est introduite dans une fiole de 1000 mL. Compléter avec l'eau distillée et agiter à l'aide d'un barreau magnétique pendant 48h.

Les concentrations filles ont été préparées par dilution de la solution mère. Dans le cas des faibles concentrations il faut préparer d'autres solutions mères de faible concentration pour minimiser les incertitudes.

I.2. Préparation de la solution de SDS

Dans une fiole de 100 mL, on dissout 6g du SDS dans de l'eau distillée sous agitation pour obtenir une solution aqueuse de surfactant de 6% (une solution homogène à vue l'œil). Les autres concentrations ont été préparées par dilutions désirées, ces solutions doivent être filtrées avant chaque utilisation à l'aide d'un papier filtre.

I.3. Préparation des solutions salées

On prépare la solution salée mère de concentration 4 M pour minimiser le volume de sel ajouté et par suite l'incertitude sur le volume. Pour cela une masse de 11,6g de chlorure de sodium est introduite dans une fiole de 50 mL d'eau distillée, une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique a été appliqué pendant 30 minutes.

II. Etude du comportement du SDS

II.1. Etude conductimétrique

La figure IV.1 décrit la variation de la conductivité de SDS en absence et en présence du sel (NaCl0,1M) en fonction de sa concentration à T=25°C.

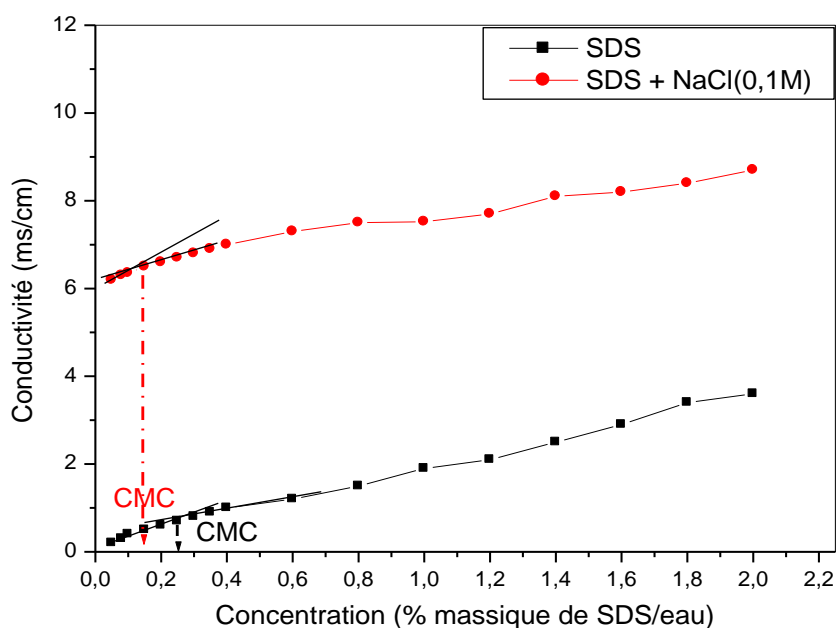


Figure IV.1: Variation de la conductivité de SDS en fonction de sa concentration
à T=25°C

En absence du sel

On remarque que la conductivité des solutions de tensioactif varie linéairement dans tout le domaine de concentration mais avec deux pentes différentes, l'une pour une concentration $C < 0,25\%$ et l'autre pour $C > 0,25\%$.

Généralement cette concentration est supposée être la concentration micellaire critique notée CMC. Donc la valeur $CMC = 0,25\%$ représente la concentration micellaire critique de SDS en absence du sel.

On constate aussi que la pente $C < CMC$ est supérieure à celle pour $C > CMC$, ceci peut être expliqué par le phénomène de condensation des contre ions sur les micelles formées ce qui provoque une diminution du nombre de porteur de charges cela implique un abaissement de la conductivité par rapport au premier domaine ($C < CMC$).

- **En présence du sel NaCl (0,1M)**

En présence du sel monovalent NaCl (0,1M), la rupture de pente se produit pour une concentration en SDS égale à 0,17%. Cette rupture représente la valeur de la CMC du tensioactif SDS en présence du sel NaCl (0,1M). Elle est en accord avec la littérature [1]. Cette valeur de la CMC est inférieure à celle en absence du sel. Le sel favorise la micellisation.

II.2. Etude viscosimétrique

La figure IV.2 montre la variation de la viscosité dynamique du SDS en fonction de sa concentration à température constante ($T=25^{\circ}\text{C}$) en absence et en présence du sel NaCl (0,1M).

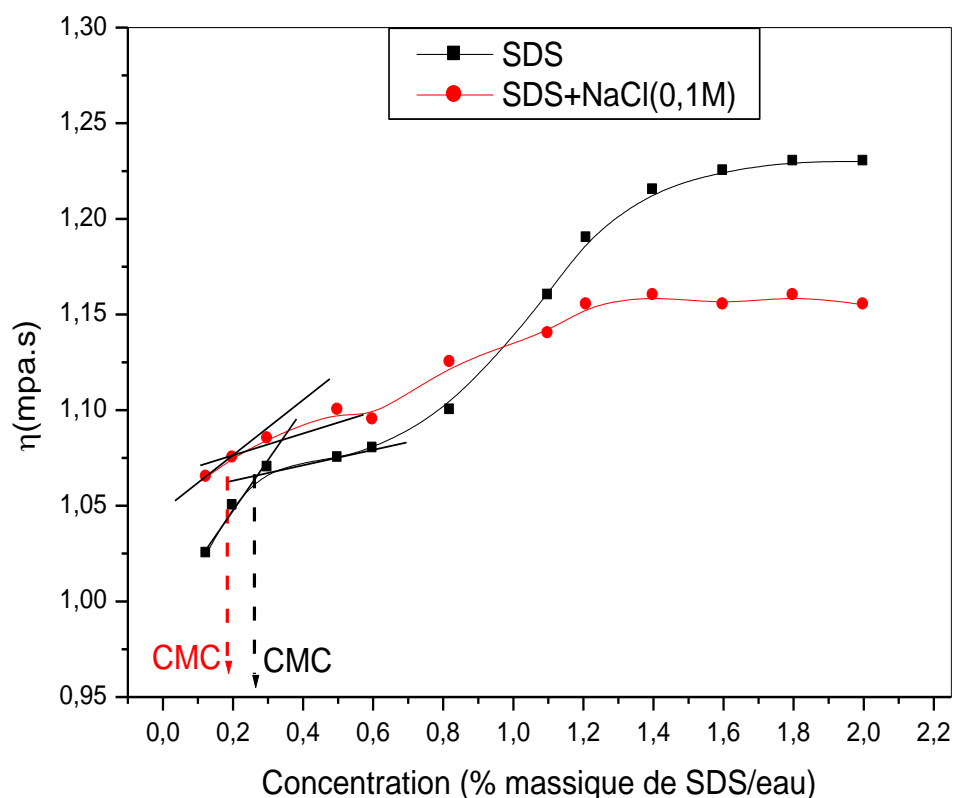


Figure IV.2 : Variation de la viscosité dynamique du SDS en fonction de sa concentration à $T= 25^{\circ}\text{C}$

- **En absence de sel**

La courbe présente deux ruptures de pentes. La première rupture pour une valeur de concentration en SDS égale à 0,25% qui est la CMC et la seconde pour une concentration de l'ordre de 0,7 % qui correspond à l'allongement des micelles (changement de forme).

- **En présence du sel NaCl (0,1M)**

Dans ce cas la première rupture de pente est pour une concentration en tensioactif égale à 0,17%, cela implique que le sel favorise la micellisation car il a pour effet de diminuer les répulsions entre les charges négatives du SDS. L'allongement de micelles se situe à 0,5% et 0,6% en SDS pour le sel NaCl (0,1M).

III. Etude du comportement du copolymère (cmc- AM- 4VP)

III.1. Etude conductimétrique

La figure IV.3 décrit la variation de conductivité du copolymère cmc-AM-4VP en fonction de sa concentration à T = 25°C en absence du sel.

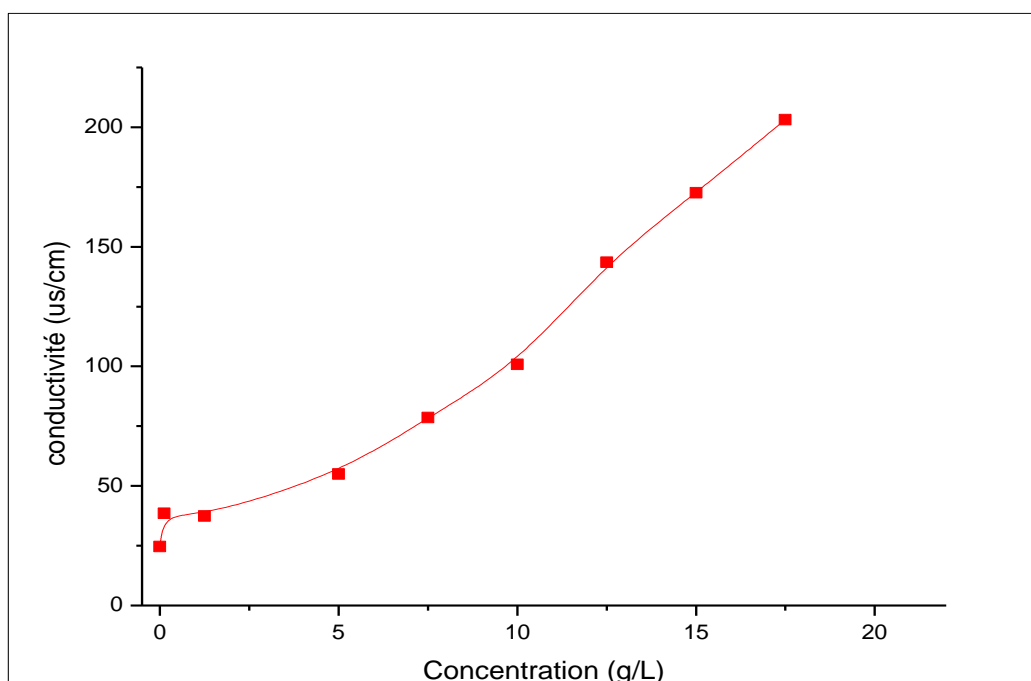


Figure IV.3 : Variation de la conductivité du copolymère cmc-AM-4VP en fonction de sa concentration à T = 25°C

La courbe montre que plus la concentration en copolymère augmente plus sa conductivité augmente et cela peut-être expliquer par l'augmentation de nombre de charge en solution.

III.2. Etude viscosimétrique

La figure IV.4 montre la variation de la viscosité réduite du copolymère cmc-AM-4VP en fonction de sa concentration en absence du sel et à une température fixe ($T = 25^{\circ}\text{C}$).

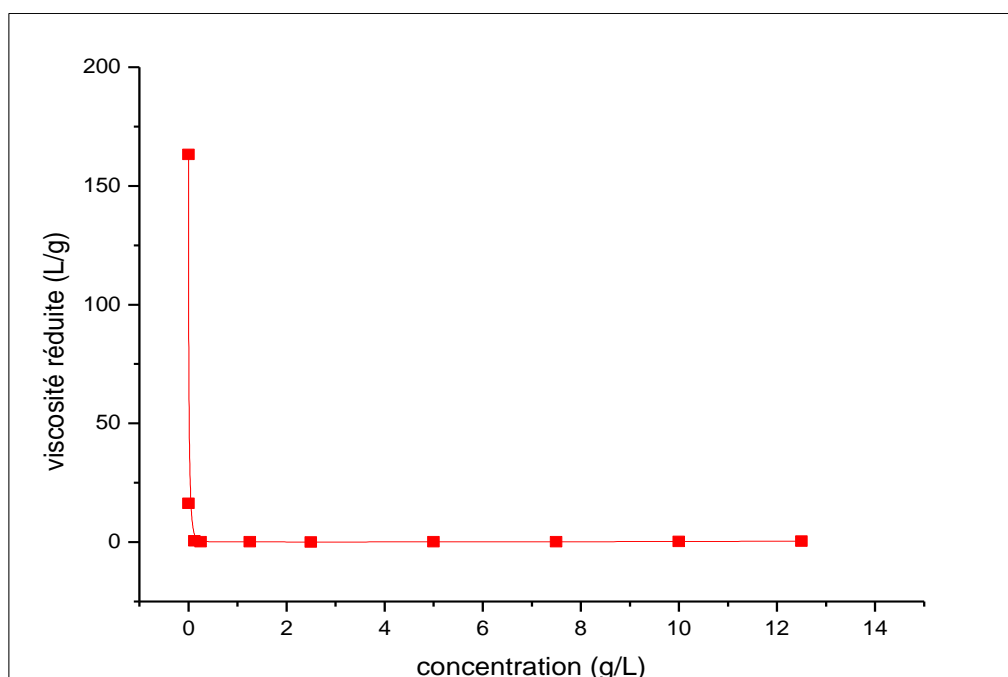


Figure IV.4 : Variation de la viscosité réduite du copolymère cmc-AM-4VP en fonction de sa concentration à $T = 25^{\circ}\text{C}$

La courbe présente une chute au début jusqu'à ce qu'elle atteigne un minimum pour une concentration en copolymère de l'ordre de 0,25 g/L. C.-à-d. pour des concentrations inférieures à 0,25 g/L la viscosité réduite augmente brusquement avec la diminution de la concentration en copolymère. On peut dire que notre copolymère a un effet de polyélectrolyte (c'est un copolymère chargé) [2, 3]. Ce résultat est en bon accord avec l'étude conductimétrique précédente.

Cette diminution de la viscosité réduite avec l'augmentation de concentration du copolymère est due à la diminution des interactions électrostatiques (répulsions) des

charges portées par la même chaîne macromoléculaire ce qui provoque la contraction des chaînes.

Pour les concentrations supérieures 0,25 g/L, on a toujours une diminution mais avec une faible vitesse contrairement au premier intervalle (diminution brutale). Cela peut être expliquée par le passage du régime dilué au semi-dilué. En effet, on peut supposer que $C = 0,25$ g/L représente la concentration de recouvrement (C^*). En comparaison avec le graphe de la figure IV.3 (conductimétrie), on constate que cette concentration ($C = 0,25$ g/L) correspond au point où il y'a une rupture de pente (diminution de pente) et par conséquent un changement de régime. Ce résultat confirme le résultat précédent de C^* .

Cependant, pour des concentrations supérieures à 7,5 g/L, on remarque que plus la concentration en copolymère augmente plus la viscosité réduite augmente légèrement. Cela est dû à l'enchevêtrement sans ordre des chaînes du polyélectrolyte (régime concentré).

III.3. Effet de la température

La figure IV.5 décrit l'effet de la température sur la viscosité réduite d'une solution aqueuse du copolymère cmc-AM-4VP de concentration 5g/L.

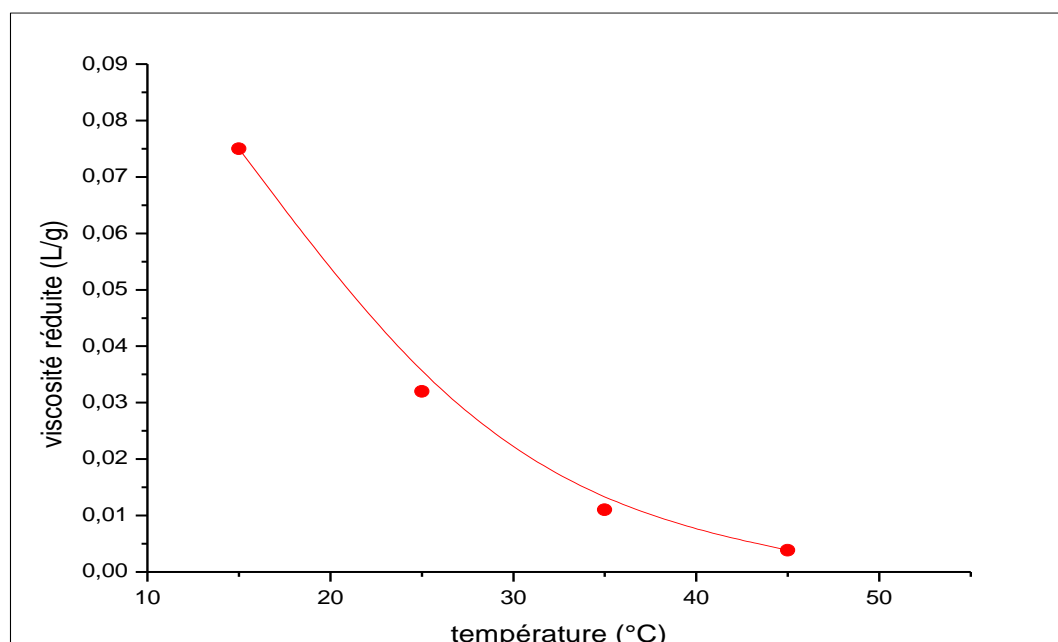


Figure IV.5: Variation de la viscosité réduite d'une solution du copolymère cmc-AM-4VP de concentration 5g/L en fonction de la température

Cette dernière montre que lorsque la température augmente la viscosité réduite diminue. Par conséquent, la température favorise la contraction des chaînes macromoléculaires dans ce régime (semi dilué).

Références

- [1] Prasad M, Palepu R, Moulik SP (2006). Collpolymer science J 284:871-878.
- [2] Mansri A. Tennouga L. Desbrières J (2008). Polymer Bulletin J 61:771-777.
- [3] Bouras B (2013). Thèse de Doctorat Université de Tlemcen, Algérie.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été divisé en deux parties, la première a été consacrée à la synthèse et la caractérisation du copolymère cmc-AM-4VP par différentes méthodes à savoir l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX).

A partir des courbes d'ATG, on a constaté que le greffage des chaînes sur le squelette polysaccharidique améliore leurs stabilités thermiques car le copolymère cmc-AM-4VP est thermiquement plus stable que la cmc le PAM et le cmc-AM. En effet, la spectroscopie infrarouge montre des pics caractéristiques de la cmc, de l'acrylamide et de 4-vinylpyridine ce qui prouve que cmc a été modifié. Par ailleurs, l'analyse DRX a montré que notre copolymère n'a pas de pic qui indique la cristallinité et par conséquent notre produit est amorphe.

La deuxième partie de notre travail consiste à étudier le comportement de notre copolymère et de tensioactif SDS par viscosimétrie et conductimétrie.

Les résultats obtenus par deux méthodes différentes (conductimétrie et viscosimétrie) montrent que la valeur de la concentration micellaire critique de SDS est égale à 0,25 % (CMC= 0,25%). Cette valeur est en bonne accord avec celle de la littérature. Elle est influencée par l'ajout d'un sel monovalent NaCl. En effet, le sel favorise la micellisation car il diminue la répulsion entre les charges du surfactant.

En addition, le copolymère cmc-AM-4VP montre un comportement de polyélectrolyte en solution aqueuse, plus la concentration en copolymère augmente plus sa conductivité augmente. Ce comportement a été aussi vérifié par viscosimétrie. Par contre, l'augmentation de la température diminue la viscosité réduite du copolymère cmc-AM-4VP dans le régime semi-dilué.

Ce travail prévoit plusieurs perspectives, mais malheureusement nous avons été satisfaits de ce minimum de résultats à cause de COVID 19.

ملخص

يتعلق هذا العمل بالدراسة الفيزيائية والكيميائية للتفاعلات بين البولوي الكتروليت والمواد الخافضة للتوتر السطحي. الكوبوليمر المختار هو cmc-AM-4VP والمادة الخافضة للتوتر السطحي هي SDS.

بعد البحث البيبليوغرافي على المواد الخافضة للتوتر السطحي، البولوي الكتروليت وتفاعلاتهما في نفس الوسط المائي، قمنا بتعديل cmc بواسطة مادة الأكريلاميد (AM) و 4-فينيل بيريدين (4VP). تمت دراسة الكوبوليمر cmc-AM-4VP بواسطة FTIR, ATG, و DRX فتبين لنا انه كوبوليمر غير متبلور ذو هيكل متفرع

تم تحديد قيمة CMC ل SDS في غياب وبوجود ملح NaCl (0,1M) عن طريق قياس اللزوجة وقياس الناقلية التي تتفق جيداً مع القيمة الموجودة في معظم البحوث. في الواقع، يعزز الملح عملية التلميع لأنه يقلل التنافر بين شحنات الفاعل بالسطح.

ومع ذلك، فقد كان من الممكن إثبات من خلال قياس اللزوجة وقياس الناقلية أن الكوبوليمر cmc-AM-4VP يتصرف كالبولي الكتروليت في محلول مائي. في النهاية، لم نتمكن من دراسة التفاعلات بين الكوبوليمر والفاعل السطحي بسبب COVID 19.

الكلمات المفتاحية: بولي إلكتروليت، cmc-AM-4VP، المواد الخافضة للتوتر السطحي، SDS، التفاعل

ABSTRACT

This work concerns the physicochemical study of the interactions between polyelectrolytes and surfactants. The copolymer chosen is cmc-AM-4VP and the surfactant is SDS.

After reviewing the literature on surfactants, polyelectrolytes and their interactions in the same aqueous medium, we have modified the cmc by acrylamide (AM) and 4-vinylpyridine (4VP). The obtained copolymer (cmc-AM-4VP) was characterized by: ATG, FTIR and DRX which showed us that our copolymer is amorphous and has a graft structure.

The value of the CMC of SDS in the absence and in the presence of the NaCl salt (0,1M) was determined by viscosimetry and conductimetry. It agrees well with that of literature. In fact, the salt promotes micellization because it decreases the repulsion between the charges of the surfactant.

However, it has been possible to demonstrate by viscosimetry and conductimetry that the cmc-AM-4VP copolymer has a polyelectrolyte behavior in aqueous solution. In the end, we could not study the interactions between the copolymer and the surfactant because of COVID19.

KEY WORDS: Polyelectrolyte, cmc-AM-4VP, surfactant, SDS, Interaction

RESUME

Ce travail porte sur l'étude physico-chimique des interactions entre les polyélectrolytes et les tensioactifs. Le copolymère choisi est le cmc-AM-4VP et le surfactant est le SDS.

Après une mise au point bibliographique sur les tensioactifs, les polyélectrolytes et leurs interactions dans un même milieu aqueux. Nous avons effectué une modification de la cmc par l'acrylamide (AM) et la 4-vinylpyridine (4VP). Le copolymère obtenu (cmc-AM-4VP) a été caractérisé par : ATG, FTIR et DRX ce qui nous a montré que notre copolymère est amorphe et a une structure greffée.

La valeur de la CMC de SDS en absence et en présence du sel NaCl (0,1M) a été déterminée par viscosimétrie et conductimétrie. Elle est en bon accord avec celle de la littérature. En effet, le sel favorise la micellisation car il diminue la répulsion entre les charges du surfactant.

Cependant, on a pu démontrer par viscosimétrie et par conductimétrie que le copolymère cmc-AM-4VP a un comportement de polyélectrolyte en solution aqueuse. En fin, on n'a pas pu étudier les interactions entre le copolymère et le tensioactif à cause de COVID19.

MOTS CLES : Polyélectrolyte, cmc-AM-4VP, tensioactif, SDS, Interaction